

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ELABORATION DE COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE ET
À RENFORTS BIOSOURCÉS

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES
MATÉRIAUX (FORMATION BIDIPLÔMANTE) (1988)

PAR
THOMAS LAPORTE

NOVEMBRE 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
(FORMATION BIDIPLÔMANTE) (1988)

Direction de recherche :

Prof. François Brouillette

Université du Québec à Trois-Rivières

Prénom et nom

Directeur de recherche

Dr Romain Lucas Roper

Université de Limoges

Prénom et nom

Codirecteur de recherche

Jury d'évaluation

Dr. Nicolas Villandier

Université de Limoges

Prénom et nom

Évaluateur externe

Pr. Miheala Cibian

Université du Québec à Trois-Rivières

Prénom et nom

Évaluatrice interne

Pr. François Brouillette

Université du Québec à Trois-Rivières

Prénom et nom

Directeur de recherche

AVANT-PROPOS

Ce mémoire s'est déroulé au Laboratoire de Modifications et d'Analyse des Surfaces au sein de l'Institut d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse de l'Université de Trois-Rivières, et au sein des locaux de l'Axe 4 « Céramiques sous contraintes environnementales » de l'Institut de recherche sur les céramiques de l'Université de Limoges (France). *Via* les connaissances et l'expérience engrangées par les chercheurs de ces deux laboratoires, cette formation bi-diplômante était une occasion en or pour développer mes connaissances en sciences des matériaux et en recherche. Soucieux des enjeux sociétaux liés à la préservation de l'environnement, le sujet étudié s'inscrit dans une démarche scientifique écoresponsable, tant par le choix des précurseurs que par la simplicité du procédé de mise en forme utilisé. En tant qu'étude préliminaire, ce mémoire permet notamment de poser les bases nécessaires à l'élaboration future de matériaux composites à matrice céramique à renforts biosourcés viables et efficaces.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes directeurs de recherche, le Dr. Romain Lucas-Roper, maître de conférences à l'Université de Limoges et le Pr. François Brouillette, professeur à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Leur appui a été essentiel pour participer à cette aventure. Que je sois sur les continents européen ou américain, leurs disponibilités, leurs confiances et leurs conseils ont été précieux.

Pour avoir accepté d'évaluer mon travail, je remercie la Pr. Miheala Cibian (Évaluatrice interne), le Dr. Nicolas Villandier (Évaluateur externe) et, à nouveau, le Pr. François Brouillette (Directeur de recherche).

Je souhaite remercier la Pr. Sylvie Foucaud, professeure à l'Université de Limoges, et le Pr. Jean-René Duclère, professeur et responsable du Master 2 CHP à l'Université de Limoges, pour m'avoir permis d'intégrer cette formation bi-diplômante et pour leur assistance durant ces deux ans. Mes remerciements vont également à Jocelyne de l'Université de Limoges, à Paméla de l'IRCER et à France de l'I2E3 pour leur aide administrative et pour avoir répondu à toutes mes interrogations.

Mes remerciements s'étendent aussi à M. Philippe Thomas, directeur de l'Institut de recherche sur les céramiques (IRCER), ainsi qu'à M. Simon Barnabé et M. Éric Loranger, co-directeurs de l'Institut d'innovations en écomatériaux, écoproduits et écoénergies à base de biomasse (I2E3), pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le personnel de l'IRCER (Séverine, Paul, Thomas, Etienne et Richard), celui de l'I2E3 (Kéziah, Daniel, Isabelle et Céline) et Raphaël de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) pour leurs expertises partagées et leurs disponibilités pour les différentes techniques d'analyse.

La recherche est un travail collectif, je suis reconnaissant pour l'entraide et l'atmosphère amicale au sein de mes équipes de recherche à Limoges et à Trois-Rivières (notamment à Hamid et Lahbib pour m'avoir initié à la chimie expérimentale du papier). Un remerciement particulier à mes amis, surtout ceux rencontrés au Canada et ceux de ma

promotion du M2 CHP en France, pour leur soutien et les moments partagés. Je remercie spécifiquement Manon et PL d'avoir partagé avec moi des moments sur les deux continents et de m'avoir accompagné tout au long de cette aventure, tant sur le plan professionnel que personnel. Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien inconditionnel. Je tiens à mentionner mon frère (le maestro de la syntaxe), ma sœur et ma mère (l'œil de faucon, repérant la moindre faute d'orthographe) pour leur relecture et contribution à ce mémoire.

RÉSUMÉ

Ce mémoire se concentre sur les matériaux composites à matrice céramique (CMC), reconnus pour leur potentiel dans des conditions extrêmes. Les fibres de carbone, largement utilisées dans la fabrication de CMC mais issues de la pétrochimie, ne s'inscrivent pas dans une démarche écoresponsable. Les fibres naturelles apparaissent comme une alternative pour associer performances et conscience écologique.

Néanmoins, les familles des céramiques et des fibres naturelles ne sont pas compatibles en termes de résistance à la dégradation thermique. Les céramiques nécessitent en effet de longs traitements thermiques à haute température pour se cristalliser, tandis que les fibres naturelles se dégradent irréversiblement à basse température. Leur combinaison est donc historiquement utilisée pour élaborer des céramiques poreuses. Afin d'outrepasser cette problématique, la création d'interfaces fibres/matrice communes est envisagée par fonctionnalisation de la surface des fibres naturelles.

Ce mémoire aborde donc la caractérisation préliminaire de CMC de type C/SiO₂, fabriqués à partir de fibres kraft de résineux phosphorylées et de polysiloxane, synthétisé à partir du tétraéthylorthosilicate (TEOS) *via* un procédé sol-gel. L'analyse se focalise sur la chimie des précurseurs polymériques céramiques et leurs propriétés rhéologiques, ainsi que sur l'impact de la chimie de surface des fibres sur l'adhérence entre renfort et matrice. Deux types de fibres kraft phosphorylées sont étudiés, démontrant des différences de comportement en fonction des contre-ions utilisés. L'évaluation de leurs propriétés et de celles des feuilles qui en découlent est aussi réalisée.

Après l'imprégnation des feuilles de fibres avec le précurseur céramique et un traitement thermique, les CMC résultants sont caractérisés. L'étude se penche sur l'interface fibres/matrice, dépendamment du type de fibres employé. Les interactions intermoléculaires, les phases chimiques et la morphologie de surface des fibres apparaissent comme des paramètres influençant la qualité de cette interface. La nature des contre-ions présents sur les fibres phosphorylées influence la cristallinité des CMC obtenus, permettant ainsi de moduler le procédé l'élaboration et les propriétés des composites résultants.

Mots-clés : Composites à matrice céramique, Fibres lignocellulosiques, Cellulose, Fonctionnalisation, Phosphorylation, Tétraéthylorthosilicate, Réaction Sol-gel, Interface fibres/matrice

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	VI
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XII
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	XIII
LISTE DES SYMBOLES	XV
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
REVUE DE LITTÉRATURE	4
1.1 Valorisation de la biomasse : des fibres naturelles issues des arbres	4
1.1.1 Fibres lignocellulosiques et pâte à papier	5
1.1.2 De la cellulose « améliorée », un nouveau tremplin pour les fibres naturelles	11
1.1.3 Ouverture vers de nouveaux marchés pour les fibres naturelles	15
1.2 Bois et céramiques : une compatibilité possible ?.....	16
1.2.1 Deux familles de matériaux bien distinctes	16
1.2.2 L'élaboration de céramiques poreuses à partir de biomasse : méthode sacrificielle et de réplication	17
1.2.3 Des céramiques à morphologie variable : exemple d'un système SiC/papier kraft fonctionnalisé	18
1.3 Vers des matériaux CMC renforcés par des fibres naturelles.....	21
1.3.1 Définitions et généralités sur les CMC	21
1.3.2 Mise en forme des CMC	24
1.3.3 La gestion de l'interface fibre/matrice dans les CMC	31
1.4 Objectif de ce mémoire.....	35
CHAPITRE II	
MATÉRIELS ET MÉTHODES	37

2.1	Des feuilles et fibres phosphorylées	38
2.1.1	Réaction et conditions de phosphorylation	38
2.1.2	Préparation des différents types de KFP	39
2.1.3	Mise en forme des feuilles de fibres phosphorylées non orientées.....	40
2.2	Imprégnation des feuilles par la matrice céramique	41
2.2.1	Élaboration du précurseur céramique	41
2.2.2	Méthode d'imprégnation et mise en forme.....	42
2.2.3	Formation du matériau composite	43
2.3	Caractérisations des divers échantillons	44
CHAPITRE III		
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX		49
3.1	Un renfort biosourcé : des feuilles de fibres kraft phosphorylées	49
3.1.1	Greffage de groupements phosphates sur les fibres.....	49
3.1.2	Comportement thermique des fibres phosphorylées.....	54
3.1.3	Différents types de fibres phosphorylées.....	57
3.1.4	Des fibres plus chargées, mais de même morphologie.....	62
3.1.5	Mise en forme des fibres en feuilles	64
3.2	Vers l'élaboration des CMC	65
3.2.1	Du polysiloxane à SiO ₂ : caractérisation de la matrice seule	65
3.2.2	Imprégnation des feuilles kraft par le polysiloxane.....	70
3.2.3	Conversion des feuilles imprégnées en CMC.....	71
3.3	Des CMC à renforts biosourcés.....	72
3.3.1	Bilan massique et dimensionnel des CMC élaborés.....	72
3.3.2	Caractérisations chimiques et structurales des CMC.....	74
3.3.3	Une interface fibres/matrice variable.....	76
CONCLUSION GÉNÉRALE		83
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		87
ANNEXE A		99
ANNEXE B		101
ANNEXE C		102
ANNEXE D		104

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Nombre d'articles parus par année avec « <i>natural fiber</i> » (Scopus, consulté le 13/08/2023).....	4
1.2	Un arbre résineux, A- Coupe de l'arbre et B- Structure microscopique d'un résineux.....	6
1.3	Représentation schématique de la paroi d'une fibre lignocellulosique.	7
1.4	Structure d'une chaîne de cellulose.....	8
1.5	Schéma de principe global du procédé kraft	11
1.6	Modification chimique de la cellulose	12
1.7	La réaction de phosphorylation avec l'acide phosphorique	14
1.8	Nombre d'articles parus par année avec « <i>natural fiber ceramics</i> » (Scopus, consulté le 13/08/2023)	16
1.9	Méthode sacrificielle et de réplique pour l'élaboration de céramiques poreuses.....	18
1.10	Schéma synthétique de la procédure de préparation de C ou SiC poreux	19
1.11	Imageries MEB des échantillons avant traitement thermique.....	20
1.12	Imageries MEB des échantillons après traitement thermique	20
1.13	Schéma récapitulatif des différentes étapes du procédé sol-gel	28
1.14	Structure chimique du TEOS.....	28
1.15	Mécanisme général de l'hydrolyse du TEOS (X=C ₂ H ₅ ou H).....	29
1.16	Mécanisme généraux de condensation des espèces hydrolysés, a) réaction d'alcoxolation et b) réaction d'oxolation (X=C ₂ H ₅ ou H).....	29
1.17	Diagramme ternaire TEOS-Eau-Éthanol.....	30

1.18	Étapes des mécanismes de renforcements par déviation, a) Matrice intacte, b) Propagation de la fissure momentanément arrêtée, c) Déviation de la fissure d) Rupture de la fibre à un point faible, e) Déchaussement de la fibre.....	32
1.19	Schéma du comportement type d'un CMC en traction 1D	34
1.20	Comportement à la déformation d'un CMC sous contrainte pour une interaction fibre/matrice : a) forte, b) faible, c) intermédiaire.....	35
2.1	Plan expérimental global	37
2.2	Réaction de phosphorylation, avec les conditions expérimentales utilisées	39
2.3	Élaboration des différents types de fibres phosphorylées	40
2.4	Cycle thermique suivi pour former les CMC	43
3.1	Spectres IRTF des KF et KFP.Hyb	50
3.2	Spectres RMN ¹³ C de KF (à gauche) et KFP.Hyb (à droite).....	51
3.3	Spectre RMN ³¹ P des KFP.Hyb.....	52
3.4	Image MEB en BSE (à gauche) et cartographie EDS des KFP.Hyb (à droite)	53
3.5	Spectres XPS des KFP.Hyb, avec celui du P 2s (à gauche) et celui du N 1s (à droite).....	54
3.6	Courbes ATG de KF et de KFP.Hyb.....	55
3.7	Images MEB, en SE, des KF_pyr (à gauche) et des KFP.Hyb_pyr (à droite)	57
3.8	Spectres IRTF de divers types de KFP	58
3.9	Spectres XPS des KFP.Na, avec celui du P 2s (à gauche) et celui du Na 1s (à droite)	59
3.10	Courbes ATG de KFP.Hyb et de KFP.Na.....	61
3.11	Images MEB en SE des KF (à gauche) et des KFP.Hyb (à droite).....	63
3.12	Diffractogrammes des KF, KFP.Hyb et KFP.Na	64
3.13	Représentation du module de stockage (G'), du module de perte (G'') et de la viscosité complexe ($ \eta^* $) à T= 60 °C sous air.....	68

3.14	Spectres IRTF du polysiloxane à T= 60 °C (entre 0 et 15 min).....	68
3.15	Spectres IRTF du polysiloxane à T= 60 °C (entre 5 et 10 min).....	69
3.16	Courbes ATG des échantillons imprégnés	72
3.17	Spectres IRTF de CMC_KF et de CMC_KFP.Hyb	74
3.18	Diffractogrammes des divers CMC.....	76
3.19	Images MEB d'un CMC_ KF (à gauche) et d'un autre à base de KFP.Hyb (à droite)	77
3.20	Spectre RMN 31P d'un CMC_ KFP.Hyb	79
3.21	Spectres XPS en O 1s du CMC_KFP.Hyb (à gauche) et du CMC_KFP.Na (à droite)	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Compositions de divers végétaux, en pourcentage massique (%m/m)	10
1.2	Données morphologiques des différents KPP après pyrolyse.....	21
1.3	Comparaison des différentes voies de mises en forme d'un CMC	25
2.1	Liste des réactifs utilisés.....	38
3.1	Positions et attributions de signaux des spectres RMN ¹³ C	51
3.2	Taux de phosphore obtenu par analyses élémentaires.....	53
3.3	Compositions atomiques des feuilles KF_pyr et KFP.Hyb_pyr en EDS.....	56
3.4	Compositions atomiques des divers types de KFP (EDS et XPS)	58
3.5	Caractéristiques morphologiques et le taux d'hydratation des KF et KFP.....	60
3.6	Angle de contact et énergies de surface des KF et KFP.....	62
3.7	Cristallinité des KF et KFP.....	63
3.8	Caractéristiques dimensionnelles des diverses feuilles	64
3.9	Comparatif de propriétés mécaniques des feuilles	65
3.10	Caractéristiques massiques des échantillons avant traitement thermique.....	71
3.11	Caractéristiques des CMC obtenus après traitement thermique.....	73
3.12	Compositions atomiques en EDS des CMC	75
3.13	Résultats XPS des CMC.....	81

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AFM	Microscope à force atomique
AHPCS	Allylhydridopolycarbosilane
ATG	Analyse thermogravimétrique
CMC	Matériau composite à matrice céramique
CMM	Matériau composite à matrice métallique
CMP	Matériau composite à matrice polymérique
CVI	« <i>Chemical vapor infiltration</i> », infiltration de gaz chimique
DP	Degré de polymérisation
DRX	Diffraction des rayons X
DS	Degré de substitution
EDS	Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie
FQA	Analyseur de qualité de fibres
I2E3	Institut d'innovations en écomatériaux, écoproduits et écoénergies à base de biomasse
IRCER	Institut de recherche sur les céramiques
IRH	Institut de recherche sur l'hydrogène
IRTF	Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier
KF	Fibres kraft
KF_pyr	Fibres kraft pyrolysées
KFP	Fibres kraft phosphorylées
KFP.H	Fibres kraft phosphorylées de type acide
KFP.Hyb	Fibres kraft phosphorylées de type hybride
KFP.Hyb_pyr	Fibres kraft phosphorylées de type hybride pyrolysées

KFP.Na	Fibres kraft phosphorylées de type sodium
KPP	« <i>Kraft pulp paper</i> », papier de pâte kraft
MEB	Microscope électronique à balayage
MEB-BSE	Microscope électronique à balayage avec des électrons rétrodiffusés
MEB-SE	Microscope électronique à balayage avec des électrons secondaires
PAIR	Programme d'aide à l'internationalisation de la recherche
PAN	Polyacrylonitrile
PIP	« <i>Polymer infiltration and pyrolysis</i> », infiltration de polymères et pyrolyse
RMI	« <i>Reactive melt infiltration</i> », infiltration de matière fondue réactive
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RTM	« <i>Resin transfert molding</i> », moulage par transfert de résine
TEA	« <i>Tensile energy absorption</i> », absorption de l'énergie de traction
TEOS	Tétraéthylorthosilicate
UAG	Unité anhydroglucose
UV	Ultra-violet
VAS	« <i>Vacuum Assisted Sintering</i> », frittage sous vide
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
XPS-HR	Spectrométrie photoélectronique X à haute résolution

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Unité	Description
$ \eta^* $	Pa.s	Viscosité complexe
Θ	°	Angle de contact
γ, γ^d et γ^p	N.m ⁻¹	Tensions superficielles (composantes dispersive et polaire)
G'	Pa	Module de stockage
G''	Pa	Module de perte
M	mol.L ⁻¹	Molarité
P et P _{atm}	Pa	Pression (et pression atmosphérique)
t	s	Temps
T	°C	Température
V	L	Volume

INTRODUCTION

Évalué à plusieurs dizaines de milliards de dollars, le marché des matériaux composites s'étend continuellement, avec une croissance annuelle moyenne prévue de plus de 4% sur la période 2017-2027.¹ Parmi ces matériaux, les composites à matrice céramique (CMC) se démarquent en tant que choix prometteur pour l'élaboration de matériaux de pointe, légers et performants thermomécaniquement. Leurs qualités ont incité les industries aéronautique, énergétique et du transport à les adopter de plus en plus, devenant ainsi les principaux acteurs du marché des CMC.² Les fibres de carbone, reconnues pour leur combinaison de légèreté, de performance et de rentabilité, sont massivement utilisées en tant que renforts dans les CMC. La quasi-totalité de ces fibres étant issues de la chimie du pétrole (notamment les fibres de polyacrylonitrile, nommées couramment ex-PAN),³ elles ne répondent pas aux exigences d'une approche écoresponsable. L'intégration de fibres biosourcées, telles que les fibres végétales, comme renforts pour les CMC ouvrirait la voie vers des matériaux composites à la fois performants et écologiquement responsables.

Parmi les fibres naturelles, celles dites lignocellulosiques présentent des avantages indéniables dans le monde des matériaux : origines biosourcées, disponibilités, faibles coûts, faibles densités, modules spécifiques et résistances spécifiques élevés.⁴ Les fibres lignocellulosiques issues du bois se distinguent de la plupart des fibres naturelles. Plus courtes que les fibres issues de plante, elles sont plébiscitées pour des applications spécialisées telles que le renforcement des matériaux composites.^{5,6} Leur production nécessite moins d'eau et moins de fertilisants que d'autres fibres végétales. Les fibres lignocellulosiques de bois sont en outre récoltables toute l'année et leur production s'appuie d'ailleurs sur une industrie de pâte à papier déjà très développée.⁷

La chimie du bois et celle des matériaux céramiques présentent néanmoins des problèmes de compatibilité. Ces deux familles de matériaux diffèrent nettement quant à leur résistance à la dégradation thermique. Les céramiques nécessitent traditionnellement de longs traitements thermiques pour se former (à plus de 1 500 °C pour certains carbures),

tandis que le bois est totalement dégradé à partir de 600 °C sous air.⁸ Cette différence permet toutefois de les utiliser conjointement pour l'élaboration de matériaux structuraux. Parmi eux, des céramiques à porosité contrôlée sont produites en utilisant des fibres végétales en tant que porogènes.⁹ Afin d'élaborer des CMC à renforts biosourcés, le cas inverse est souhaité : les fibres végétales doivent permettre la création de fibres de carbone dans la matrice céramique au cours du traitement thermique. Or l'utilisation de fibres de bois en tant que renfort de CMC est un sujet encore peu traité dans la littérature.^{10,11}

Dans ce contexte, une collaboration franco-canadienne est née entre deux laboratoires : l'Institut de recherche sur les céramiques (IRCER), affilié à l'Université de Limoges et l'Institut d'innovations en écomatériaux, écoproduits et écoénergies à base de biomasse (I2E3), rattaché à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Une partie de cette collaboration se matérialise par la mise en place d'une formation bi-diplômante et d'un projet commun : le programme d'aide à l'internationalisation de la recherche (PAIR). L'objectif principal est d'élaborer des CMC renforcés par des fibres de bois alliant légèreté et tenue thermomécanique. Afin de limiter la dégradation des renforts, une voie d'élaboration « basse température », la voie PDC (*Polymer Derived Ceramics*)¹² dont sont experts des chercheurs de l'IRCER, est mise en œuvre. Elle consiste à synthétiser une formulation polymère dite précéramique qui infiltre la préforme fibreuse (fibres préalablement assemblées) pour former, après traitement thermique, une céramique « renforcée ». Bien que la mise au point de CMC ne soit pas récente,¹³ les matrices produites à partir de polymères précéramiques n'ont fait l'objet que de peu d'études concernant la chimie des précurseurs et leurs propriétés rhéologiques. L'effet de leur chimie de surface sur l'accroche « fibres-matrice » n'est par ailleurs pas proposé. Moduler les paramètres, tels que la chimie de surface des fibres couplée à l'optimisation du comportement rhéologique du précurseur précéramique, offre la possibilité de fabriquer des CMC à propriétés contrôlées. Ainsi, les compétences des chercheurs de l'I2E3 dans l'extraction et la modification de surface des fibres naturelles, également nommée fonctionnalisation, sont mises à contribution. Ce projet s'inscrit dans une démarche scientifique écoresponsable, tant par le choix des précurseurs que par la simplicité du procédé de mise en forme utilisé.

Ce mémoire joue donc un rôle d'étude préliminaire sur un système inexploré : des fibres kraft de résineux phosphorylées associées à un polysiloxane, synthétisé à partir du tétraéthylorthosilicate (TEOS) *via* un procédé sol-gel, pour former un CMC de type C/SiO₂ par traitement thermique. Les fibres kraft de résineux sont préalablement phosphorylées à l'aide d'acide phosphorique selon la méthode d'Inagaki *et al.*¹⁴ Le Chapitre I permet de resituer les CMC à renforts biosourcés dans la littérature. Les divers méthodes et matériaux utilisés au cours de ce mémoire sont présentés en Chapitre II. Après caractérisation des divers composants et des CMC obtenus expérimentalement, une première investigation de l'interface fibres/matrice est finalement présentée en Chapitre III.

Tout au long de ce document, les génériques masculins sont utilisés, sans aucune discrimination et uniquement pour alléger le texte.

CHAPITRE I

REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre débute par une étude détaillée des fibres naturelles, couvrant leur origine, structures et diverses applications. Ensuite, la discussion s'oriente vers la compatibilité entre le bois et les céramiques, en passant en revue diverses méthodes d'élaboration de matériaux céramiques à morphologie variable. Enfin, cette partie compile diverses connaissances concernant les CMC, incluant leur définition, quelques procédés d'élaboration ainsi que les propriétés qui peuvent en résulter.

1.1 Valorisation de la biomasse : des fibres naturelles issues des arbres

Des recherches scientifiques sur les fibres naturelles sont menées depuis au moins un siècle.¹⁵ Le diagramme en Figure 1.1 récapitule le nombre d'articles publiés par année contenant les mots clés « *natural fiber* ». La majorité de ces articles ont été publiés au cours de la dernière décennie. La tendance actuelle est donc au développement des recherches sur ces systèmes. Cette tendance est cependant à relativiser par rapport à l'augmentation globale du nombre d'articles publiés par an en sciences des matériaux.

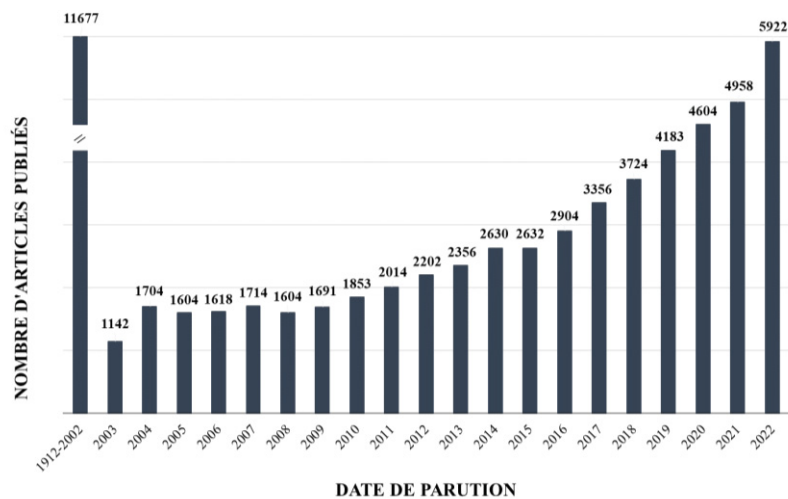


Figure 1.1 : Nombre d'articles parus par année avec « *natural fiber* » (Scopus, consulté le 13/08/2023)

Les fibres naturelles englobent un très large domaine de matériaux aux origines bien distinctes.¹⁶ Ce mémoire traite des fibres naturelles d'origine végétale, et plus particulièrement des fibres lignocellulosiques issues des arbres.

1.1.1 Fibres lignocellulosiques et pâte à papier

Les fibres lignocellulosiques issues des arbres, sont historiquement utilisées pour l'élaboration de carton et de papier journal et d'impression. Face à la concurrence du numérique, l'industrie papetière commence à se réorienter vers d'autres domaines d'application, avec des matériaux à plus forte valeur ajoutée (les médicaments à libération contrôlée et la nanocellulose par exemple). Il s'agit alors dans cette partie d'effectuer un bref retour sur les fibres lignocellulosiques, leurs caractéristiques et origine, en s'appuyant sur l'exemple du bois résineux, avant de s'intéresser aux avancées des recherches récentes sur ces systèmes biosourcés.

Le bois : source de fibres lignocellulosiques

Dans l'industrie papetière, les arbres, résineux ou feuillus, sont la principale source de fibres végétales. D'un point de vue global, un arbre peut être divisé en trois parties : les racines, le tronc et les feuilles. Chacune de ces parties remplit une fonction très précise, essentielle à la survie de la plante. Le tronc, support mécanique de l'arbre, contient donc les fibres végétales les plus longues et résistantes mécaniquement parlant.

En s'intéressant de plus près au tronc de l'arbre, il pourrait être décrit comme un système multicouche de tissus concentriques. La coupe d'arbre (Figure 1.2(A)), permet de discerner les différentes couches du tronc. Elles sont décrites de manière radiale, du centre vers l'extérieur du tronc. La moelle, formée de tissus tendres, est la zone de vestige de la formation initiale du jeune arbre. Une fois adulte, les cellules présentes dans cette zone sont mortes et l'ensemble forme alors un tissu mécaniquement peu résistant. Le bois de cœur, appelé duramen ou bois parfait, est aussi un tissu biologiquement inactif. Cependant, le bois de cœur assure la tenue mécanique de l'arbre. L'aubier sert, quant à lui, de réseau pour le transport de la sève brute vers les feuilles. Il peut être associé à « du bois de cœur vivant ». Ces trois constituants (moelle, duramen et aubier) forment le bois

de l'arbre, la partie centrale nommée xylème. Vient ensuite le cambium, un tissu de croissance produisant à la fois l'aubier vers l'intérieur et le liber vers l'extérieur de l'arbre. Le liber, nommé également phloème, assure l'acheminement de la sève élaborée obtenue après photosynthèse, depuis les feuilles en direction des autres parties de l'arbre. L'écorce fait enfin office de couche externe protectrice face à l'environnement et aux organismes extérieurs.

Différents types de cellules et d'arrangements cellulaires sont observés dans l'aubier d'un point de vue microscopique. En s'appuyant sur une structure de bois de résineux (Figure 1.2(B)),¹⁷ environ 90% du volume est occupé par des trachéides, cellules orientées dans l'axe longitudinal de l'arbre. Ces cellules assurent à la fois un soutien mécanique et le transport de la sève dans la plante. Leur longueur varie généralement entre 3 et 7 mm, avec des diamètres compris entre 15 et 80 μm .¹⁸

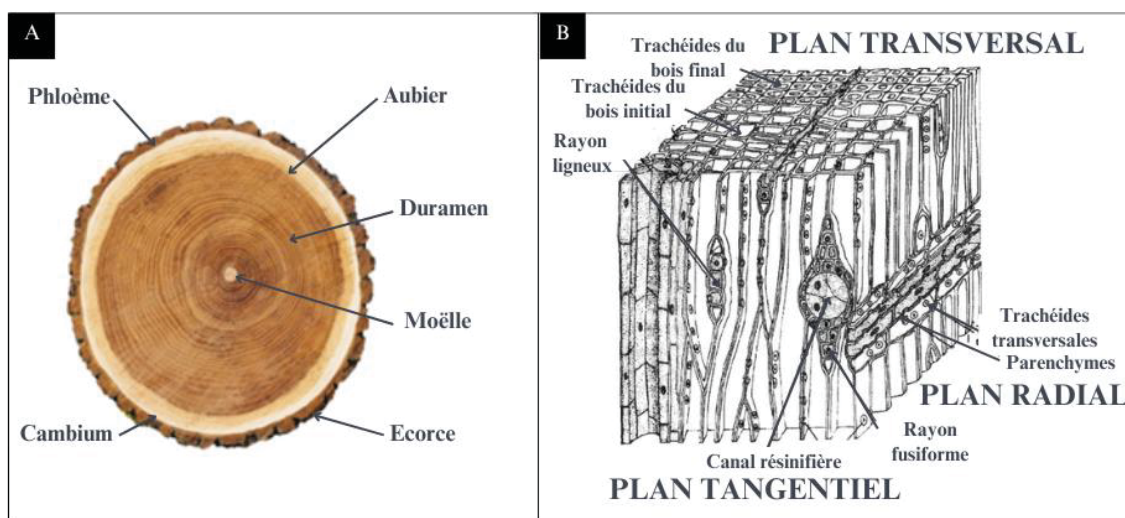


Figure 1.2 : Un arbre résineux,

A- Coupe de l'arbre et B- Structure microscopique d'un résineux

Les fibres lignocellulosiques peuvent être associées à des cellules de trachéides mortes. Elles sont donc principalement situées au sein du bois de cœur, zone de soutien mécanique pour l'arbre. Leurs propriétés en font des fibres naturelles de grands intérêts pour l'industrie papetière.

Dissection d'une fibre lignocellulosique : structure et composition

En se concentrant sur la structure d'une fibre lignocellulosique globale, la paroi d'une fibre est assimilable à un réseau composite pluristratifié.⁴ Les différents constituants nommés, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, sont présentés en aval.

Une fibre multicouche

Schématisée en Figure 1.3,¹⁹ la lamelle moyenne fait office de liant entre les différentes fibres lignocellulosiques. Cette couche, principalement constituée de lignine, assure la cohésion entre les différentes cellules et confère à la fibre ses propriétés de rigidité et d'imperméabilité. Les microfibrilles de cellulose, piégées dans une matrice polymérique de lignines et d'hémicelluloses, forment une fine couche de protection en surface des fibres, nommée paroi primaire. La paroi secondaire, constituée de trois couches (S1, S2 et S3), apporte à la fibre ses propriétés mécaniques. Au centre, le lumen forme une cavité initialement utilisée pour la circulation de la sève.

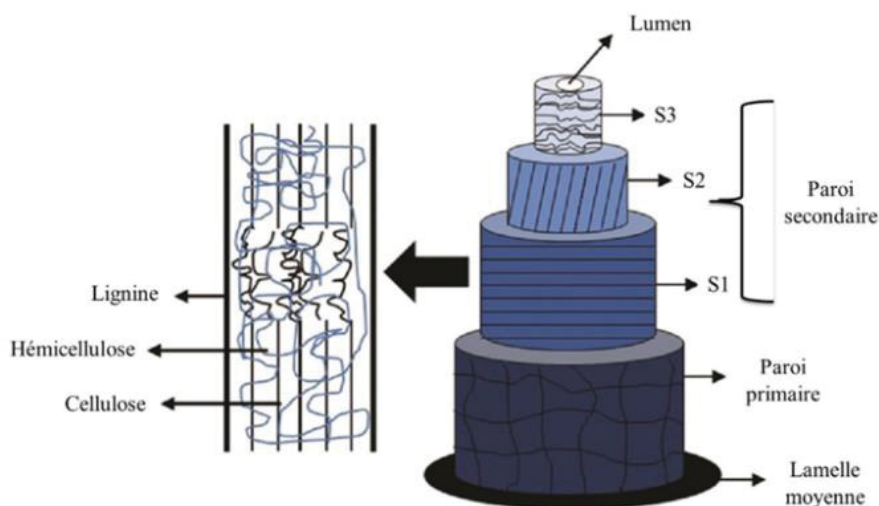


Figure 1.3 : Représentation schématique de la paroi d'une fibre lignocellulosique

Globalement, la brique élémentaire de ces fibres est la cellulose. Les autres constituants sont pour simplifier uniquement des liants ou additifs à une « structure cellulosique ».

La cellulose : constituant majeur de la matière végétale

Polymère le plus abondant sur Terre, la cellulose est un homopolymère linéaire composé uniquement de D-glucopyranoses reliés par des liaisons β -1,4. L'unité répétitive, nommée cellobiose, se compose de deux unités anhydroglucoses (UAG).¹⁷ La cellulose appartient donc à la famille des polysaccharides. Une représentation de la structure de ce polymère est exposée en Figure 1.4. Les deux extrémités de la cellulose sont différentes : l'une, nommée extrémité non réductrice, voit la fonction alcool anomérique de l'unité anhydroglucose libre ; l'autre, nommée extrémité réductrice, est sous forme aldéhyde. Du fait de ses nombreux sites hydroxydes, la cellulose est apte à former de nombreuses liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires. La cellulose forme ainsi une structure semi-cristalline avec les autres polymères. Les zones cristallines confèrent à la cellulose ses propriétés mécaniques. Les zones amorphes lient les différentes zones cristallisées et conduisent au gonflement de la cellulose en présence d'un solvant. En raison des nombreuses liaisons hydrogènes formées au sein de la cellulose, cette dernière est insoluble dans l'eau.

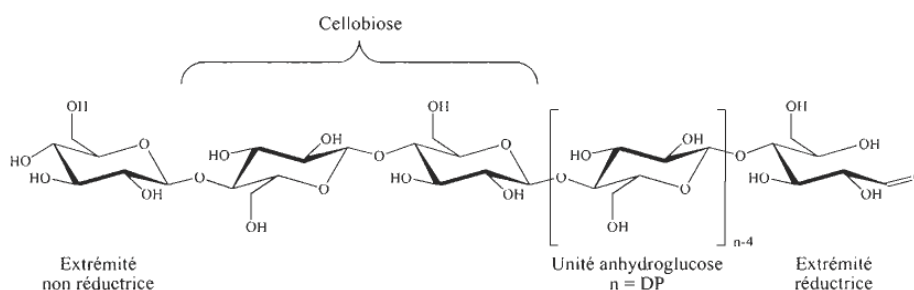


Figure 1.4 : Structure d'une chaîne de cellulose

La cellulose est également caractérisée par son degré de polymérisation (DP), représentant le nombre d'UAG composant la chaîne du polymère. Ce DP dépend de l'origine botanique de la cellulose étudiée et de la méthode d'extraction. Par exemple, un résineux comme l'épicéa possède un DP moyen de 8 000. En comparaison, des plantes, telles que le lin, le coton ou l'algue valonia, ont respectivement des DP moyens de 9 000, 20 000 et 26 000.¹⁷ Avec au moins une demi-douzaine de formes cristallines différentes, la cellulose possède un important polymorphisme.²⁰

Autres constituants

Parmi les autres constituants d'une fibre lignocellulosique, les hémicelluloses sont les plus proches chimiquement parlant de la cellulose. Ces hétéropolysaccharides ramifiés sont constitués d'enchaînement de différents hexoses, pentoses et d'acides uroniques. A l'inverse de la cellulose, le DP des hémicelluloses est assez faible, compris entre 50 et 200 unités dans le bois.^{21,22} De structure amorphe, les hémicelluloses possèdent de faibles propriétés mécaniques. Leur principal rôle au sein de la fibre est de lier entre eux les filaments de cellulose.

Deuxièmes éléments les plus abondants de la matière organique,²³ les lignines présentent une structure bien plus complexe que la cellulose ou les hémicelluloses. Leurs structures ne sont pas totalement élucidées à l'heure actuelle. Les lignines sont des composés amorphes et hydrophobes, constituées de la polymérisation de trois monomères phénoliques initiaux (l'alcool coniférylique, l'alcool *p*-coumarique et l'alcool sinapylique) par de nombreuses potentielles liaisons chimiques. Elles ont pour rôle d'assurer la cohésion et la protection des autres constituants, en tant que barrière chimique et matrice polymérique au sein de la fibre lignocellulosique. Peu valorisées actuellement, ces molécules ont pourtant un grand potentiel énergétique car elles représentent 40% des réserves d'énergies contenues dans le bois.²³

Enfin, les extractibles regroupent tous les autres constituants présents dans les fibres lignocellulosiques. Ils sont solubles dans les solvants organiques ou dans l'eau, à l'inverse de la cellulose et des lignines (ces dernières sont faiblement solubles). Plusieurs milliers de composés peuvent être placés dans cette famille, souvent de faibles masses moléculaires. Parmi eux, les pectines sont sans doute les plus connues. Elles assurent la cohésion entre les cellules, d'où le terme souvent utilisé de « ciment pectique ». Suivant les sources, le taux de chacun de ces constituants est variable. Plusieurs équipes de chercheurs ont déterminé la composition de différentes familles de végétaux. Quelques résultats, issus de l'article de Pereira *et al.* (2015),¹⁹ sont exposés en Tableau 1.1. Cette variation de compositions des fibres influencent directement leurs densités et leurs taux de cristallinité, et par conséquent leurs propriétés.

Tableau 1.1 : Compositions de divers végétaux, en pourcentage massique (%m/m)

Types de fibres		Cellulose, %m/m	Hémicellulose, %m/m	Lignine, %m/m	Extractibles, %m/m
Feuilles	Ananas	83	/	12	5
	Bananes	60-65	06-08	5-10	> 20
Bois	Résineux	30-60	20-30	21-37	< 8
	Feuillus	31-64	25-40	14-34	< 5
Plantes	Lin	71	18,6-20,6	2,2	< 10
	Bambou	33-45	30	20-25	< 5
	Chanvre	72	10	3	15

La cellulose, protégée par les autres constituants, est dans certains cas difficile à purifier. De nombreux procédés se sont penchés sur l'extraction de biomasse et la séparation des différents composants. Parmi eux, le procédé de mise en pâte kraft est le plus utilisé actuellement pour le bois.

Papier kraft : un procédé de mise en pâte

Le procédé kraft fait partie des procédés dits « chimiques » de mise en pâte de fibres lignocellulosiques. Son schéma de principe est présenté en Figure 1.5.²⁴ Il correspond à une cuisson alcaline du bois, en utilisant un mélange de soude (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S), appelé liqueur blanche. Le traitement chimique des copeaux se fait à 170-175 °C, durant 2 à 5 h suivant la matière première utilisée.²⁵ Après extraction, les fibres de cellulose sont séparées de la « liqueur noire », composée des extractibles, d'une grande partie de la lignine (3 à 6% de lignine résiduelle au sein des fibres, soit 90 à 95% de délignification du bois initial)²⁶ et des composés azotés et sulfurés utilisés pour l'extraction. La pâte kraft ainsi obtenue est ensuite « blanchie », afin d'éliminer la lignine résiduelle, à l'aide d'oxydants tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO, appelé aussi « eau de Javel ») ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Les fibres extraites par le procédé kraft sont donc généralement composées d'environ 75% de cellulose, 25% d'hémicellulose et moins de 1% de lignine et de composants extractibles résiduels. Le rendement massique du procédé est compris entre 45 et 55%. Bien qu'il soit assez faible par rapport à des procédés d'extractions dits « mécaniques » (rendements supérieurs à 90%), les fibres sont intactes et conservent leurs propriétés mécaniques initiales (contrairement aux procédés mécaniques). De plus, ce procédé est auto-suffisant

énergétiquement parlant : la liqueur noire extraite des copeaux de bois est réutilisée pour fournir l'énergie nécessaire à la cuisson du lot suivant de fibres à extraire.

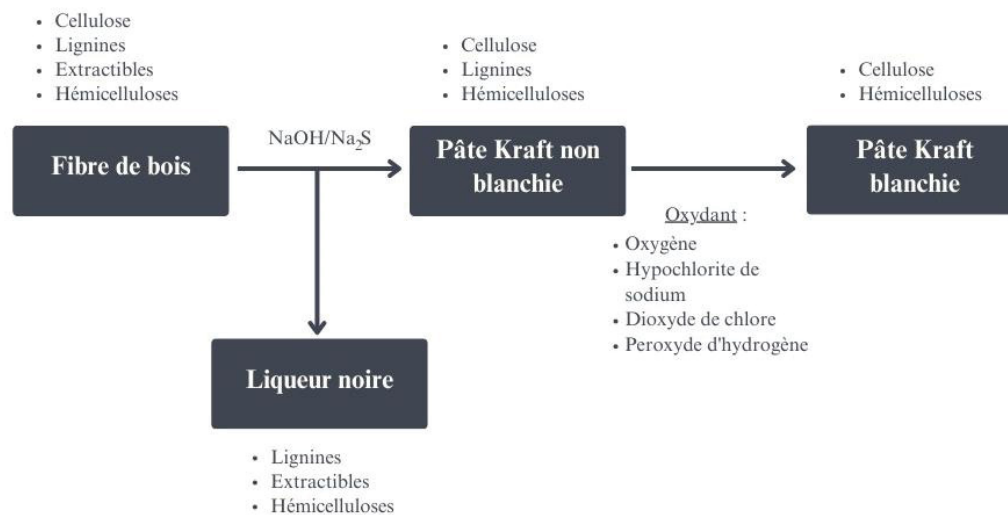


Figure 1.5 : Schéma de principe global du procédé kraft

Le papier obtenu par procédé kraft, dit aussi papier à force supérieure, est un papier à bonne tenue mécanique. Il est plutôt utilisé pour l'élaboration de carton et de papiers hygiéniques là où les pâtes à papier obtenues par un procédé mécanique permettent l'élaboration en général de papier journal. Les propriétés initiales de la cellulose, constituant majeur du papier kraft, limitent leur utilisation dans de nombreux domaines. En effet, les fibres de cellulose résistent mal aux hautes températures (supérieures à 200 °C)⁸ et leur caractère hydrophile freine leur utilisation dans l'élaboration de matériaux composites à matrice hydrophobes.²⁷ L'élaboration de cellulose modifiée, ou « améliorée », lève en partie ces verrous pour de nouvelles applications de ces bioressources.

1.1.2 De la cellulose « améliorée », un nouveau tremplin pour les fibres naturelles

Le développement des recherches sur les bioressources a permis de trouver de nouveaux procédés et traitements pour modifier les fibres naturelles, leur ouvrant ainsi de nouveaux domaines d'application. Parmi eux, quelques traitements physiques de surface, tels que les traitements corona et au plasma, permettent de modifier l'énergie de surface des fibres de cellulose et donc, dans le cas de certains matériaux composites, d'améliorer

l'interface renfort/fibres. Aucun de ces procédés physiques ne permet – à notre connaissance – une amélioration significative du comportement thermique des fibres naturelles, caractère important pour l'élaboration de CMC. La voie enzymatique, bien que prometteuse, n'est pas encore assez développée pour permettre l'élaboration d'un large panel de dérivés de la cellulose.²⁸ La voie chimique, et notamment la fonctionnalisation, permet quant à elle d'apporter une grande diversité de propriétés au sein des fibres, dites alors «fonctionnalisées».²⁹

Modification chimique de la cellulose

La voie chimique, ou modification chimique de la cellulose, peut se décomposer en deux catégories : les réactions de fonctionnalisation, consistant à ajouter différents groupements chimiques sur les sites hydroxyles des unités anhydroglucoses ; et les réactions touchant le « squelette cellulosique ». Les réactions de fonctionnalisation sont généralement des réactions de substitution ou d'oxydation, tandis que les réactions touchant les cycles sont plutôt des coupures oxydatives qui ouvrent les cycles des unités anhydroglucoses. Des exemples de ces modifications chimiques sont présentés ci-dessous, en Figure 1.6.²⁹

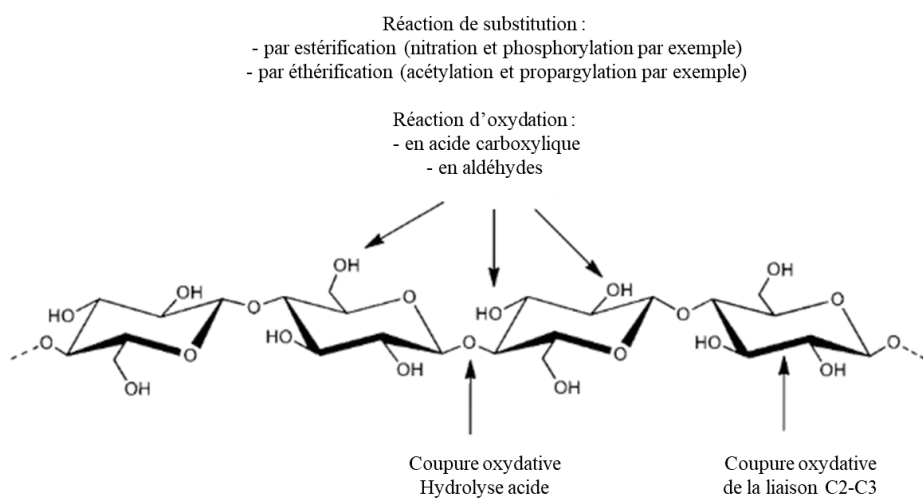


Figure 1.6 : Modification chimique de la cellulose

Dans le but de limiter la dégradation des fibres, il ne peut être envisagé des réactions touchant leur squelette cellulosique, afin de conserver leurs propriétés mécaniques

initiales. Les réactions de fonctionnalisation se présentent comme des candidats de choix pour l'utilisation de fibres lignocellulosiques, en tant que renforts au sein de matériaux composites. L'exemple suivant illustre l'une de ses réactions de fonctionnalisation envisageables pour l'élaboration de CMC à partir de fibres lignocellulosiques.

Exemple de modification chimique : la phosphorylation

Possédant trois sites hydroxyles, dont un alcool primaire et deux secondaires, ce sont donc trois sites de potentielles réactions de substitutions disponibles par UAG. Une réaction de phosphorylation consiste donc à une estérification de ces sites hydroxyles par des groupements contenant du phosphore, des phosphates (PO_4^{3-}) ou des phosphites (PO_3^{2-}) par exemple. Dans le cas des groupements phosphates, plusieurs agents phosphorylants peuvent être utilisés. Parmi eux, les plus courants sont les dérivées de phosphore pentavalent, notamment l'acide phosphorique (H_3PO_4), le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) ou encore le trichlorure de phosphoryle (POCl_3).³⁰ Les travaux d'Inagaki *et al.* en 1976 ont permis de développer l'utilisation de H_3PO_4 .¹⁴ Cette méthode a mené à de hauts degrés de substitution (DS) phosphore/groupe hydroxyle (plus de 2,5,³¹ sachant que 3 est en théorie le maximum sans dégradation de la chaîne cellulosique). Avec un pKa relativement bas, les conditions de phosphorylation avec H_3PO_4 , mêlant acidité et hautes températures (entre 120 et 150 °C en général), peuvent hydrolyser les fibres et ainsi les dégrader, limitant leurs propriétés mécaniques. D'autres agents phosphorylants tels que les esters de phosphates ou des sels d'ammonium phosphate sont envisageables. Limitant la dégradation des fibres, avec des pKa plus hauts, ces agents phosphorylants ne permettent pas, à notre connaissance, d'obtenir des DS aussi proches de 3 que l'acide phosphorique.

Dans le cadre d'une réaction de phosphorylation avec H_3PO_4 , l'utilisation de l'urée est désormais relativement utilisé en tant que solvant afin d'obtenir des DS intéressants.³¹ Le rôle exact de l'urée dans cette réaction n'est pas déterminé avec exactitude, mais il semblerait que la décomposition en température de l'urée forme de l'ammoniac (NH_3). Ces derniers réagissent avec l'acide phosphorique pour former un phosphate d'ammonium,³² plus actif que H_3PO_4 en tant qu'agent phosphorylant.³³ La réaction de

phosphorylation peut donc se résumer avec les trois équations suivantes présentées en Figure 1.7 : formation du phosphate d'ammonium, réaction de phosphorylation entre la cellulose et le phosphate d'ammonium et réorganisation de la cellulose phosphorylée.¹⁸

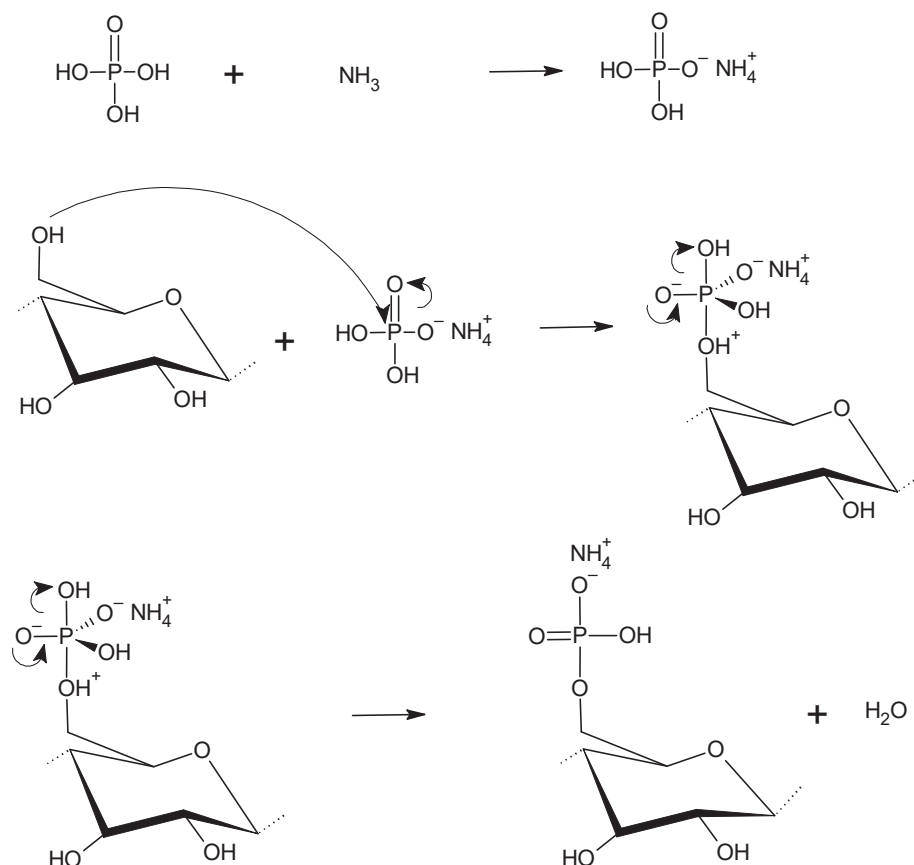


Figure 1.7 : La réaction de phosphorylation avec l'acide phosphorique

Le produit obtenu à la suite de ces équations est la forme hybride des fibres phosphorylées (KFP.Hyb), c'est-à-dire que les groupements phosphates sont en partie neutralisés par des contre-ions ammonium (NH_4^+). Les fibres sont dits de différents types (sodium par exemple avec des contre-ions Na^+) suivant le contre-ion présent sur les groupements.³⁴ D'autres produits peuvent être formés sur les KFP.Hyb, par réaction entre H_3PO_4 et l'urée, entre H_3PO_4 et lui-même ou l'urée avec l'humidité ambiante. Des pyrophosphates et des carbamates ont ainsi été observés en utilisant l'acide phosphorique en tant qu'agent phosphorylant.^{35,36}

1.1.3 Ouverture vers de nouveaux marchés pour les fibres naturelles

En dépit de plusieurs avantages à valoriser (leur origine agrosourcée, leur dégradabilité voire leur recyclabilité dans certains cas), les fibres naturelles rencontrent des difficultés à s'imposer sur le marché des matériaux composites. En effet, trois autres familles concurrencent les fibres naturelles : les fibres de verre (de loin les plus utilisées pour le marché des matériaux composites à matrice polymérique (CMP) avec 81% contre 11% pour les fibres naturelles d'après le rapport de 2020 du JEC),³⁷ les fibres artificielles cellulosiques (comme la rayonne ou la viscose) et les fibres synthétiques issues du pétrole (fibres ex-PAN par exemple) ou du charbon.³⁸ Néanmoins, les recherches continuent dans les domaines du textile, de l'industrie papetière et de l'industrie du bâtiment afin de développer l'utilisation des fibres naturelles non modifiées.³⁹

Les traitements physiques et les modifications chimiques des fibres naturelles, permettent la création de nouvelles opportunités à ces fibres. En reprenant l'exemple des fibres lignocellulosiques phosphorylées, l'ajout de phosphates apporte aux fibres des propriétés inédites, telles qu'un caractère hydrophile amplifié par rapport aux fibres initiales et des affinités avec les métaux lourds. Des chercheurs travaillent donc sur l'utilisation des fibres phosphorylées en tant qu'échangeur d'ions dans un substrat pour l'épuration d'eau, en tant qu'antiadhésives ou que couches absorbantes pour l'agriculture par exemple.²⁴ De plus, les fibres phosphorylées sont ignifuges, ouvrant les portes à des textiles anti-flammes ou à des applications en tant que retardateur de flamme.^{40,41}

Les recherches sur les fibres naturelles se sont aussi orientées vers l'utilisation de ces fibres en tant que renforts dans les matériaux composites. Ces fibres, plus légères que les fibres synthétiques comme celles en verre, allégeraient fortement les matériaux composites actuellement utilisés. Dans le cas des CMP, la faible compatibilité entre les fibres naturelles polaires et les matrices apolaires réduisent cependant leur potentielle utilisation. Cette problématique est activement recherchée *via* l'utilisation des traitements physiques et des modifications chimiques des fibres naturelles.^{4,27,42} Dans ce contexte, il est pertinent d'expérimenter des avancées similaires sur l'incorporation de fibres naturelles dans les CMC.

1.2 Bois et céramiques : une compatibilité possible ?

En rajoutant le mot clé « *ceramics* » à la recherche sur Scopus précédente en Partie 1.1, le nombre d'articles parus est divisé par plus de 60. Ce sont 1 151 articles qui ont été publiés sur ce sujet jusqu'en 2022, répertoriés dans Figure 1.8. Après une inspection rapide, de nombreux des articles récents ne traitent pas des fibres naturelles et des céramiques en même temps. Ce résultat est peu surprenant puisque ces deux familles de matériaux sont distinctes sur de nombreux points.

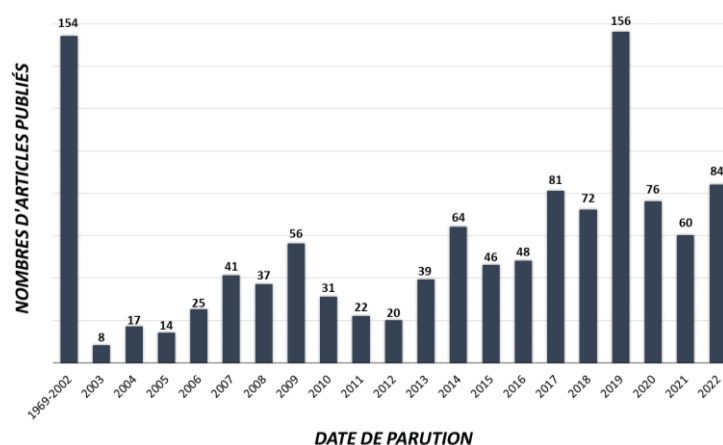


Figure 1.8 : Nombre d'articles parus par année avec « *natural fiber ceramics* » (Scopus, consulté le 13/08/2023)

1.2.1 Deux familles de matériaux bien distinctes

Le bois, tel que présenté précédemment, est un « mixte » de divers constituants polymériques. Le bois est même défini comme un composite naturel en Partie 1.3.1. Globalement, les polymères naturels sont des matériaux légers et rigides, avec une résistance élevée à la corrosion et à la fatigue. Ils ont cependant une faible résistance thermique : ils se dégradent donc rapidement sous l'effet de la chaleur.

Les céramiques représentent quant à elles l'une des trois grandes familles de matériaux avec les métaux et les polymères. Les céramiques se distinguent par la nature ionocovalente des liaisons entre les atomes qui les constituent. Ces liaisons confèrent à

ces matériaux de bonnes propriétés mécaniques, telles qu'une grande dureté, et une faible densité pour d'excellentes stabilités thermiques et chimiques. Certains carbures comme le carbure de silicium, conservent en effet des propriétés mécaniques acceptables à plus de 1 000 °C. Les principaux défauts des céramiques du point de vue mécanique sont néanmoins leur fragilité et leur faible ténacité (autrement dit une faible capacité à résister à la propagation d'une fissure).⁴³ En raison des liaisons fortes reliant les atomes au sein du matériau, les céramiques présentent en général de faibles déformations conduisant rapidement à une augmentation de concentration de contraintes en fond de fissures.⁴⁴ Celles-ci se propagent alors au sein de la structure du matériau, menant à la rupture catastrophique (c'est-à-dire totale) de ce dernier.

En comparant les céramiques et les polymères naturels, leurs qualités et défauts sont globalement opposés. Leurs principales différences sont la résistance à la dégradation thermique et la déformation plastique. La qualité principale de l'une est le défaut principal de l'autre. Ces différences ont cependant permis l'utilisation conjointe de ces matériaux à différentes fins, notamment pour l'élaboration de céramiques structurées, à porosité contrôlée, *via* l'utilisation des bioressources en tant que porogènes. Ce procédé est appelé « méthode sacrificielle ».⁴⁵ De plus, une autre méthode d'élaboration, dite « de réplique », de céramiques poreuses à partir de fibres naturelles a été développée.⁹

1.2.2 L'élaboration de céramiques poreuses à partir de biomasse : méthode sacrificielle et de réplique

L'élaboration de matériaux céramiques repose traditionnellement sur l'utilisation de traitements thermiques sévères, à plus de 1 000 °C. Sous air, les fibres naturelles, ou les bioressources en général, se sont totalement dégradées après un tel traitement thermique. Cette différence de comportement en température permet d'utiliser ces fibres en tant que porogènes. Un porogène peut se définir comme une substance qui est éliminée au cours de l'élaboration d'un matériau, et laisse un pore à sa position initiale, autrement dit un espace vide. Cette méthode dite « sacrificielle » est illustrée en Figure 1.9(a.). De nombreux porogènes ont été étudiés, notamment des porogènes issus de la biomasse

comme des fibres lignocellulosiques. Celles issues du maïs ou des pommes de terre sont très répandues et appliquées à l'élaboration de différents types de céramiques tels que le nitrure de silicium (Si_3N_4) et le carbure de silicium (SiC).^{46,47} Cette méthode libère cependant de nombreuses espèces volatiles pouvant polluer le produit souhaité.

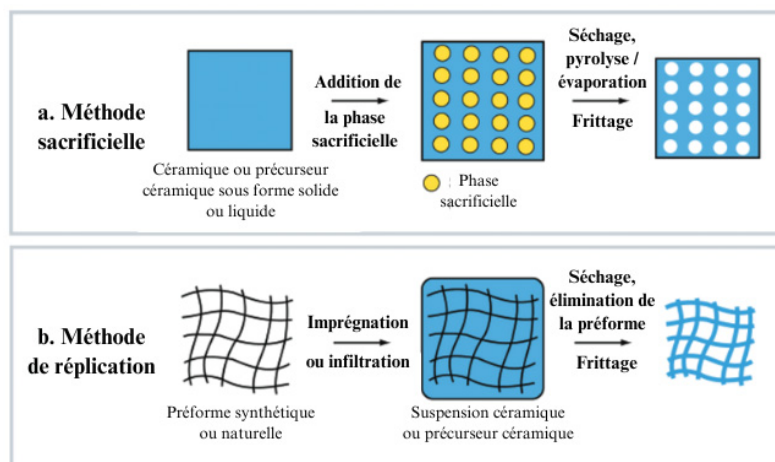


Figure 1.9 : Méthode sacrificielle et de réplcation pour l'élaboration de céramiques poreuses

D'autres méthodes sont désormais développées, notamment la méthode par réplcation, consistant à reproduire une structure à l'exactitude. Des céramiques biomorphes à partir de matières lignocellulosiques, discutées dans un article de P. Greil en 2001,⁴⁸ rentre dans la catégorie des méthodes par réplcation (Figure 1.9(b)). La technique abordée dans cet article s'appuie sur la formation d'une préforme carbonée et pyrolysée. Cette préforme est ensuite imprégnée par des polymères précéramiques afin d'obtenir une céramique par traitement thermique.⁴⁹ Au cours des vingt dernières années, le développement des méthodes de modifications chimiques de la biomasse permet, sans carbonisation en amont, d'utiliser les fibres naturelles pour l'élaboration de céramiques poreuses par réplcation.⁵⁰⁻⁵³

1.2.3 Des céramiques à morphologie variable : exemple d'un système SiC/papier kraft fonctionnalisé

Un article publié en 2020 met en évidence l'influence de la fonctionnalisation de la biomasse sur la morphologie d'un carbure de silicium (SiC), obtenu par le procédé PIP

(*Polymer Infiltration Pyrolysis*, abordé en Partie 1.3.2) avec du papier kraft et un polycarbosilane commercial.¹¹ Suivant la fonctionnalisation ou non du papier kraft, la morphologie de la céramique finale diffère. Dans cet article, trois types de papier kraft sont préparés : des fibres kraft blanchies (KPP), des fibres kraft propargylées (KPP propargylées) et des fibres kraft phosphorylées (KPP phosphorylées). Le polymère précéramique utilisé est un polycarbosilane commercial nommé Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS). La pyrolyse des échantillons est effectuée sous atmosphère inerte d'argon. Le schéma des différentes étapes de la procédure générale utilisée dans cet article est reproduit ci-dessous en Figure 1.10.

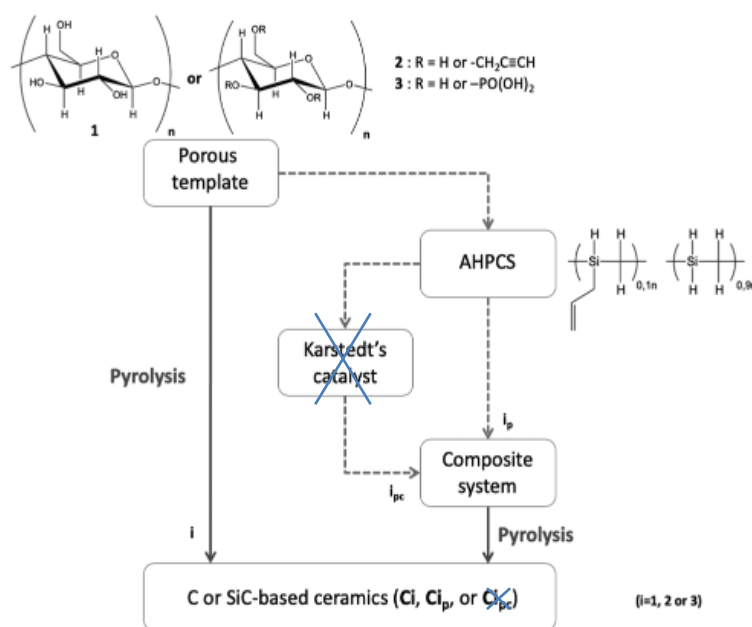


Figure 1.10 : Schéma synthétique de la procédure de préparation de C ou SiC poreux

Parmi les résultats, des imageries, obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), montrent la différence de morphologie entre les divers échantillons. Avant traitement thermique (Figure 1.11), les fibres des papiers KPP et KPP phosphorylées semblent initialement piégées dans la matrice d'AHPCS tandis que la matrice semble épouser la forme des fibres dans le papier KPP propargylées. Après traitement thermique (Figure 1.12), les fibres de tous les papiers sont partiellement piégées dans la matrice céramique. L'échantillon contenant les fibres KPP propargylées présentent une plus grande porosité ouverte que les autres.

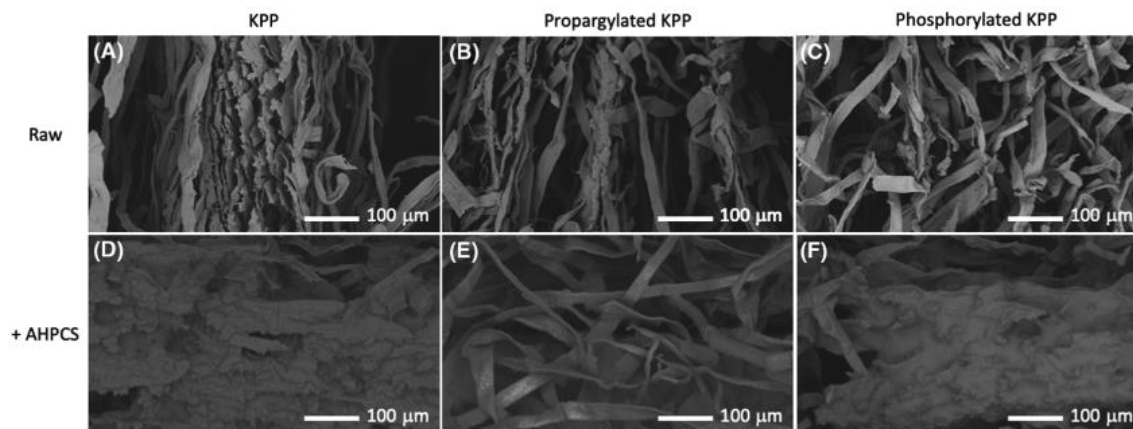


Figure 1.11 : Imageries MEB des échantillons avant traitement thermique

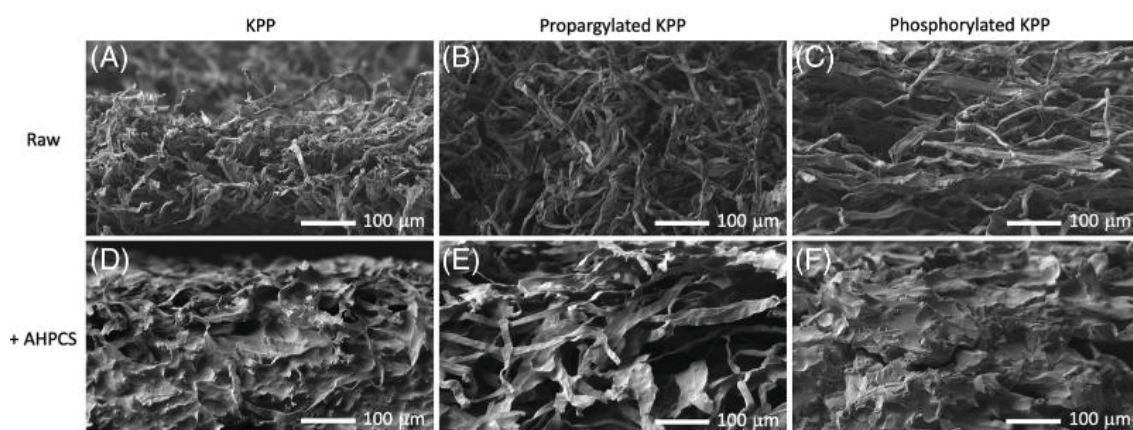


Figure 1.12 : Imageries MEB des échantillons après traitement thermique

En étudiant les valeurs de densités, de porosités ouvertes et de rendement céramique^a, il est conclu que la fonctionnalisation du papier kraft a bel et bien un impact sur la morphologie de la céramique à la fin du procédé PIP (Tableau 1.2, les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues en ATG dans l'article). D'après les valeurs de porosité ouverte, la propargylation des fibres KPP permet d'obtenir une céramique dont la morphologie s'apparente à celle qui aurait été obtenue par une méthode de réplique.

^a Définition de l'IUPAC : « Le rendement céramique représente la masse de céramique exprimée en pourcentage de la masse de précurseur de céramique utilisé dans le procédé de céramisation. »⁵⁴

Avec les fibres KPP et KPP phosphorylées, une morphologie proche de celle d'un matériau composite est obtenue, avec la création d'interface fibres/matrice.

Tableau 1.2 : Données morphologiques des différents KPP après pyrolyse

Types de fibres	KPP			KPP+AHPCS		
	<i>Brutes</i>	<i>Propargylées</i>	<i>Phosphorylées</i>	<i>Brutes</i>	<i>Propargylées</i>	<i>Phosphorylées</i>
Densité des produits pyrolysés	0,10±0,05	0,17±0,05	0,38±0,05	1,64±0,02	1,77±0,02	1,44±0,03
Porosité ouverte, %	86,1±0,2	92,9±0,1	90,0±0,1	20,4±0,3	47,6±0,2	35,5±0,2
Rendement céramique, %	14 (12)	12 (12)	21 (25)	57 (64)	53 (67)	49 (57)

Des travaux entre les fibres lignocellulosiques et céramiques ont déjà été effectués, balayant plusieurs systèmes afin de comprendre les phénomènes et problématiques en jeu. L'étude présentée ci-dessus ouvre tout de même une porte intéressante sur l'élaboration de CMC à renforts lignocellulosiques. De nombreux enjeux restent cependant à étudier. Parmi eux, nous pouvons citer l'influence de la chimie de surface des fibres sur l'interface fibres/matrice, le comportement rhéologique et la chimie du précurseur céramique.

1.3 Vers des matériaux CMC renforcés par des fibres naturelles

Une troisième recherche sur Scopus, comportant les mots clés « *natural fiber ceramics CMC* », est effectuée. Seuls 11 articles sont sortis, six au cours de la dernière décennie et cinq entre 1969 et 2012. Après inspection, un seul article, datant de 2022, traite réellement d'un CMC. Cet article aborde l'élaboration d'un matériau composite à matrice de zircone yttrée, renforcée par de la nanocellulose.¹⁰ Cette sous-partie resitue d'abord les CMC dans la famille des matériaux composites avant de se pencher sur les méthodes d'élaboration et les caractéristiques à prendre en compte pour comprendre la synthèse et le comportement d'un potentiel CMC à renforts biosourcés.

1.3.1 Définitions et généralités sur les CMC

Afin de nommer les CMC, et les matériaux composites en général, la norme actuelle est de les écrire sous la forme de deux intitulés séparés par une barre oblique : le premier

désigne le matériau utilisé en tant que renfort, et le second celui de la matrice. Si la matrice contient différentes phases, seul le composant principal est mentionné. Un matériau composite à matrice de carbure de silicium renforcée par du carbone s'écrit donc C/SiC.

Les matériaux composites

« Un matériau composite résulte d'un assemblage intime d'au moins deux corps non miscibles à structure différente dont les qualités individuelles se combinent et se complètent en donnant un matériau hétérogène dont les performances globales sont améliorées »

J. Weiss et C. Bord, *Les matériaux composites*, 1983.⁵⁵

La définition ci-dessus explique que les matériaux composites se distinguent des solutions solides de matériaux par le biais de la notion de « non miscibles » ou d'immiscibilité entre les constituants. Des matériaux composites existent naturellement. Le bois constitué de fibres de celluloses enrobées dans une matrice organique de lignine, en est effectivement un exemple selon cette définition. Une précision sur cette définition est apportée en 2012 par K. Chawla *et al.*⁵⁶ Ils ont repris l'idée générale émise par J. Weiss et C. Bord qu'un matériau composite doit être constitué d'au moins deux phases physiquement ou chimiquement distinctes et posséder des caractéristiques uniques, supérieures à celles de ses composants isolés. Ils ont ajouté également qu'un matériau composite doit être manufacturé, excluant ainsi les composites naturels. Cette condition permet de distinguer dans ce mémoire les composites (donc des matériaux composites naturels) des matériaux composites (c'est-à-dire manufacturés).

Les matériaux composites sont donc constitués au minimum de deux phases : une matrice, appelée également base ou liant ; et de renforts, sous forme généralement de particules ou de fibres.⁵⁷ Afin de modifier les interactions physiques ou chimiques entre la matrice et les renforts, une phase additionnelle, nommée interphase, peut être utilisée afin d'assurer la tenue du matériau composite.⁵⁸ L'interphase peut être obtenue par réaction *in-situ* à l'interface renforts/matrice ou par dépôt à la surface des renforts en amont. Par exemple, l'interphase généralement utilisée pour une matrice de carbure de silicium est du carbone pyrolysé ou du nitrure de bore.⁵⁹

Suivant les caractéristiques physiques et chimiques de ses constituants, les propriétés du matériau composite final varient. Cette observation a poussé les chercheurs à classer les différentes familles de ces matériaux selon plusieurs paramètres : la nature chimique de la matrice, la géométrie et la nature chimique des renforts, leur structure ou encore leurs applications. En se basant sur la nature chimique de la matrice, trois types principaux de matériaux composites se dégagent : les CMP, ceux à matrice métallique (CMM) et enfin les CMC.

Spécificités des CMC

Les CMC sont apparus dans les années 1960-1970. D'un point de vue structural, il s'agit d'une matrice céramique contenant des renforts aux origines diverses. Du point de vue mécanique, l'ajout de ces renforts a généralement pour but d'améliorer la ténacité et la fragilité des céramiques monolithiques, leurs deux principales faiblesses. Dans ce contexte, ils peuvent être qualifiés de « thermosturcturaux » : ces matériaux composites conservent leurs propriétés mécaniques à hautes températures en atmosphère agressive (plus de 2 000 °C sous air ou gaz de combustion de réacteur).² Ce type de composite est généralement utilisé dans des applications en conditions extrêmes (aviation, spatiale, nucléaire, etc.). Dans le domaine nucléaire, certains CMC sont même susceptibles de résister aux irradiations.⁶⁰

Les CMC peuvent être renforcés par des particules, des fibres courtes ou encore des fibres longues. Parmi les fibres longues, les plus utilisées sont des fibres de carbone, issues du pétrole ou du charbon, des fibres de verre ou encore des fibres céramiques. Dans le cas de renforts fibreux, contrairement aux CMM ou aux CMP, le module d'élasticité de la matrice est supérieur à celle des fibres, tandis que la déformation à la rupture de la matrice est inférieure à celles des fibres dans les CMC.² Les CMC sont alors dits à « comportement inverse ». Un exemple de résistance à la traction d'un CMC en Partie 1.3.3 illustre ce comportement inverse. Les fibres doivent donc présenter une résistance à la rupture et un module d'élasticité les plus élevés possible. Suivant les applications, une faible densité, une bonne résistance à l'oxydation ou au fluage peut être souhaitées, spécifiquement dans le domaine de l'aéronautique. En résumé, l'ajout des fibres dans la structure d'un CMC

« défragilise » une matrice initialement fragile. A noter que les fibres peuvent être sous différentes formes : tissées, tressées, sous forme de feuille (pour les fibres kraft notamment), etc. La forme, ainsi que les caractéristiques de la fibre souhaitées, conditionnent le procédé de mise en forme du CMC à utiliser.

1.3.2 Mise en forme des CMC

Les procédés de mise en forme des CMC peuvent être classés en trois familles : les procédés par voie solide (ou voie céramique), ceux par voie gazeuse et ceux par voie liquide. Selon D. Kopeliovich, la plupart des techniques d'infiltration, ou ici de voies de mise en forme, utilise une même procédure globale.⁶¹ Cette trame, détaillée grâce aux étapes ci-dessous, s'appuie sur l'exemple d'un CMC à renforts fibreux :

1. Préparation de la préforme – Sous forme de tissus, feuilles, fibres alignées, etc. ;
2. Dépôt de l'interphase – Optionnel, il est ajouté pour modifier les interactions à l'interface fibre/matrice ;
3. Infiltration – Le terme d' « imprégnation » est utilisé si le fluide est liquide ;
4. Traitement thermique.

Les propriétés obtenues par un CMC sont totalement dépendantes du procédé choisi de mise en forme de ce dernier. Une multitude de procédés existe, chacun caractérisé par un coût de production et par l'obtention d'une forme et d'une dimension du CMC souhaité.

Comparaisons des différentes voies de mise en forme des CMC

Ne pouvant présenter tous les procédés de mises en forme des CMC, un comparatif des différentes voies de mise en forme, avec quelques techniques principales, est présenté dans le Tableau 1.3 ci-dessous. Ce comparatif est inspiré des travaux de M. Rosso (2006).⁶²

Dans le cadre de ce mémoire, la voie solide n'est pas envisagée. Les fibres lignocellulosiques, issues du procédé kraft, sont des fibres longues. Elles seraient trop dégradées par le traitement et perdraient leur intérêt de renforts mécaniques. La voie gazeuse, bien qu'intéressante, implique des mesures de sécurité contraignantes et

demande à utiliser un matériel conséquent. Parmi la voie liquide, les procédés PIP et Sol-gel sortent du lot.

Tableau 1.3 : Comparaison des différentes voies de mises en forme d'un CMC

Voies de mise en forme	Procédé	Description	Avantages	Inconvénients
Solide	Imprégnation sous pression réduite	Insertion d'une suspension céramique au sein de la préforme sous pression réduite	Simple à mettre en œuvre, précurseurs accessibles	Inutilisable pour les fibres longues, température de frittage élevées
Liquide	<i>Reactive Melt Impregnation (RMI)</i>	Insertion d'une solution métallique fondue qui va réagir avec la préforme fibreuse (ex : Si ₍₁₎ avec du C)	Peu coûteux, imprégnation facile	Utilisation de hautes températures
	Sol-gel et PIP	Imprégnation de la préforme fibreuse par des polymères précéramiques qui se réticulent par traitement thermique	Bon contrôle de la composition chimique de la matrice, bonne imprégnation, température de densification faible	Rendement céramique faible, précurseurs assez coûteux
Gazeuse	<i>Chemical Vapor Infiltration (CVI)</i>	Dépôt du précurseur céramique par infiltration d'une espèce gazeuse au sein de la préforme fibreuse	Très bonne infiltration bon contrôle de la composition chimique de la matrice formée, renforts peu endommagés	Lent et cher, certains précurseurs sont dangereux (SiCl ₄ pour obtenir du Si par ex.) densification complète de la pièce très compliquée

Procédé PIP

Le procédé PIP (Polymer Infiltration Pyrolysis) consiste alors à faire pénétrer un polymère précéramique de faible viscosité à l'intérieur de la préforme fibreuse, puis de le transformer en céramique *via* un traitement thermique approprié.⁶¹ Ce procédé peut se décomposer en quatre étapes principales :

1. Imprégnation de la préforme fibreuse par la résine – Cette imprégnation peut être réalisée sous vide à température ambiante ou par un procédé *Resin Transfer Molding* (RTM), qui consiste à injecter le précurseur sous pression dans la plateforme placée dans un moule.

2. La réticulation du polymère précéramique – Réalisée généralement entre 200 et 300 °C, cette étape conditionne le rendement céramique du matériau composite final. En effet, plus les polymères se réticulent, moins il y a de pertes de masse lors du traitement thermique, seuls les groupes méthyles et des hétéroatomes (O, H ou encore N) sont évacués.
3. Réalisation de plusieurs cycles des étapes 1. et 2. – La répétition d'un certain nombre de ce cycle permet d'obtenir un matériau de densité souhaitée.
4. La pyrolyse, nommée également céramisation – Un traitement thermique adéquat est appliqué afin de transformer le réseau polymérique obtenu lors de la réticulation en céramique.

Le procédé PIP est ainsi assez simple à mettre en œuvre. En raison d'un retrait significatif du précurseur durant la céramisation, la matrice obtenue est néanmoins poreuse. Afin d'obtenir un matériau composite dense, il est nécessaire de réaliser plusieurs cycles PIP, typiquement entre quatre et dix cycles.⁶³ Cela rend ce procédé long et coûteux au vu du prix élevé des précurseurs polymériques. Des particules minérales peuvent être ajoutées à la résine polymérique pour limiter le retrait lors de l'étape de réticulation.⁶⁴ Or l'ajout de ces particules minérales augmente la viscosité de la solution précurseur et complexifie l'imprégnation de la préforme fibreuse. Il faut donc viser un compromis entre un bon rendement céramique et une viscosité adaptée du précurseur.

Imprégnation par réaction sol-gel

Contraction des termes « solution-gélification », le procédé sol-gel repose sur les réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs organométalliques, des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ en général. Ce procédé, appelé autrefois « chimie douce », est né au milieu du XIX^e siècle, puis est développé dans les années 1950-1960.⁶⁵ Ces molécules organométalliques mises en solution, « sol », voient leur viscosité augmenter au contact d'eau jusqu'à former un réseau en trois dimensions appelé « gel ».⁶⁶ Ce procédé, généralement simple à mettre en place, permet d'obtenir à température ambiante ou modérée (50 °C) des matériaux nécessitant normalement un fort apport d'énergie, limitant ainsi la probabilité de dégradation des fibres.

Plus précisément, la « sol » est une dispersion stable de particules colloïdales dans un solvant. Le gel, quant à lui, est donc un solide semi-rigide. Deux types de gel peuvent être formés. Le gel colloïdal d'abord, obtenu à partir de sels métalliques, représente une multitude de colloïdes piégés dans le solvant et liés par des liaisons physiques. Ce gel est notamment utilisé pour synthétiser des poudres céramiques. Le gel polymérique ensuite, obtenu à partir d'alcoxydes métalliques, représente un réseau en 3D de polymères réticulés. Ces polymères précurseurs sont donc liés par liaisons chimiques, covalentes ou ionocovalentes, assurant une certaine tenue au gel. Après pyrolyse, ce type de gel peut permettre l'obtention d'un massif en céramique. Dans le cadre de ce mémoire, ce dernier, le gel polymérique, est le plus approprié pour obtenir une structure en 3D, nécessaire à l'élaboration d'un matériau composite.

Le procédé sol-gel (Figure 1.13)¹³ s'appuie donc sur des réactions d'hydrolyse et de condensation, permettant de former des « ponts O », et ainsi former un gel par polymérisation. Deux types principaux de gels se distinguent : les xérogels, séchés à pression ambiante et les aérogels, de faibles densités, séchés par évacuation hypercritique. L'exemple des réactions d'hydrolyses et de condensation d'un alcoxyde de silicium est présenté en aval.

Le procédé sol-gel présente sensiblement les mêmes avantages et inconvénients que le procédé PIP. Avec ce procédé, un CMC à faible température est obtenu, limitant ainsi la dégradation des fibres. Il permet également de contrôler avec précision la composition de la matrice, le tout avec un équipement à faible coût. Un rendement céramique au cours de la réaction sol-gel implique cependant la réalisation de plusieurs cycles d'imprégnation-réticulation pour obtenir une pièce dense.

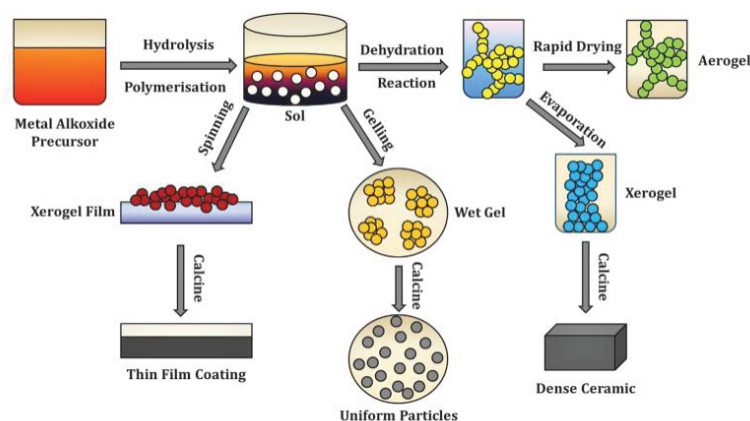


Figure 1.13 : Schéma récapitulatif des différentes étapes du procédé sol-gel

Pour ces techniques de mises en forme, les « sols » ont, pour la plupart, un coût relativement élevé. Un alcoxyde de silicium est néanmoins accessible : le tétraéthylorthosilicate (TEOS). En effet, pour comparaison, 500 g de polycarbosilane commercial AHPCS, discuté en Partie 1.2.3 et utilisé pour un procédé PIP dans l'étude, est estimé à 1200 \$ contre environ 100 \$ pour 1L de TEOS.

Le TEOS : précurseur de céramiques par « chimie douce »

De formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, il fait partie de la famille des alcoxydes de silicium. La structure chimique de ce composé est illustrée en Figure 1.14. Le TEOS est généralement utilisé comme précurseur précéramique dans le cadre d'une réaction sol-gel.⁶⁷⁻⁶⁹ En se condensant, il forme, en libérant de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), un polysiloxane, ce dernier étant lui-même transformé en céramique par traitement thermique à basse température (moins de 1 200 °C) ou par UV/ozone.

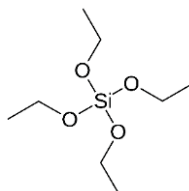


Figure 1.14 : Structure chimique du TEOS

La formation d'un siloxane à partir du TEOS peut se diviser en deux étapes majeures : les réactions d'hydrolyse et de condensation, exposées en Figure 1.15 et en Figure 1.16.⁷⁰

La réaction d'hydrolyse est réversible, elle suit un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2). Des groupements silanols $Si(OH)$ sont formés, caractéristiques de l'hydrolyse du TEOS.

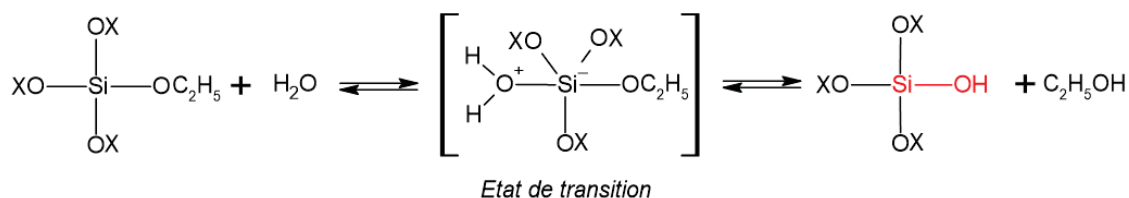


Figure 1.15 : Mécanisme général de l'hydrolyse du TEOS ($X=\text{C}_2\text{H}_5$ ou H)

Ces groupements vont ensuite réagir avec les groupements $-\text{OC}_2\text{H}_5$ (réaction d'alcoxolation) ou avec les $-\text{OH}$ (réaction d'oxolation) des autres espèces silicatées pour former des liaisons siloxanes (Si-O-Si), avec respectivement dégagement d'éthanol et d'eau. Ces deux réactions de condensation suivent également un mécanisme S_N2 .

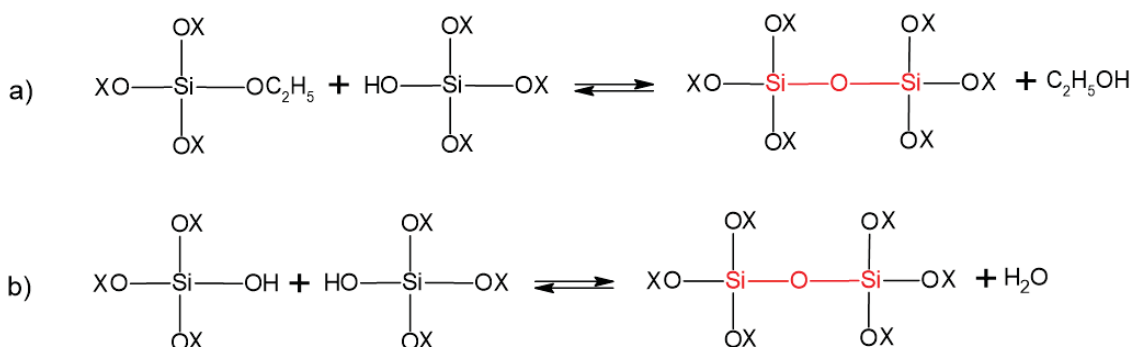


Figure 1.16 : Mécanisme généraux de condensation des espèces hydrolysés, a) réaction d'alcoxolation et b) réaction d'oxolation ($X=\text{C}_2\text{H}_5$ ou H)

Ces deux étapes sont en compétition tout au long de la formation des siloxanes. Suivant les conditions expérimentales (pH, température, concentration des réactifs, etc.) utilisées lors du procédé, les vitesses de réactions de chacune de ces étapes sont variables. Une catalyse acide du système TEOS/ H_2O favorise l'hydrolyse du TEOS tandis qu'une catalyse basique favorise sa condensation. Le constat est le même en augmentant la quantité d'eau utilisée.⁶⁹ À plus grande échelle, les siloxanes se réticulent entre eux et forment des polysiloxanes, précurseurs de la matrice céramique.

D'après le diagramme ternaire du système TEOS-Eau-Éthanol (Figure 1.17),⁷¹ le TEOS n'est pas miscible avec l'eau sans ajout de co-solvant (l'éthanol ici). Un gel peut tout de même être formé sans ajout de co-solvant, car la production d'alcool, issue des réactions d'hydrolyse-condensation, est suffisante pour homogénéiser le milieu.⁶⁶ A partir d'eau et d'éthanol, il est donc possible de produire un polysiloxane à partir de TEOS. Par traitement thermique, ce polymère forme une céramique de type « oxyde de silicium ». Les solvants utilisés (eau et éthanol), non nocifs, permettent d'inscrire ce procédé dans une démarche éco-responsable. La production des divers polymères précéramiques à base de silicium ne s'inscrivent pas tous dans cette démarche : du toluène est souvent utilisé en tant que solvant pour les former.⁶⁴

Suivant le cycle thermique et l'atmosphère utilisés, le TEOS peut permettre d'obtenir de la silice (SiO_2), de l'oxycarbure de silicium (SiOC) ou du carbure de silicium (SiC).^{72,73} Dans le cas d'un matériau biphasé C/SiO_2 sous azote ou argon, la carboréduction de la phase SiO_2 en SiC a lieu entre des températures de 1 300 à 1 450 °C.⁷⁰ Le taux de la phase carbone libre peut être ajusté en variant ainsi la température de calcination.⁷⁴ Néanmoins, l'azote n'est pas un atmosphère neutre dans le cas de la pyrolyse de polysiloxane obtenu à partir du TEOS par réaction sol-gel : une phase de nitrure de silicium (Si_3N_4) peut se former par nitruration de la silice à haute température (à partir de 1 300 ou 1 400 °C).^{70,75}

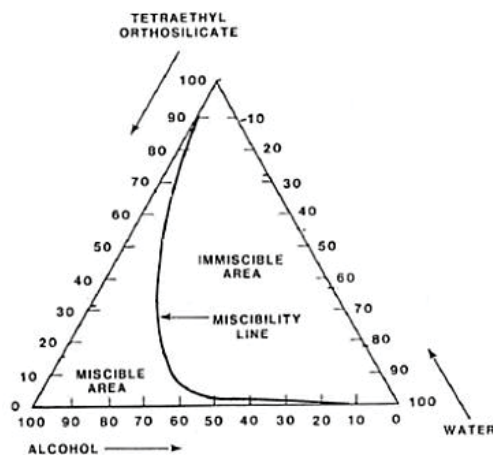


Figure 1.17 : Diagramme ternaire TEOS-Eau-Éthanol

Afin de valoriser la biomasse, des chercheurs se sont penchés vers des systèmes à base de cellulose et de TEOS. La fonction silanol (Si-OH) issue de l'hydrolyse du TEOS peut

réagir avec les fonctions alcools de la cellulose.⁷⁶ Cette réaction permet la formation de liaisons Si-OC covalentes ou de liaisons hydrogènes entre le TEOS hydrolysé et la cellulose.⁷⁷⁻⁷⁹ Une étude récente a réalisé une hydrolyse optimisée pour une condensation minimale du TEOS avec un rapport TEOS:H₂O=1:6.2.⁵¹ Ce système a été catalysé et maintenu à un pH de 2 pendant 20 min. Des résultats équivalents sont trouvés pour des systèmes « TEOS + cellulose fonctionnalisée » (l'hydroxyéthyle de cellulose, l'hydroxypropyle de cellulose ou encore l'acétate de cellulose).^{51,52,80-82} Dans ce contexte, le TEOS est généralement utilisé en tant qu'agent de couplage ou comme renfort au sein d'une matrice ou d'une fibre de cellulose. L'ajout de TEOS permet effectivement d'améliorer le comportement thermique et la réticulation des fibres.^{52,83} En l'état actuel de nos connaissances, il n'existe pas de CMC, nommé comme tel, formé à partir du polysiloxane et renforcé par des fibres de cellulose.^{84,85} Les renforts – les fibres de cellulose dans le cas présent – doivent permettre aux propriétés du CMC de surpasser celle de la matrice céramique monolithique. Or les propriétés d'un CMC sont grandement influencées par la qualité de l'interface fibres/matrice.

1.3.3 La gestion de l'interface fibre/matrice dans les CMC

Au sein d'un CMC à renforts fibreux, les fibres et la matrice peuvent être combinées à l'interface par des liaisons mécaniques (*interlocks* en anglais) ou par des liaisons chimiques.⁸⁶ Dans le premier cas, la liaison interfaciale obtenue dépend notamment de la rugosité de surface des fibres et peut très largement contribuer à la résistance de l'interface fibre/matrice. Des facteurs, tels que la différence de coefficient thermique des composants, la déformation plastique de la matrice ou encore des transitions de phase impliquant des variations de volume (la zircone par exemple), créent des contraintes résiduelles qui, elles-mêmes, augmentent la résistance au décollement des fibres dans la matrice. Il est toutefois nécessaire que les coefficients de dilatation thermique entre la matrice et les fibres soient relativement proches. Dans le cas contraire, un excès de contraintes résiduelles apparaît, fissurant le matériau composite lors du traitement thermique, créant ainsi de nouveaux chemins de propagation de fissures.⁸⁷ Dans le second cas, divers types de réactions chimiques ou de processus de diffusion ont lieu à l'interface. Suivant la nature et

l'intensité de la liaison obtenue entre les fibres et la matrice, cela peut conduire à une augmentation de la résistance interfaciale.

Mécanismes de renforcement d'un CMC à renforts fibreux

Les fissures essaient de se propager au sein de la céramique par les chemins nécessitant le moins d'énergie, en général par les joints de grains. Le renforcement de la matrice céramique repose principalement sur des mécanismes de déviation et de pontage de fissures par les fibres.

Les étapes des mécanismes de déviation de fissures sont illustrées en Figure 1.18.⁸⁸ En arrivant à l'interface fibre/matrice, les variations locales de résistance ralentissent la propagation de la fissure. La fissure peut alors être momentanément arrêtée ou déviée suivant la direction de la fibre.⁸⁹ La déviation permet de dissiper de l'énergie de propagation de fissure, en s'appuyant sur des phénomènes de frottement liés au déchaussement de la fibre dans la matrice. La rupture de la fibre a lieu à un point faible, puis la fissuration se poursuit, provoquant par la suite le déchaussement complet de la fibre. Le mécanisme de pontage des fissures s'appuie enfin sur le fait que les fissures essaient de contourner les fibres, les épargnant ainsi, car les rompre demande une énergie trop importante. Il est particulièrement observé pour les CMC renforcés par des fibres discontinues ou des particules.

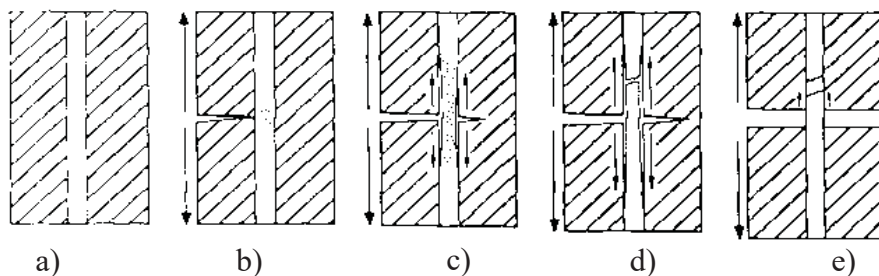


Figure 1.18 : Étapes des mécanismes de renforcements par déviation,
 a) Matrice intacte, b) Propagation de la fissure momentanément arrêtée,
 c) Déviation de la fissure d) Rupture de la fibre à un point faible,
 e) Déchaussement de la fibre

À travers l'utilisation de fibres continues dans un CMC, l'objectif est de créer une importante surface spécifique de défauts qui permettent la déviation des fissures, réduisant

alors l'énergie de propagation des fissures. Ces surfaces représentent finalement l'ensemble des aires occupées par les interfaces fibre/matrice. Expérimentalement, il est nécessaire de jouer sur la fraction volumique de fibres et sur leurs facteurs de forme^{b, 86}. Généralement, plus la teneur en fibres dans un matériau composite est importante, meilleur sera son « renforcement ». Or les extrémités des fibres sont des initiateurs de fissures : plus les fibres sont fines et plus elles sont nombreuses (c'est-à-dire que la fraction volumique de fibres est importante), plus la probabilité de formation de fissures augmentent.⁴² Un équilibre est donc à trouver entre ces deux paramètres. Pour des facteurs de formes de fibres compris entre 10:1 et 100:1, les fractions volumiques de fibres choisies sont généralement évaluées entre 20 et 60% pour les CMC.⁵⁶ Ces notions théoriques sont illustrées à travers l'exemple d'étude de la résistance à la traction d'un CMC suivant la qualité de l'interface fibres/matrice en son sein.

Influence de l'interface sur les propriétés mécaniques d'un CMC : exemple de la résistance à la traction

Tel qu'énoncé précédemment, en Partie 1.3.1, les CMC ont un comportement qualifié « d'inverse ». Sous l'effet d'une traction, la matrice cède en première. L'exemple de la courbe théorique de l'évolution de la contrainte appliquée par traction en 1D en fonction de la déformation longitudinale (Figure 1.19) illustre ce phénomène.² Trois domaines peuvent être distingués :

1. Un domaine linéaire élastique : la matrice supporte la charge appliquée et se déforme en conséquence.
2. Un domaine non linéaire : la courbure de sa courbe est plus ou moins prononcée selon l'endommagement de la matrice. Dans ce domaine, des fissures matricielles commencent à apparaître, la charge appliquée est supérieure à la résistance à la rupture de la matrice. A la fin de ce domaine, le nombre de fissures créées atteint un maximal.

^b Facteur de forme : rapport de la longueur par le diamètre d'une fibre ⁵⁷

3. Un domaine linéaire : la charge dans celui-ci est essentiellement supportée par les fibres, elles continueront à la supporter jusqu'à atteindre leur déformation maximale avant rupture.

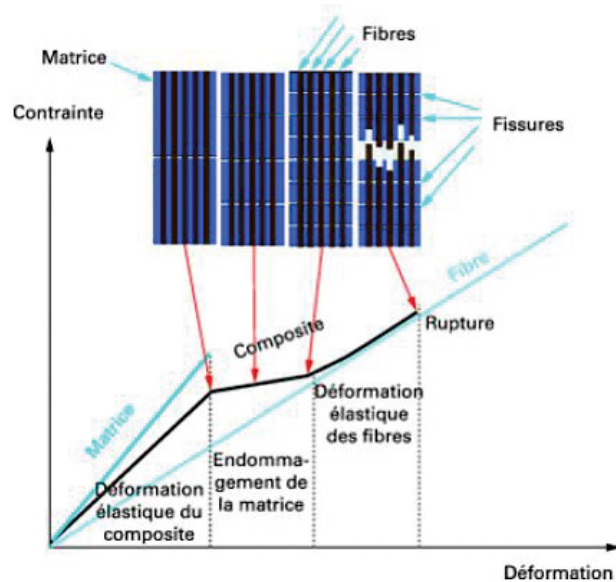


Figure 1.19 : Schéma du comportement type d'un CMC en traction 1D

Ce comportement théorique ne prend cependant pas en compte l'intensité des forces interfaciales entre les fibres et la matrice. Trois cas de figure se distinguent en effet et sont illustrés en Figure 1.20.⁸⁸ Pour une interaction trop forte entre matrice et fibres, le transfert de charge entre ces deux zones est facilité, mais les fibres ne peuvent « glisser » dans la matrice. Une fissure peut alors se propager sans consommation d'énergie vers la fibre, menant à sa rupture prématurée. Dans ce cas-là, le comportement du matériau composite est alors proche de celui de la matrice seule (Figure 1.20(a)). Dans le cas opposé, pour une interaction trop faible, les fibres se déplacent aisément dans la matrice, mais les fissures ne subissent pas de forces de frottement pour les ralentir en longeant les fibres. Le composite a alors un comportement proche des fibres seules (Figure 1.20(b)). Une interaction d'intensité intermédiaire est donc souhaitée, afin de pouvoir atteindre un équilibre entre les déplacements des fibres et la création de forces de frottement. Le comportement du matériau composite idéal est alors un mixte de ceux des fibres et de la matrice (Figure 1.20(c)). Pour répondre à ce cahier des charges, seules des interactions physiques et mécaniques sont nécessaires pour obtenir une bonne résistance interfaciale entre les fibres et la matrice du CMC.

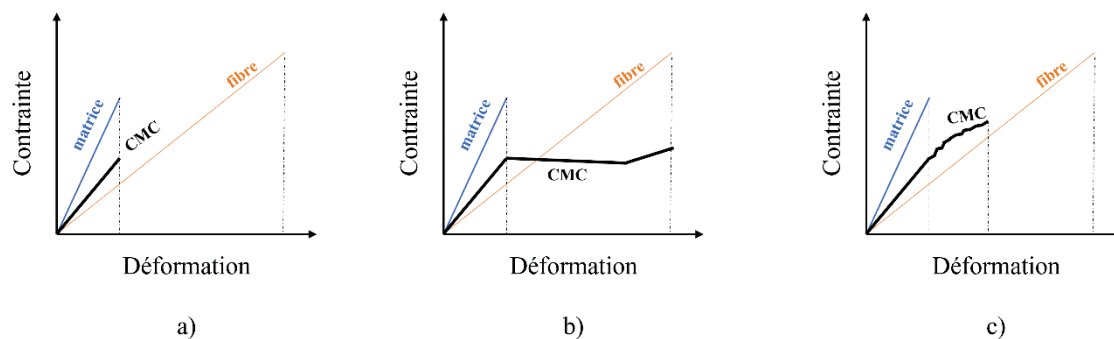


Figure 1.20 : Comportement à la déformation d'un CMC sous contrainte pour une interaction fibre/matrice : a) forte, b) faible, c) intermédiaire

1.4 Objectif de ce mémoire

L'objectif global de ce projet est donc d'élaborer des CMC à renforts biosourcés dans une démarche écoresponsable. Pour répondre à cet objectif, des conditions spécifiques sont imposées : il faut mettre en place un procédé simple à mettre en œuvre, avec des réactifs écoresponsables et accessibles, tout en limitant son coût énergétique. Au cours de l'étude présentée dans ce mémoire, un procédé « basse température » est choisi, le procédé Sol-gel avec le TEOS, afin d'obtenir une phase SiO_2 (1 000 °C contre 1 400 °C pour obtenir des phases SiC avec un procédé plus traditionnel). Les renforts, des fibres de résineux extraites par le procédé kraft, sont phosphorylées selon la méthode d'Inagaki *et al.*, afin d'améliorer leur résistance à la dégradation thermique. L'ajout de groupement phosphate accentuent également le caractère hydrophile des fibres. Afin de favoriser l'homogénéité des CMC à obtenir, les fibres phosphorylées sont mises sous la forme de feuille à fibres non alignées.

L'objectif de ce mémoire est donc dans un premier temps de présenter les caractéristiques des différents constituants des CMC à obtenir. L'analyse se focalise donc sur la chimie des précurseurs polymériques céramiques et de leurs propriétés rhéologiques. Deux types de fibres kraft phosphorylées sont étudiés, dépendamment de la nature des contre-ions présents sur les groupements phosphates (NH_4^+ ou Na^+). Il s'agit alors d'évaluer les propriétés des fibres obtenues et de celles des feuilles qui en découlent.

Dans un second temps, après imprégnation des fibres par le précurseur céramique et le traitement thermique, il s'agit d'étudier les interactions fibres/matrice au sein des CMC obtenus selon les fonctions présentes sur les renforts. Chaque étape d'élaboration n'est pas optimisée, notamment le taux de phosphore des fibres, l'homogénéité des feuilles phosphorylées et les proportions fibres/matrice au sein des CMC. Ils sont cependant indiqués afin de pouvoir les placer parmi les autres études de la littérature, en partie présentée en amont.

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

La partie expérimentale de ce mémoire se divise en trois étapes majeures :

- I – Synthèse des fibres phosphorylées et formation de feuilles phosphorylées
- II – Insertion du polysiloxane au sein des feuilles de fibres phosphorylées
- III – Caractérisation des matériaux composites obtenus

Un plan expérimental récapitulatif est exposé ci-dessous en Figure 2.1.

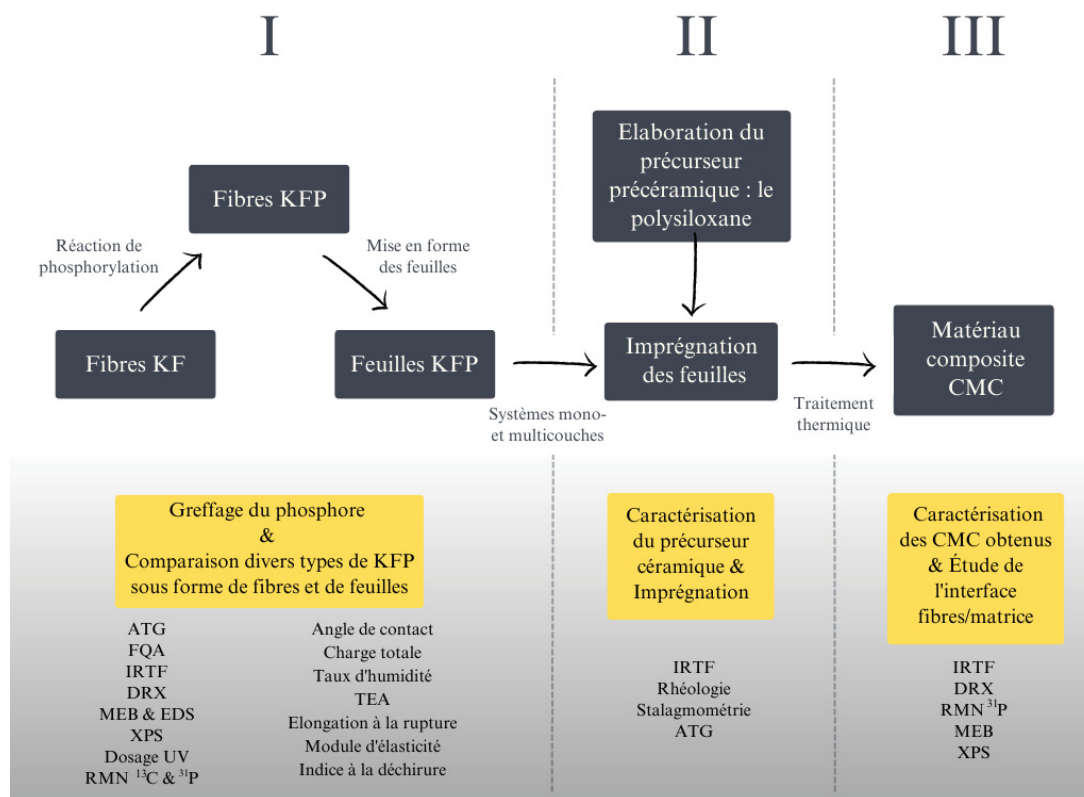


Figure 2.1 : Plan expérimental global

Plusieurs réactifs sont utilisés au cours de ces divers étapes d'élaboration, la liste est en Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Liste des réactifs utilisés

Formule réactif	Nom complet	Pureté	Fournisseur
KF	Fibres kraft blanchies de résineux	100%	Kruger Wayagamack Inc. (Trois-Rivières, Canada)
H ₃ PO ₄	Acide phosphorique	85%	Fischer Scientific
CH ₄ N ₂ O	Urée	98+%	Alfa Aesar
HCl	Acide chloridrique	37%	Sigma-Aldrich
NaOH	Hydroxyde de sodium (soude)	98%	Alfa Aesar
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique	95-98%	Fisher Brand
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène	30%	Fisher Chemical
(NH ₄) ₂ MoO ₄ ·4H ₂ O	Ammonium molybdate tétrahydraté	99%	Riedel-deHaën
Na ₂ SO ₃	Sulfite de sodium	98+%	LabMat
Si(OC ₂ H ₅) ₄	Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	99%	Sigma-Aldrich
C ₂ H ₆ O	Ethanol	/	Commercial Alcohols
NaCl	Chlorure de sodium	/	Sigma-Aldrich

2.1 Des feuilles et fibres phosphorylées

Afin de leur apporter un caractère ignifuge et une meilleure tenue en température, les fibres kraft blanchies sont « phosphorylées ». Cette fonctionnalisation est suivie de traitements post-réactionnels afin d'obtenir deux types différents de fibres phosphorylées, qui dépendent des contre-ions présents sur les groupes phosphates des fibres kraft phosphorylées.

2.1.1 Réaction et conditions de phosphorylation

La synthèse des fibres phosphorylées nécessite trois réactifs : des fibres kraft blanchies (KF), de l'acide phosphorique et de l'urée.^{31,90} Les proportions molaires utilisées entre ces derniers sont respectivement 1:3:17.³⁶ La réaction de phosphorylation globale est décrite en Figure 2.2.

L'urée est d'abord fondue dans l'acide phosphorique, dans un plat en verre, sur une plaque chauffante vers 130 °C. Les KF sont alors imprégnées de cette solution phosphorylante, puis le tout est déposé dans un four, un Thermo Scientific Vacuum Ovens, à 150 °C pendant 3 h. L'intérieur du four est maintenu sous un vide léger (-5 mmHg) *via* une garde remplie d'eau afin d'évacuer et piéger l'ammoniac, issu de la décomposition de

l'urée en excès. Les KF imprégnées sont mélangées toutes les 30 min au cours du traitement thermique afin de favoriser l'homogénéité du produit final.

Une fois la réaction finie, les fibres phosphorylées (KFP) obtenues sont lavées et filtrées plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit transparent. Entre cinq et sept lavages sont en général nécessaires. Après une nuit entière à l'étuve, à une température de 60 °C, les fibres, sous forme de « matelas » sont laissées à température ambiante et à pression atmosphérique durant 24 h. Elles absorbent l'humidité de l'air jusqu'à atteindre un équilibre avec l'environnement ambiant. Pour 63,9 g de KF, un lot de 71,6 g de KFP est obtenu, soit un rendement massique de 112%. Ce rendement supérieur à 1 a déjà été observé par d'autres chercheurs.²⁴ Il illustre l'ajout des groupes phosphates sans pertes massiques majeures au cours de la réaction de la part des fibres. Le lot ainsi obtenu, après phosphorylation et lavage à l'eau, est nommé KFP.Hyb. Le terme « Hyb » de « hybride » est utilisé car les sites hydroxyles des groupements phosphates des KFP sont en partie neutralisés par des contre-ions ammonium (NH_4^+).

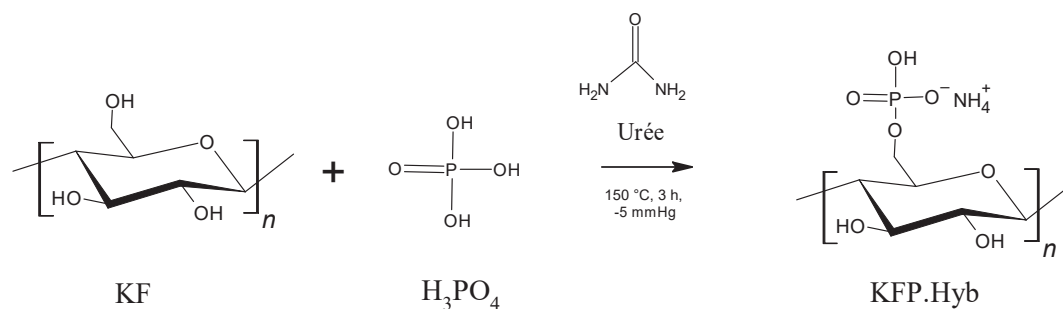


Figure 2.2 : Réaction de phosphorylation, avec les conditions expérimentales utilisées

2.1.2 Préparation des différents types de KFP

A partir du type hybride des fibres phosphorylées (KFP.Hyb), il est possible d'obtenir deux autres types, comme illustré par le schéma en Figure 2.3, issu des travaux de Shi *et al.* (2015).³⁴

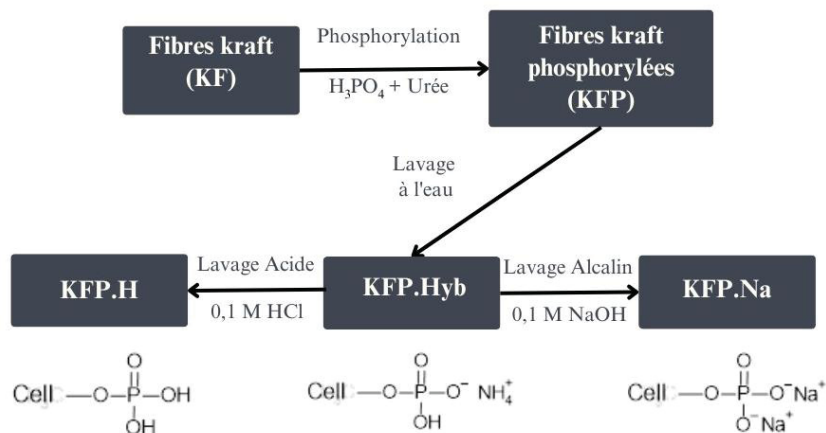


Figure 2.3 : Élaboration des différents types de fibres phosphorylées

Le type KFP.Hyb est donc obtenu après lavage à l'eau des fibres. Les fibres du type sodium, nommées KFP.Na, sont obtenues en lavant les KFP.Hyb deux fois, durant 30 min, avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M. Après chaque lavage, elles sont rincées à l'eau. Elles sont finalement laissées sécher à température ambiante et pression atmosphérique durant 24 h. Pour obtenir des fibres de type KFP.H, nommé type acide (ou protoné), il faut suivre le même protocole que KFP.Na, mais en utilisant de l'acide chlorhydrique à 0,1 M.

2.1.3 Mise en forme des feuilles de fibres phosphorylées non orientées

La mise en forme des feuilles est réalisée suivant une version modifiée de la méthode normalisée TAPPI/ANSI T 205 sp-2018.⁹¹ Ce protocole, divisé en plusieurs étapes, permet d'obtenir des feuilles de 1,2 g (5% d'erreur près), calibrées de manière à pouvoir réaliser les tests mécaniques présentés en Partie 2.3.

Pour commencer, 16 g fibres sont imprégnées dans 2 L d'eau déminéralisée durant 4 h afin de les délier entre elles. Au bout de ces 4 h, le mélange est placé dans un désintégrateur à 3000 rotations par minute, durant 10 min, afin de disperser les fibres dans la solution aqueuse. Le mélange est ensuite transféré dans un bidon de 30 L, et dilué afin d'obtenir une consistance de 0,15% massique en fibres.

Pour former les feuilles, une formette est utilisée. Les fibres phosphorylées, plus chargées que les fibres kraft non modifiées (cf. Partie 3.1.4), ne peuvent se lier entre elles

pour former une feuille correcte. Quelques-unes ont cependant pu être formées pour ce mémoire, présentant quelques inhomogénéités. De plus, pour les feuilles phosphorylées, l'étape de pressage de la méthode normalisée TAPPI/ANSI T 205 sp-2018 ne peut être effectuée. En effet, cette étape de pressage est réalisée à l'aide de plaques métalliques, mais ces feuilles obtenues collent à ces plaques. Les feuilles phosphorylées, non pressées, présentent donc une épaisseur plus importante, une compacité réduite, et des propriétés mécaniques en deçà de celles qui auraient été obtenues pour des feuilles pressées suivant cette méthode normalisée complète (cf. Partie 3.1.5). Elles sont ensuite séchées durant 24 h dans une salle à atmosphère contrôlée (température de 23 ± 1 °C et une humidité de $50\pm 1\%$), selon la méthode normalisée TAPPI/ANSI T 402 sp-2021,⁹² nécessaire pour les tests mécaniques.

2.2 Imprégnation des feuilles par la matrice céramique

Après l'étude comparative présentée en Partie 1.3.2, l'imprégnation des feuilles par la matrice céramique par voie liquide semble la plus adaptée et la plus économique pour obtenir un CMC à fibres longues. Un procédé sol-gel est donc choisi pour ce projet, en utilisant un alcoxyde de silicium, le TEOS.

2.2.1 Élaboration du précurseur céramique

Tel que présenté en Partie 1.3.2, Jiang et *al.* en 2022 ont obtenu une hydrolyse optimale du TEOS pour un rapport molaire $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}=1:6.2$.⁵¹ Dans leur étude, le système est catalysé en milieu acide à un pH de 2 pendant 20 min, à une température de 60 °C.

Au cours de ce projet, un protocole similaire est utilisé. De l'éthanol est ajouté en tant que co-solvant selon les proportions molaires $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}=1:1,3:6,2$, afin de démarrer l'hydrolyse du TEOS plus rapidement. Un catalyseur acide est utilisé, de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 M, pour descendre le pH de la solution proche de 2. Le mélange est maintenu sous agitation à 300 rpm durant 20 min à 60 °C sous pression atmosphérique. La solution S1 obtenue est du « polysiloxane liquide » (cf. Partie 3.2.1).

Afin d'élaborer la matrice céramique seule, de la NaOH à 0,1 M, en quantité équivalente à HCl pour remonter à un pH neutre (pH proche de 7) est ajouté à la solution S1, formant la solution S2. Le polysiloxane se gélifie alors plus rapidement (quelques minutes seulement, contre plusieurs jours sans catalyseur basique). Le gel est ensuite broyé sous forme de poudre, puis la poudre est traitée thermiquement selon le cycle thermique présenté en Partie 2.2.3.

2.2.2 Méthode d'imprégnation et mise en forme

Dans chaque cas, le précurseur précéramique utilisé est la solution S1 de polysiloxane, obtenue selon le protocole présenté en amont. Deux types de systèmes sont ainsi préparés :

✓ Système monocouche

Une pastille de 20 mm de diamètre issue des feuilles biosourcées est imprégnée de la solution précéramique à l'aide d'une seringue ($V= 0,5$ mL). Cette pastille est ensuite séchée à l'étuve à 60 °C jusqu'à formation du gel de polysiloxane, puis traitée thermiquement selon le cycle thermique présenté en Partie 2.2.3. Pour nommer ces échantillons, seul le type de fibres est noté. Par exemple, un échantillon monocouche de feuilles kraft phosphorylées avec le contre-ion sodium est nommé « KFP.Na ».

✓ Système multicouche

Les feuilles de fibres kraft, phosphorylées ou non, restent très fines. Afin d'élaborer des matériaux à meilleur tenue mécanique, des systèmes multicouches sont élaborés. Pour se faire, des pastilles de 20 mm de diamètre issues des feuilles biosourcées sont imprégnées chacune de la solution précéramique S1 à l'aide d'une seringue ($V=0,5$ mL). Elles sont ensuite déposées les unes sur les autres, afin de former un système multicouche. Le tout est séché à l'étuve à 60 °C jusqu'à formation du gel de la future matrice, puis traité thermiquement selon le cycle thermique présenté en Partie 2.2.3. Pour les nommer, le nombre de couche est rajouté à la fin de l'intitulé de chaque échantillon. Par exemple, un échantillon multicouche de 10 couches imprégnées de feuilles kraft phosphorylées avec le contre-ion sodium est nommé « KFP.Na_10 ».

2.2.3 Formation du matériau composite

Les CMC sont obtenus après traitement thermique des pastilles précédemment imprégnées, dans un four de type VAS (« *Vacuum Assisted Sintering* », frittage sous vide) à $T_{MAX} = 1850\text{ °C}$, avec un creuset de carbone graphite. L'atmosphère choisie est de l'argon. Le cycle thermique suivi est exposé en Figure 2.4. Ce cycle thermique est choisi en couplant les informations obtenues en rhéologie du précurseur céramique et en analyses ATG réalisées sur les divers échantillons (cf. Parties 3.1.2 et 3.2.1). Le palier à 300 °C permet de laisser les espèces gazeuses issues de la décomposition de la biomasse se dégager tout en limitant la formation de porosités grossières au sein de la pièce céramique. Ce traitement thermique a déjà été choisi dans des études précédentes.^{93,94} Suivant l'atmosphère et la température maximale (T_{MAX}) choisies (cf. Partie 1.3.2), il est attendu d'obtenir un matériau composite C/SiO₂. L'argon permet d'éviter la formation de nitrure de silicium et la T_{MAX} est trop faible pour permettre la carboréduction de la phase SiO₂.

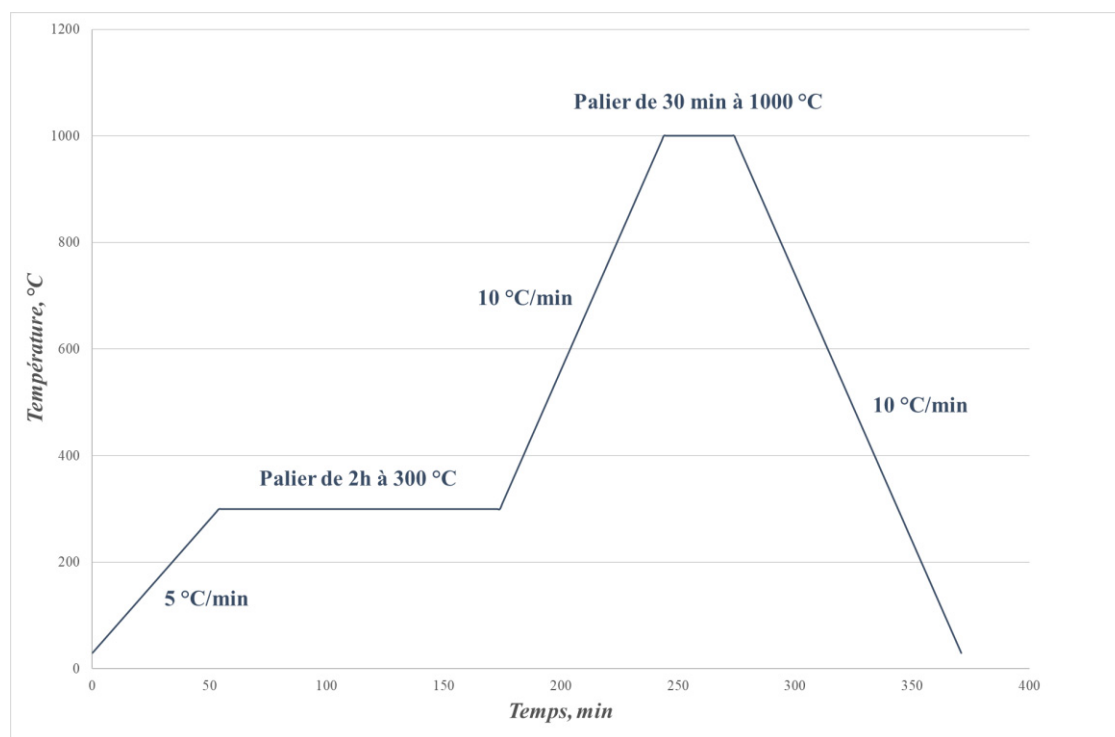


Figure 2.4 : Cycle thermique suivi pour former les CMC

Pour nommer les échantillons, ils ont tous en début le préfixe « CMC », puis se rajoute le type de feuilles utilisées et le nombre de couche (dans le cas des systèmes

multicouches). Par exemple, un échantillon obtenu après traitement thermique d'un système de 10 couches de feuilles de type Na se nomme : « CMC_KFP.Na_10 ».

2.3 Caractérisations des divers échantillons

De nombreuses techniques/méthodes sont réalisées pour caractériser les différents échantillons, et produire ce mémoire. Un inventaire, par ordre alphabétique, est présenté ici.

✓ *Analyse thermogravimétrique*

Cette technique d'analyse, nommée plus généralement ATG, permet de suivre la perte massique d'un échantillon en température. Les analyses peuvent être réalisées sur différentes atmosphères, réactives ou non. Cette technique permet notamment de déterminer le cycle thermique à suivre pour l'élaboration du matériau final. L'appareil utilisé est ATG/ATD STA 449 F3 Jupiter de la société Netzsch, les creusets sont en alumine et l'atmosphère utilisée est de l'argon.

✓ *Analyseur de qualité de fibres*

L'analyseur de qualité de fibre (FQA en anglais) permet d'effectuer une étude statistique des longueurs, des largeurs et des pourcentages de fines (de fibrilles présentes sur les fibres) des fibres étudiées. Une solution à 30% massique de fibres est déposée dans un bécher, puis pompée par l'appareillage. Un système photographique, couplé à un logiciel, permet de détecter les caractéristiques morphologiques des différentes fibres analysées. L'appareil utilisé est un OPTest Equipement Fiber Quality Analyzer.

✓ *Angle de contact*

En déposant un liquide sur une surface solide, un angle se forme. De nombreux paramètres régissent la valeur de cet angle, les principaux sont présentés dans un article de Hubbe *et al.* (2015).⁹⁵ En se concentrant sur les interactions physiques entre les constituants, la méthode de Owens-Wendt permet de calculer l'énergie de surface d'un solide *via* les angles de contact obtenus entre ce dernier et deux liquides à caractéristiques connues.⁹⁵ Les calculs de cette méthode sont détaillés en Annexe A. Les analyses sont réalisées sur un appareil FTA 400 Microdrop de la compagnie First Ten Angstroms.

✓ *Charge totale*

La détermination de la charge totale d'un échantillon par titrage conductimétrique permet de quantifier directement le nombre de charges en présence, et de calculer le taux d'atomes de phosphore présents sur les fibres phosphorylées. Afin de remonter à ce taux, les analyses sont à réaliser sur des fibres de type KFP.H. Le titrage est réalisé par du NaOH 0,1 M à l'aide d'un dosimètre, un 765 Dosimat Brinkmann sous atmosphère inerte d'azote, et un conductimètre de Thermo Orion. Quelques gouttes de NaCl sont ajoutées pour amplifier les pentes de la courbe du titrage. Le blanc réalisé sur les KF n'est pas soustrait aux résultats obtenus sur les KFP.

✓ *Diffraction des rayons X*

Cette technique, nommée plus généralement DRX, a pour but d'irradier un échantillon de rayons X afin de remonter à des informations sur sa structure et sa cristallinité. L'appareil utilisé est un D8 Kalpha moyen de Bruker, avec un détecteur linéaire LynxEye (3 ° d'ouverture). Les analyses sont réalisées avec la radiation Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sur des massifs (sous forme de feuilles ou de systèmes multicouches) de 10 à 90 ° avec un pas de 0,02 ° à une fréquence d'une seconde par pas. La cristallinité (CrI) des fibres est calculée à partir de la méthode de Segal (1959)⁹⁶ :

$$CrI = \frac{I(200) - I(110)}{I(200)} \times 100$$

Où I(200) et I(110) sont les intensités maximales des pics attribués à ces plans. Ils correspondent aux angles proches de 16,5 et 23 °.

✓ *Dosage UV-Visible*

Cette analyse élémentaire permet de quantifier la présence de groupement phosphate sur les fibres phosphorylées. Deux étapes la composent : digestion des fibres phosphorylées et un dosage UV-Visible, pour retrouver le taux de phosphore à l'aide d'une courbe d'étalonnage allant de 0,3 à 60 ppm de phosphore préparée en amont. Ces différentes étapes sont détaillées dans le mémoire de A. Ratier (2017).²⁴ Les résultats sont obtenus *via* un spectromètre UV-Visible HACH DR/400 U à une longueur d'onde de 715 nm.

✓ *Microscopie électronique à balayage couplé à de la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie*

Le MEB, couplé au spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permet d'observer visuellement, et de quantifier atomiquement des échantillons afin de connaître son architecture et sa composition atomique. Les analyses sont faites sur un MEB à 15 kV à pression variable. L'appareil utilisé est un Hitachi SU1510, couplé à un détecteur Oxford X-max 20 mm².

✓ *Résonance magnétique nucléaire*

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un phénomène qui a lieu lorsqu'un noyau atomique possède un spin nucléaire non nul. Tel un petit aimant, le noyau, soumis à un champ magnétique, va se « déplacer ». Ce déplacement donne des indications sur l'environnement atomique du noyau étudié. Des spectres ¹³C et ³¹P sont donc réalisés au centre de recherche NanoQAM, à l'UdeM de Montréal, à l'aide d'un spectromètre RMN CP-MAS solide 400 MHz, un Bruker Avance III HD. Les spectres sont acquis à une vitesse de rotation de 10 Hz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Les références utilisées pour les spectres RMN ¹³C et ³¹P sont respectivement le tétraméthylsilane et l'acide phosphorique.

✓ *Rhéologie en température*

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Dans le cadre de ce projet, la matrice céramique change d'état, passant de liquide lors de l'imprégnation à solide lors de l'étape du séchage. Afin d'optimiser le cycle thermique, de minimiser les pertes céramiques et de favoriser la formation d'un matériau homogène, une étude rhéologique est nécessaire. Cette étude est réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotationnel (Haake Mars III de ThermoScientific, logiciel RheoWin) avec une géométrie cône-plan de 35 mm. La mesure est réalisée durant 2 h, à une température de 60 °C, le précurseur céramique (solution S1) étant placé entre les plaques. Une amplitude de déformation de $\gamma_0 = 0,1$ est choisie pour assurer un régime linéaire de déformation oscillatoire avec une fréquence de 1 Hz. Le rhéomètre est couplé à un spectromètre infrarouge en mode ATR (Nicolet IS10 de ThermoScientific, logiciel OMNIC). Deux acquisitions sont réalisées par minute. Le domaine de nombre d'ondes

étudié est de 600 à 4000 cm^{-1} , pour un total de 16 scans afin d'obtenir une résolution de 1 cm^{-1} .

✓ *Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier*

La spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF, ou généralement FTIR en anglais) permet, *via* l'étude des différents modes de vibrations de liaisons chimiques au sein de molécules,⁹⁷ de remonter notamment à la nature des groupements chimiques présents sur ces dernières. Les analyses sont réalisées sur un spectromètre ATR (Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR, logiciel OMNIC). Le domaine de nombre d'ondes étudié est de 600 à 4000 cm^{-1} , pour un total de 16 scans afin d'obtenir une résolution de 1 cm^{-1} .

✓ *Spectrométrie photoélectronique à rayons X*

Nommée spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS en anglais), cette méthode de spectrométrie semi-quantitative permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon en surface (environ 5-10 nm de profondeur d'analyse). Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD, avec une source monochromatique Al $K\alpha$ (12 mA, 15 kV). La fonction de travail est calibrée de sorte à donner une énergie de liaison de l'or métallique Au à 84,0 eV. La dispersion est ajustée pour donner une énergie de liaison du cuivre métallique Cu $2p^{3/2}$ à 932,6 eV. Le système de neutralisation de charge Kratos est utilisé pour chaque analyse. Néanmoins, cette neutralisation est complétée de sorte à caler le signal du carbone aliphatique (C-H_x) C 1s à 282,8 eV. La pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-9}$ Torr. Les spectres larges sont obtenus sur une aire d'analyse d'environ 700x300 μm et une résolution de 160 eV (Pass Energy). Les spectres Haute Résolution (HR) sont obtenus sur une même aire d'analyse à une résolution de 20 eV (Pass Energy). Le logiciel CasaXPS permet d'analyser les spectres, avec des courbes mélangeants généralement 70% de Gaussien et 30% de Lorentzien. La base de données utilisée pour identifier les divers signaux est « XPS fitting ».⁹⁸

✓ *Stalagmométrie – Tension de surface*

Regroupée sous le terme de « tension superficielle » avec l'énergie de surface, cette notion est l'équivalente pour les fluides de l'énergie de surface pour les solides. La tension

de surface de la solution S1 est déterminée par une analyse goniométrique, la méthode de la goutte pendante, appelée aussi stalagmométrie.⁹⁹ Elle consiste à observer une goutte de profil, et de combiner les informations sur la forme et la taille de cette goutte, et la densité du précurseur pour calculer la tension de surface du fluide étudié *via* la loi de Tate.¹⁰⁰ Le montage utilisé est l'équipement Digidrop de la société GBX.

✓ *Taux d'humidité*

Le taux d'humidité permet de calculer la valeur exacte de la masse des fibres. En effet, les fibres kraft de résineux, phosphorylées ou non, sont hydrophiles. Elles absorbent donc l'humidité de l'air et « s'alourdissent ». Pour le déterminer, les fibres sont séchées à 105 °C durant 24 h dans un four traditionnel. Le taux d'humidité vaut la différence de masses entre les fibres humides et séchées, le tout divisé par la masse des fibres humides.

✓ *Test physiques sur les feuilles*

Ces tests permettent de remonter aux propriétés mécaniques et morphologiques des feuilles, futurs renforts des matériaux composites. Les propriétés physiques des feuilles sont déterminées suivant divers méthodes normalisées. Les propriétés mécaniques (élongation à la rupture, absorption de l'énergie de rupture par traction (TEA) et module d'élasticité), sont obtenues selon la méthode normalisée TAPPI/ANSI T 494 om-2022.¹⁰¹ L'indice de déchirure est obtenu à l'aide d'un tester de déchirement Elmendorf. Quant à l'épaisseur des feuilles, les valeurs sont déterminées à l'aide d'un appareil de Testing Machine Inc., un Model 549 E Micrometer.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre reprend les différents résultats obtenus suivant le plan expérimental présenté en Figure 2.1. Certains résultats sont notés avec des incertitudes. Ce sont des incertitudes de répétabilité, évaluées à l'aide de 3 à 10 échantillons suivant les analyses. La détermination par calcul de ces incertitudes est présentée en Annexe B.

3.1 Un renfort biosourcé : des feuilles de fibres kraft phosphorylées

De la réaction de phosphorylation jusqu'à l'élaboration des feuilles de fibres kraft phosphorylées, cette partie compile les informations nécessaires pour appréhender le comportement des renforts biosourcés au sein du CMC par la suite. Différents types de renforts sont préparés, selon la nature des contre-ions présents sur le groupement phosphate.

3.1.1 Greffage de groupements phosphates sur les fibres

Après la réaction de phosphorylation (Figure 2.2), d'un lavage à l'eau et d'un séchage à atmosphère ambiante durant une nuit, une étude IRTF (Figure 3.1) est réalisée pour mettre en évidence la présence de nouveaux groupements chimiques à base de phosphore sur les fibres.

Les UAG de la cellulose du papier kraft brut sont identifiées en spectroscopie IRTF par les absorptions dues aux vibrations d'élongation des liaisons C-H au sein des groupements $-CH_2$, $-CH$ entre 2850 et 3000 cm^{-1} et à la vibration de déformation de ces mêmes liaisons vers 1450 cm^{-1} .³¹ La signature des vibrations d'élongation de la liaison C-O d'un éther est également observée entre 1150 et 1050 cm^{-1} .^{90,102} Une fois les fibres phosphorylées, de nouvelles bandes sont identifiées. Les absorptions des vibrations d'élongation des liaisons P=O, P-OH et P-O-C sont observées respectivement

à 1227 cm^{-1} , 915 cm^{-1} et 833 cm^{-1} .^{14,36} Elles sont caractéristiques des groupements phosphates, et notamment de l'acide phosphorique (avec P=O et P-OH). La présence de liaison P-O-C confirme le greffage des phosphates sur les fibres kraft (KF). De plus, une bande à 3060 cm^{-1} est associée à la vibration de déformation des liaisons N-H.³¹ Ces liaisons sont issues de la décomposition de l'urée lors du traitement thermique.¹⁰³ À 1435 cm^{-1} , la bande observée est associée à une interaction P-O(NH₄⁺).³⁶ Elle met en évidence le type hybride (KFP.Hyb) des fibres phosphorylées avec les groupements NH₄⁺. La bande à 1650 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation de l'eau adsorbée, présente une absorbance plus importante pour les KFP.Hyb que pour les KF.¹⁰⁴ Ce comportement est associé au caractère plus hydrophile des KFP.Hyb. Pour finir, un épaulement vers 1700 cm^{-1} est observé. Il est associé à la vibration d'élongation de la double liaison C=O, liaison présente sur le carbamate. Ce composé azoté obtenu est discuté plus en détail par la suite, avec les résultats obtenus en XPS.

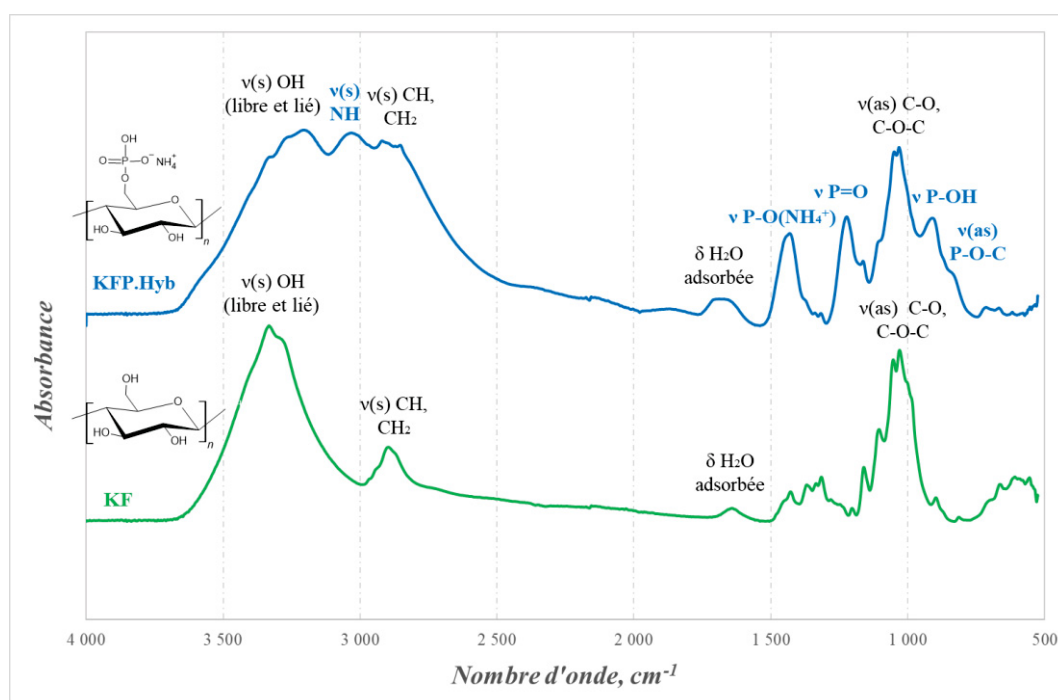


Figure 3.1 : Spectres IRTF des KF et KFP.Hyb

Le greffage des groupements phosphore est également mis en évidence en spectroscopie de RMN. Sur les spectres de RMN ¹³C (Figure 3.2), dans les deux cas, les mêmes signaux principaux sont observés, de positions et d'intensités sensiblement

proches. Le Tableau 3.1 récapitule les positions obtenues expérimentalement des signaux principaux des deux types de fibres. Le signal proche de 105 ppm est attribué au carbone C1 de l'UAG, celui vers 90 ppm au C4, les signaux entre 82 et 70 ppm aux C2, C3 et C5 et le signal entre 66 et 63 ppm au C6.³¹ La réaction de phosphorylation n'a donc pas perturbé le squelette « cellulosique » des fibres. D'autres études confirment ce résultat.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

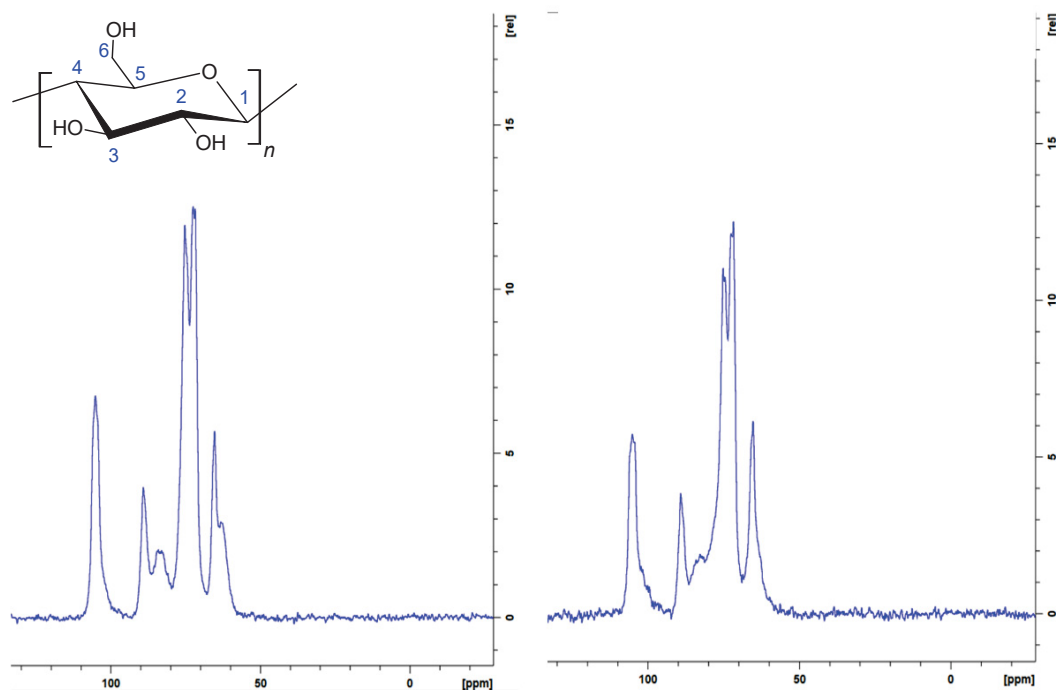


Figure 3.2 : Spectres RMN ^{13}C de KF (à gauche) et KFP.Hyb (à droite)

Tableau 3.1 : Positions et attributions de signaux des spectres RMN ^{13}C

Echantillon	Positions des signaux, ppm	Attribution	Echantillon	Positions des signaux, ppm	Attribution
KF	65,3	C6	KFP.Hyb	65,3	C6
	71,8	C2, C3 et C5		71,8	C2, C3 et C5
	75,2			75,1	
	84,1			82,7	
	89,1	C4		89,1	C4
105,2	C1	105,1	C1		

Une analyse RMN ^{31}P (Figure 3.3) est ensuite réalisée pour connaître l'environnement atomique des atomes de phosphore sur les fibres. Quatre signaux principaux sont observés, respectivement à 15,40, -0,72, -10,16 et -21,26 ppm. Les signaux symétriques, vers 90 et

-90 ppm sont des signaux de rotation résultants de l'anisotropie de l'échantillon solide.¹⁰⁴ Les signaux à -0,72 et -10,16 ppm sont respectivement attribués à des groupements ortho et pyrophosphates présents sur les KFP.Hyb.^{31,105,108} Les signaux à 15,40 et -21,26 ppm ne sont pas identifiés avec la littérature.

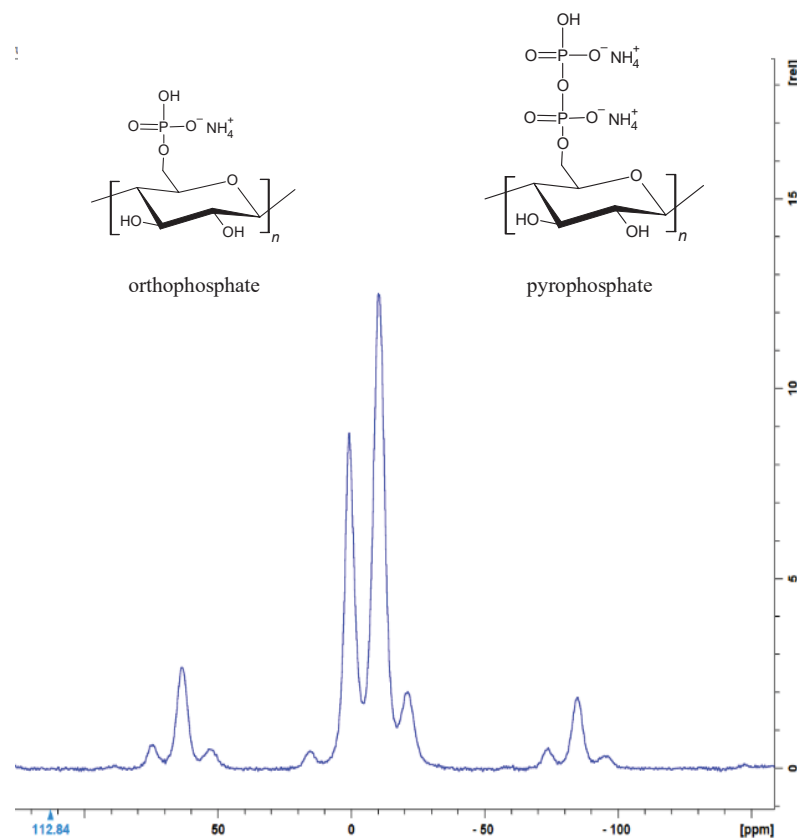


Figure 3.3 : Spectre RMN ³¹P des KFP.Hyb

Les deux analyses qualitatives, IRTF et RMN ³¹P, ont permis de mettre en évidence le greffage de groupements phosphates sur les KFP.Hyb. Afin de quantifier la quantité de phosphore greffé, des analyses élémentaires (dosage UV-Visible, EDS et XPS) sont réalisées, ainsi qu'un titrage conductimétrique. Les résultats obtenus sont exposés en Tableau 3.2.

Que ce soit en surface ou au sein de l'échantillon, le taux de phosphore semble assez homogène (environ 6-8% molaire). Ce résultat est assez éloigné de celui obtenu par Ablouh *et al.* (2021).³¹ En effet, leurs KFP.Hyb possédaient un taux de phosphore deux à trois fois plus important en surface qu'au sein du massif. L'incertitude de répétabilité

calculée sur les résultats obtenus par dosage est très élevée. Cependant, ce résultat confirme également la présence de phosphore au sein des KFP.Hyb.

Tableau 3.2 : Taux de phosphore obtenu par analyses élémentaires

Echantillon	En % atomique				En % massique		
	EDS	Charge totale	XPS	Dosage UV-Visible	EDS	Charge totale	Dosage UV-Visible
KFP.Hyb	6	6,0±0,1	5,6	8,1±1,6	1,11	1,1±0,1	1,5±0,7

En observant la cartographie EDS des KFP.Hyb (Figure 3.4), le phosphore semble être réparti de manière homogène sur l'ensemble des KFP.Hyb. Ce résultat est en accord avec la littérature.³¹ Dans l'hypothèse de potentielles interactions entre la matrice et les phosphates des renforts du matériau composite, l'uniformité en surface du phosphore sur les fibres phosphorylées permettrait de lier de manière homogène fibres et matrice au sein du matériau composite final.

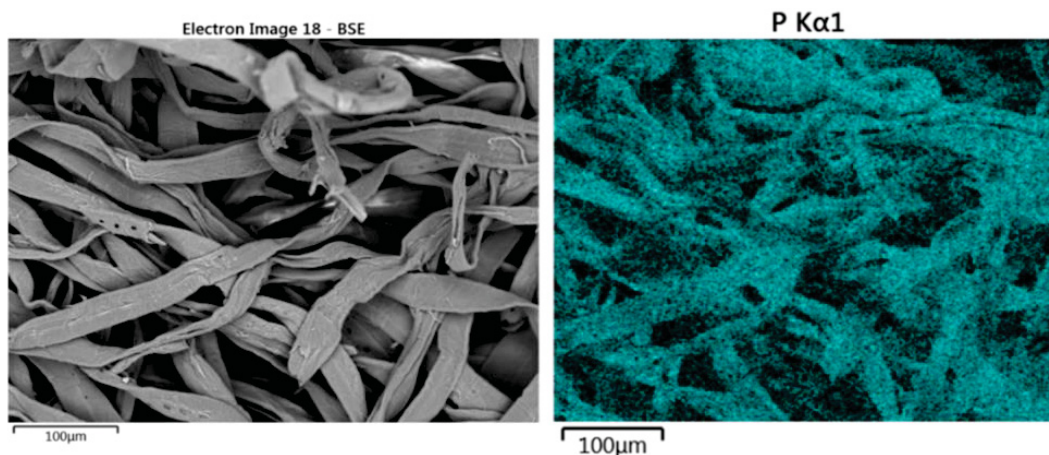


Figure 3.4 : Image MEB en BSE (à gauche) et cartographie EDS des KFP.Hyb (à droite)

Les spectres obtenus en XPS-HR (Figure 3.5) permettent de confirmer la présence des phosphates sur les KFP.Hyb, sous forme $(\text{PO}_4)^{3-}$ à 191,3 eV. Le spectre du N 1s met en évidence deux types de groupements azotés : des ions ammoniums (NH_4^+) à 401,7 eV et des carbamates à 399,8 eV. De formule $\text{R-HN}-(\text{C}=\text{O})\text{O-R}'$, les carbamates sont des co-produits formés au cours de la réaction de phosphorylation des fibres par réaction entre la cellulose et l'urée décomposé. Ils avaient déjà été observés dans la littérature.³⁶

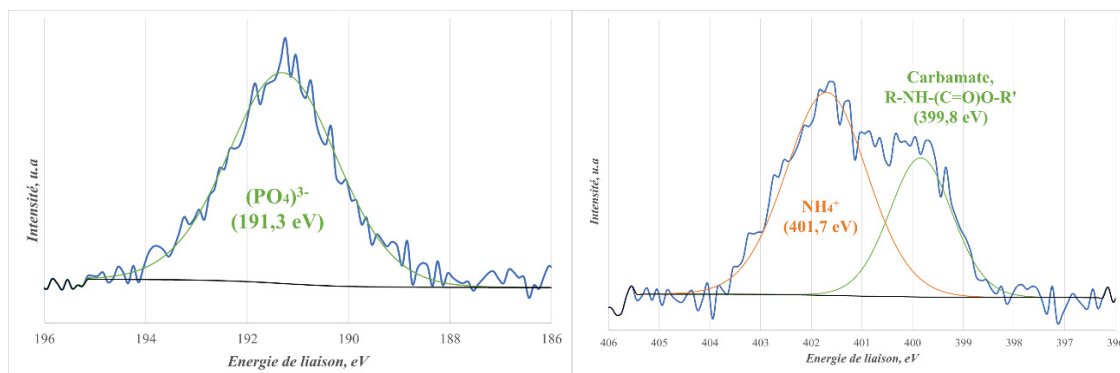


Figure 3.5 : Spectres XPS des KFP.Hyb, avec celui du P 2s (à gauche) et celui du N 1s (à droite)

3.1.2 Comportement thermique des fibres phosphorylées

Afin de connaître le comportement thermique des KF et des KFP.Hyb, des analyses ATG sont effectuées sous argon (Figure 3.6). Le cycle thermique choisi est le suivant : chauffe de 25 à 300 °C à 5 °C.min⁻¹, palier de 2 h à 300 °C, chauffe 300 à 1000 °C à 10 °C.min⁻¹, palier de 30 min à 1000 °C, et enfin un refroidissement à 10 °C.min⁻¹ jusqu'à T_{amb}. Ce cycle est présenté en amont, en Partie 2.2.3.

La masse de ces KF est stable entre 30 °C et 220 °C. Puis, une perte de masse de 75,4% est observée entre 220 et 600 °C. Elle est associée à la décomposition des KF en espèces inorganiques carbonées. Le comportement global de ces fibres est déjà connu dans la littérature.^{11,109,110} Concernant les KFP.Hyb, une proposition de mécanisme du comportement des fibres phosphorylées à l'acide phosphorique est faite par Ablouh *et al.* en 2021.³¹ Selon eux, quatre domaines peuvent être définis : I – 30 à 100 °C, déshydratation des fibres ; II – 100 à 250 °C, départ de H₃PO₄ des fibres et formation de la couche carbonée protectrice ; III – 250 à 600 °C, dégradation des fibres et condensation des espèces phosphorées (H₄P₂O₇ et HPO₃) ; et IV – Températures supérieures à 600 °C, condensation des pentoxyde de phosphore (P₂O₅) et fin de dégradation des fibres. En observant la courbe obtenue pour les KFP.Hyb (Figure 3.6), deux domaines sont bien définis : le premier est une somme des domaines II et III d'Ablouh *et al.*³¹ entre 190 et 590 °C ; et le second s'apparente à leur domaine IV après 590 °C. Ce résultat correspond également à d'autres trouvés dans la littérature.^{11,110}

Globalement, les KFP.Hyb commencent à se dégrader à une température plus basse que les KF. Toutefois, deux phénomènes différencient leur comportement thermique respectif. Tout d'abord, la couche carbonée formée à 190 °C protège en partie les KFP.Hyb et leur permet d'obtenir un meilleur rendement massique de dégradation après traitement thermique par rapport aux KF. De plus, le phosphore présent au sein des KFP.Hyb se condense en de nouvelles phases phosphorées, non présentes sur le KF après traitement thermique.³¹

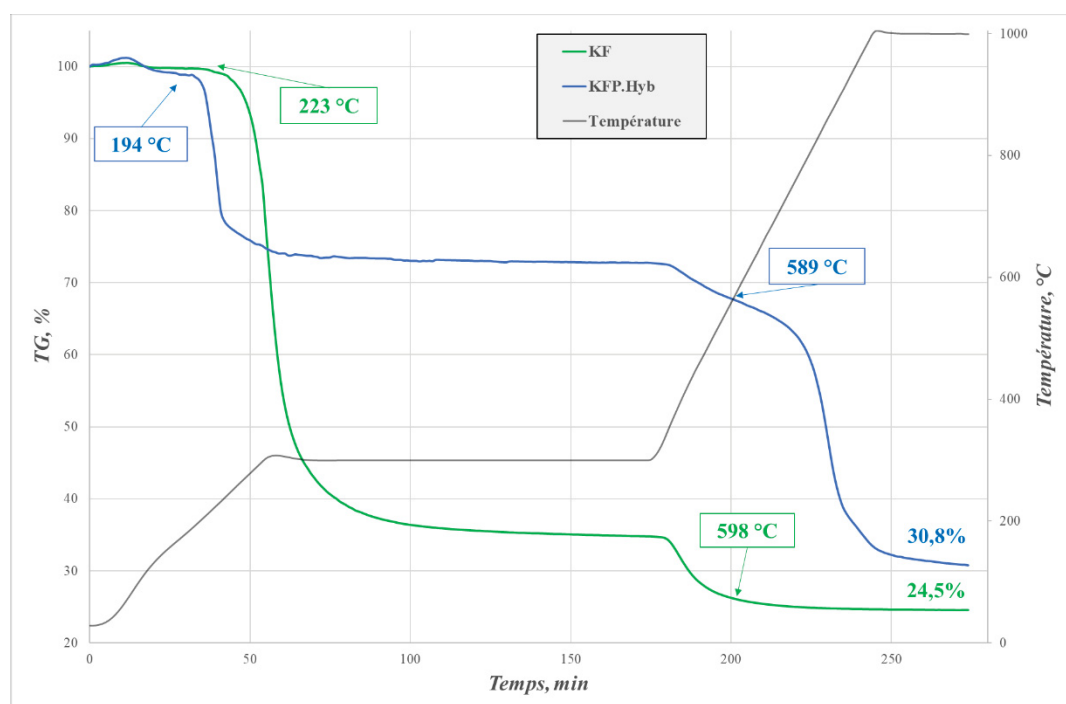


Figure 3.6 : Courbes ATG de KF et de KFP.Hyb

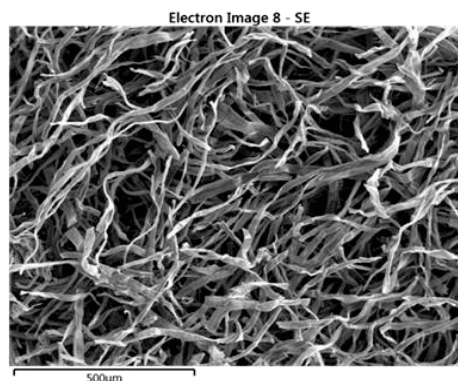
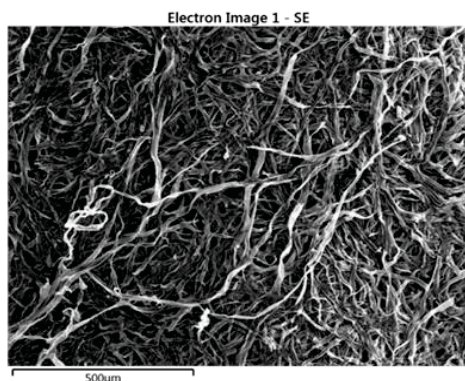
Des analyses MEB/EDS sont ensuite réalisées pour obtenir plus d'informations sur la morphologie et la composition chimique des fibres obtenues après traitement thermique. Ces fibres sont nommées KF_pyr et KFP.Hyb_pyr, respectivement de fibres kraft pyrolysées et de fibres kraft phosphorylées de type hybride pyrolysées. Leurs images MEB sont en Figure 3.7. Leurs compositions atomiques sont, quant à elles, présentées dans le Tableau 3.3. Les fibres sont composées dans les deux cas d'une grande majorité de carbone. Du charbon s'est formé. Les KFP.Hyb_pyr conservent cependant un faible taux de phosphore (2,5% atomique).

Tableau 3.3 : Compositions atomiques des feuilles KF_pyr et KFP.Hyb_pyr en EDS

Echantillon	%C	%O	%P	Autres
KF_pyr	95,4	3,3		1,4
KFP.Hyb_pyr	90,5	5,0	2,5	2,0

En MEB, les KF_pyr paraissent translucides. Cet aspect translucide apparait car la profondeur d'analyse des électrons secondaires (proche de 1 μm) est supérieure à la largeur des fibres. Dans ce cas-là le diamètre des fibres est divisé par 20, voir 30 par endroit(cf. Partie 3.1.3). Ce résultat paraît logique puisque les KF_pyr ont perdu quasiment 90% de leur masse après traitement thermique. Les KF_pyr semblent donc posséder suffisamment de résidus pour conserver leur forme, mais trop peu pour avoir un diamètre suffisant important pour ne pas paraître translucides en MEB-SE (SE de « électrons secondaires »). Les KF_pyr ne contiennent d'ailleurs plus de fibrilles en surface non plus. Les KF_pyr ont donc été fortement dégradées. A l'inverse, les KFP.Hyb_pyr ne sont pas translucides. Or les KFP.Hyb_pyr ont un meilleur rendement massique de dégradation que les KF_pyr en ATG (Figure 3.6). Cette différence de masse résiduelle peut expliquer cette différence visuelle entre ces deux types de fibres.

Globalement dans les deux cas, les fibres sont dégradées par le traitement thermique. Cependant, l'usage d'une atmosphère inerte, l'argon, permet d'obtenir des fibres après un traitement thermique de 1000 °C. Les KFP.Hyb présentent un meilleur comportement thermique que les KF. Cependant, les KFP.Hyb ne représentent qu'un type des fibres phosphorylées : en modifiant le contre-ions présent sur le groupement phosphate, les propriétés des fibres changent. Une étude comparative de deux différents types de fibres phosphorylées est donc effectuée.



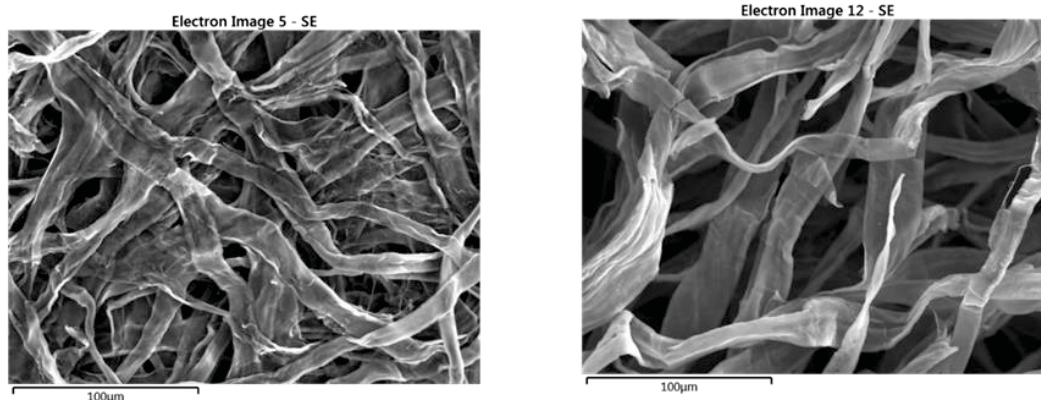


Figure 3.7 : Images MEB, en SE, des KF_pyr (à gauche) et des KFP.Hyb_pyr (à droite)

3.1.3 Différents types de fibres phosphorylées

Deux types de fibres phosphorylées sont préparés, suivant la méthode présentée en Partie 2.1.2 : KFP.Hyb et KFP.Na. Conservant un même squelette cellulosique, seules les différentes interactions groupements phosphates – contre-ions devraient distinguer ces deux types de fibres. Une nouvelle analyse IRTF est réalisée (Figure 3.8).

Les spectres des deux types de KFP sont sensiblement proches. Les fonctions de l'UAG et celles associées aux groupements phosphates sont à nouveau observées. Cependant, les bandes liées à de l'azote ne sont pas observées dans les KFP.Na ($3060\text{ cm}^{-1} = \text{N-H}$ des groupements NH_4^+ et $1435\text{ cm}^{-1} = \text{P-O}(\text{NH}_4^+)$), ou sont moins intenses et cachées par les bandes voisines. Il est également observé une diminution de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} , initialement attribué aux carbamates. Ces deux observations peuvent représenter deux phénomènes non concurrents : le départ des groupements NH_4^+ au profit des Na^+ et une décarbamation partielle de la cellulose sous l'effet du lavage alcalin.¹¹¹ A l'inverse, l'amplitude de la bande associée à la vibration de déformation de l'eau adsorbée semble plus importante pour les KFP.Na que les KFP.Hyb. Ce résultat, attendu car les KFP.Na sont plus hydrophiles que les KFP.Hyb, est en accord avec la littérature.³⁴

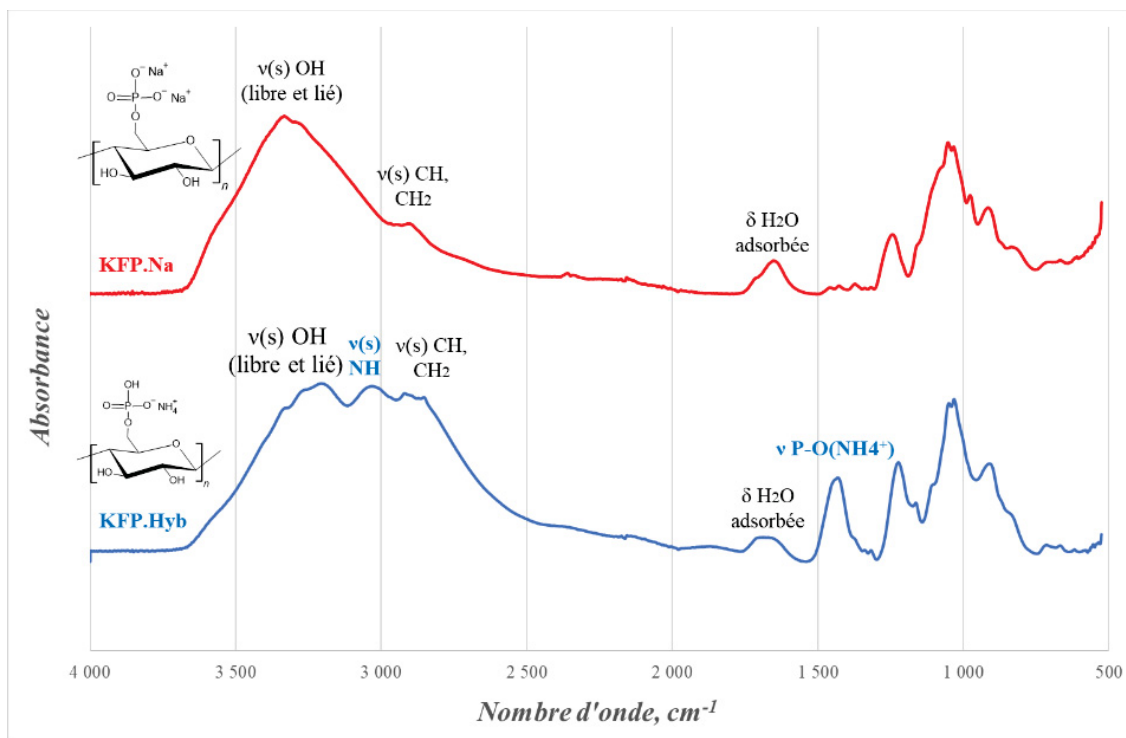


Figure 3.8 : Spectres IRTF de divers types de KFP

Des analyses élémentaires sont réalisées pour quantifier les contre-ions présents sur les fibres. (Tableau 3.4). Malgré un lavage à la NaOH, utilisé pour remplacer les contre-ions NH_4^+ et H^+ des KFP.Hyb par ceux Na^+ , une faible quantité d'azote est identifiée sur les KFP.Na. Cette quantité confirme la présence de carbamates résiduels. Pour finir, les augmentations des taux d'azote et de sodium, respectivement sur les KFP.Hyb et KFP.Na confirme le changement de contre-ions présents sur les divers types de KFP.

Tableau 3.4 : Compositions atomiques des divers types de KFP (EDS et XPS)

Technique	Echantillon	%C	%O	%P	%N	%Na
EDS	KF	69,0	31,0			
	KFP.Hyb	48,6	34,2	6,0	11,1	0,2
	KFP.Na	50,3	35,4	5,4	1,3	7,6
XPS-HR	KF	72,9	27,1			
	KFP.Hyb	53,7	35,7	5,6	5,0	
	KFP.Na	53,8	34,7	6,3	2,1	3,1

En XPS-HR (Figure 3.9), les KFP.Na présentent des groupements phosphates à une énergie proche de celle des KFP.Hyb (cf. Figure 3.5, avec respectivement 191,0 eV et 191,3 eV). L'environnement atomique du groupement phosphate, soit son accroche à la cellulose, n'est donc pas perturbé par le changement de contre-ions. Cependant, les KFP.Na présente un pic caractéristique des ions sodium (Na^+) à 1071,3 eV, non observé sur le spectre des KFP.Hyb.

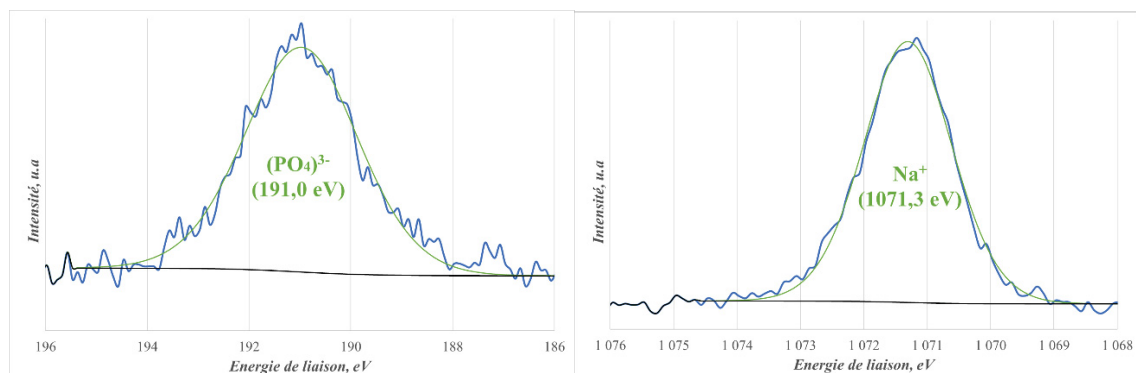


Figure 3.9 : Spectres XPS des KFP.Na, avec celui du P 2s (à gauche) et celui du Na 1s (à droite)

Le Tableau 3.5 permet ensuite de regrouper les valeurs morphologiques des divers types des KFP, ainsi que leurs valeurs de taux d'hydratation. Afin d'avoir une base comparative, celles des KF sont aussi notées dans ce tableau. La réaction de phosphorylation a réduit la longueur des KFP (de type Hyb et Na). Le phénomène inverse est observé pour la largeur des fibres. Le taux de fines, de fibrilles en surface, restent sensiblement équivalents pour les KF et les KFP.Hyb. Il est légèrement inférieur pour les KFP.Na par rapport aux autres. En prenant en compte le taux d'humidité des divers types de fibres, il est confirmé que les KFP.Na sont les plus hydrophiles, suivies des KFP.Hyb et des KF. Ce résultat s'explique en raison de l'effet Gibbs-Donnan.²⁴ Les fibres contenant des cations électropositifs ont tendance à absorber plus d'eau pour équilibrer les charges en leur sein. A noter que pour cette étude, les longueurs des fibres phosphorylées sont anormalement grandes comparativement aux résultats obtenus par d'autres études utilisant de l'acide phosphorique.^{31,90} En effet, de pKa faible, l'acide dégrade habituellement fortement les fibres lors de la réaction de phosphorylation. Malgré des conditions expérimentales principales identiques entre eux et nous, chaque étape de préparation n'est

pas décrite précisément dans leurs travaux. Dans les travaux ci-présents, les fibres, KF ou KFP en général, ont subi le moins de contraintes mécaniques possibles (broyage, défibrillation, etc.) en favorisant des immersions dans l'eau durant une nuit pour les délier, pour conserver leur intégrité. Autre observation, les KFP.Na sont plus petites que les KFP.Hyb. Pourtant le lavage alcalin n'a pour but que de changer le contre-ion présent sur les fibres. Le résultat inverse est présenté dans le mémoire A. Ratier,²⁴ ses KFP.Na étaient plus grandes que ses KFP.Hyb, mais il ne s'était pas attardé sur ce phénomène.

Tableau 3.5 : Caractéristiques morphologiques et le taux d'hydratation des KF et KFP

Nature fibres	FQA			Taux d'humidité, %
	<i>Longueurs, mm</i>	<i>Largeur, μm</i>	<i>Taux de fines, %</i>	
KF	1,923±0,006	26,3±0,3	18,5±0,1	7,5±0,2
KFP.Hyb	1,694±0,025	34,3±0,5	18,4±1,0	11,2±0,6
KFP.Na	1,367±0,049	39,5±0,6	14,3±1,2	17,0±0,2

Pour résumer, les fibres phosphorylées (KFP.Hyb et KFP.Na) sont plus courtes et plus larges que les KF. Avec un facteur de forme plus faible que celui des KF (respectivement 49,4 et 34,6 contre 73,1), il est attendu que les KFP (Hyb et Na) présentent des propriétés mécaniques plus faibles que les KF. Cette hypothèse est en partie confirmée en Partie 3.1.5, avec l'étude des propriétés mécaniques des feuilles KF et KFP.

Puis, des ATG des divers types de fibres sont réalisées (Figure 3.10). Tout d'abord, les KFP.Na présentent un meilleur rendement massique de dégradation après traitement thermique que les KFP.Hyb. De plus les KFP.Hyb présente une allure de courbe de pertes de masse en température légèrement différente à celle des KFP.Na. La température de début de perte de masse (déshydratation non comprise) est plus importante pour les KFP.Na que les KFP.Hyb (230 °C contre et 190 °C pour KFP.Hyb). Enfin, les KFP.Na perdent une masse plus importante entre 50 et 150 °C que les autres. Associé à la déshydratation de l'eau, ce phénomène est plus important pour les KFP.Na car elles sont plus hydrophiles. Cette hypothèse confirmerait les valeurs de taux d'hydratation obtenues en Tableau 3.5.

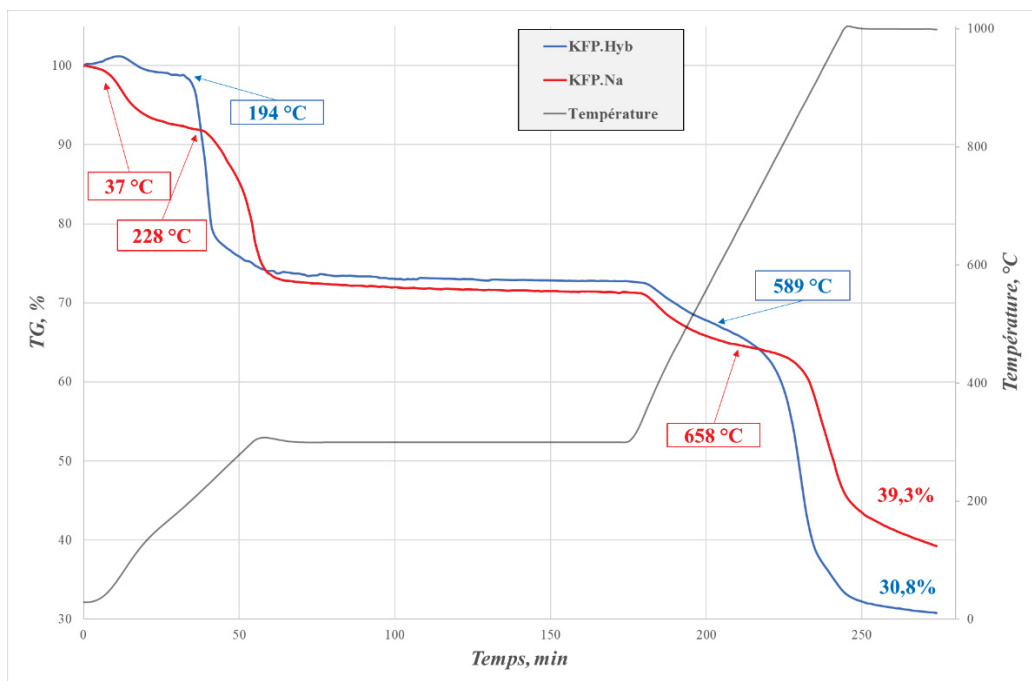


Figure 3.10 : Courbes ATG de KFP.Hyb et de KFP.Na

Pour finir, la détermination des énergies de surface des fibres est réalisée. Les résultats obtenus (Tableau 3.6) sont calculés à l'aide du modèle d'Owens-Wendt (Annexe A). Les valeurs obtenues pour les énergies de surfaces et leurs composantes sont calculées à partir des valeurs moyennes des angles déterminés expérimentalement.

Il est observé que l'angle de contact avec l'eau des fibres phosphorylées (KFP.Hyb et KFP.Na) est inférieur à celui obtenu pour les KF. L'ajout de groupement phosphate a, en effet, rendu les fibres plus hydrophiles, confirmant les études ATG et de taux d'hydratation discutées en amont. A noter que les KFP.Na semblent plus hydrophiles que les KFP.Hyb, confirmant à nouveau l'hypothèse émise précédemment. Après calcul, il est observé que la composante dispersive (γ_d) des énergies de surface de ces échantillons reste proche. Seule la composante polaire (γ_p) augmente pour les fibres phosphorylées (multipliée par deux par rapport à celle de KF), augmentant ainsi leurs énergies de surface totales par rapport à celle des KF. L'ajout de groupements phosphates lors de la réaction de phosphorylation crée des dipôles électrostatiques au sein des fibres. Ces dipôles pourraient jouer un rôle d'accroche lorsque les fibres sont en contact avec la matrice céramique.

Tableau 3.6 : Angle de contact et énergies de surface des KF et KFP

Nature fibres	Angle de contact, °		Calcul Méthode de Owens-Wendt		
	<i>Eau</i>	<i>Formamide</i>	$\gamma, \text{mN.m}^{-1}$	$\gamma_d, \text{mN.m}^{-1}$	$\gamma_p, \text{mN.m}^{-1}$
KF	75,1±1,8	48,1±1,5	44,6	39,6	5,0
KFP.Hyb	53,2±1,0	32,7±0,6	49,6	39,4	10,2
KFP.Na	46,8±0,7	28,7±0,6	51,8	40,3	11,5

3.1.4 Des fibres plus chargées, mais de même morphologie

Pour simplifier le discours dans cette partie, les fibres phosphorylées sont nommées KFP, regroupant ainsi les résultats obtenus pour les KFP.H (charge totale) et les KFP.Hyb (MEB). En effet, pour déterminer le taux de phosphore des fibres phosphorylées par titrage conductimétrique en Partie 3.1.1, il doit être réalisé sur les KFP.H. Cependant, le résultat obtenu avec les KFP.H peut s'apparenter à celui qui aurait pu être obtenu avec les KFP.Hyb ou sur les KFP.Na.³⁴

Les charges totales des KF et des KFP sont donc respectivement de (39±1) et de (2238±11) mmol.kg⁻¹. Un facteur supérieur à 50 sépare ces deux valeurs, en accord avec la littérature.^{34,107} Les KFP sont donc bien plus chargées électrostatiquement que les KF initiales. Tels qu'observé à l'aide des images MEB (Figure 3.11), les charges créent des répulsions entre les KFP, leur permettant d'obtenir une morphologie moins compacte pour leur « matelas » que pour celui de KF. La plus faible compacité des KFP induit un réseau de fibres moins cohérent et moins lié, ce qui altère les propriétés mécaniques des feuilles KFP, discuté en Partie 3.1.5. Cependant, dans le cadre de l'élaboration d'un CMC, la structure plus ouverte et plus aérée des KFP s'est avérée bénéfique pour permettre une meilleure imprégnation de la préforme fibreuse (c'est-à-dire des feuilles KFP) par la matrice. En effet, la voie liquide est moins mouillante que celle gazeuse en général (cf. Partie 1.3.2), elle ne permet pas de bien imprégner une structure trop compacte.

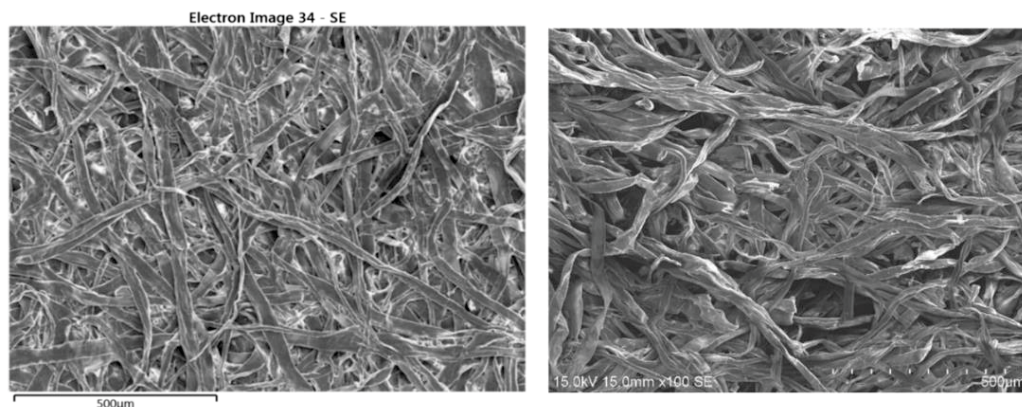


Figure 3.11 : Images MEB en SE des KF (à gauche) et des KFP.Hyb (à droite)

Les trois diffractogrammes réalisés (Figure 3.12) peuvent être annexés par la fiche JCPDS 00-050-2241 de la cellulose native (Cellulose I). Parmi cette fiche, il est retrouvé les pics à $16,5^\circ$ et $22,8^\circ$, attribués respectivement aux plans (110) et (200) de la cellulose I selon des indices de Miller. Les taux de cristallinité des fibres obtenus (Tableau 3.7) sont cohérents avec ceux dans la littérature.¹¹²⁻¹¹⁵ Seul celui des KFP.Na est légèrement inférieur à celui de KF.

Pour résumer, l'ajout de phosphore, et donc de charges, sur les KF a modifié l'agencement des fibres entre elles. Cependant, cet apport de charge n'a eu aucun impact sur la structure globale du matériau, conservant une organisation et cristallinité proches. Pour l'élaboration d'un CMC à renforts biosourcés, les KFP sont moins compactes que les KF, ce qui facilite leur imprégnation par le précurseur précéramique sous forme liquide.

Tableau 3.7 : Cristallinité des KF et KFP

Nature	Intensité relative de (110), %	Intensité relative de (200), %	Taux de cristallinité
KF	34,0	99,1	65,7%
KFP.Hyb	17,5	46,3	62,2%
KFP.Na	12,5	28,4	56,0%

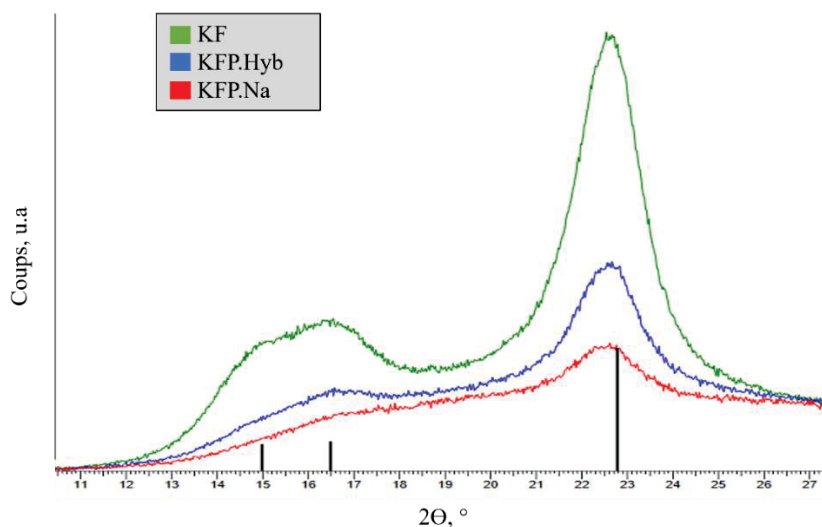


Figure 3.12 : Diffractogrammes des KF, KFP.Hyb et KFP.Na

3.1.5 Mise en forme des fibres en feuilles

Les KF, les KFP.Hyb et les KFP.Na sont mises en forme en feuilles à l'aide de la méthode présentée en Partie 2.1.3. Une étude dimensionnelle de ces feuilles est d'abord réalisée (Tableau 3.8). Telles que présentées précédemment, les feuilles de KFP ne sont pas formées de la même manière que les feuilles de KF. Sans l'étape de pressage, il est logique d'obtenir des feuilles plus épaisses dans le cas des feuilles de KFP. Les feuilles de KFP sont donc trois fois moins denses que les feuilles de KF. Cette différence de compacité influence grandement la qualité de l'imprégnation des feuilles par le précurseur céramique, telle qu'observée en Partie 3.2.2.

Tableau 3.8 : Caractéristiques dimensionnelles des diverses feuilles

Feuille	Grammage, g.m ⁻²	Epaisseur, mm	Masse volumique, g.cm ⁻³
KF	59,8	0,143	0,42
KFP.Hyb	57,9	0,412	0,14
KFP.Na	56,9	0,350	0,16

Pour clôturer la caractérisation des renforts biosourcés, une étude de diverses propriétés mécaniques est réalisée sur les feuilles (Tableau 3.9). Dans l'ensemble, les propriétés mécaniques des feuilles de KFP sont plus faibles par rapport à celles des feuilles de KF, confirmant l'hypothèse avec les facteurs de forme calculés en amont. Une

importante différence de comportement mécanique est même observée entre ces types de feuilles. La plus flagrante est celle du module d'élasticité des feuilles, paramètre clé pour des renforts de CMC. Le module d'élasticité des feuilles de KF est plus de 40 fois supérieur à celui des feuilles de KFP.Hyb, tandis qu'il l'est plus de 20 fois à celui des feuilles de KFP.Na. Les répulsions électrostatiques, discutées précédemment, ajoutées à la faible densité des feuilles phosphorylées, peuvent expliquer cette chute de propriétés mécaniques. A noter que ces valeurs de propriétés mécaniques sont obtenues sur des feuilles, et non sur les fibres elles-mêmes. Il est donc difficile d'estimer les réelles performances mécaniques des fibres isolées.

Tableau 3.9 : Comparatif de propriétés mécaniques des feuilles

Feuilles	Indice à la déchirure, $\text{mN.m}^2.\text{g}^{-1}$	Elongation à la rupture, %	TEA, g.cm^{-1}	Module d'élasticité, MPa
KF	16,32	3,47	42,48	876,50
KFP.Hyb	2,67	2,86	1,94	15,71
KFP.Na	2,59	2,26	2,77	42,13

Pour résumer, du phosphore, *via* les groupements phosphates, est ajouté sur les KF dans le but d'améliorer l'interface fibres/matrice. Malgré l'atténuation des propriétés mécaniques globales des feuilles de KFP (Hyb ou Na), non idéale en théorie pour assurer un rôle de renfort mécanique au sein du CMC, elles présentent un meilleur comportement thermique, ainsi qu'une structure plus aérée et plus adaptée à une imprégnation.

3.2 Vers l'élaboration des CMC

L'imprégnation des préformes fibreuses (c'est-à-dire des feuilles précédemment obtenues) par le précurseur précéramique est une étape essentielle dans l'élaboration d'un CMC. Cette partie permet de revenir sur les caractérisations du précurseur, le polysiloxane, puis sur les différentes préformes obtenues après imprégnation. Des analyses thermiques complètent cette discussion vers l'élaboration de CMC.

3.2.1 Du polysiloxane à SiO_2 : caractérisation de la matrice seule

Le TEOS est hydrolysé selon le protocole présenté en Partie 2.2.1. Le polysiloxane en solution S1 obtenu, utilisé comme précurseur liquide ici pour l'imprégnation, n'est pas

stable. En effet, il forme un gel par condensation. De plus, avant le traitement thermique des feuilles imprégnées, il est nécessaire que le gel se soit formé sur les feuilles pour favoriser l'homogénéité des produits finaux. Cependant, à température ambiante et en maintenant la solution à un pH proche de 2, le gel peut mettre plusieurs jours pour se former.^{116,117} La montée en température du système peut faire office de catalyseur pour la gélification du polysiloxane. Quelques études ont déterminé une température optimale de condensation du polysiloxane suivant les conditions utilisées (t et pH) : $T = 60\text{ °C}$.^{79,118,119}

Afin de connaître son comportement rhéologique en température, une étude est donc réalisée à 60 °C (Figure 3.13). La courbe de viscosité du polysiloxane peut se diviser en trois domaines. Un premier domaine avant 9 min 30s est attribué au comportement classique d'un liquide. La viscosité est constante. Entre 9 min 30s et 20 min, une augmentation brutale de la viscosité est ensuite observée. Lors de ce deuxième domaine, le polysiloxane liquide change de comportement, se gélifie. Après 20 min, la viscosité du produit est constante, le gel est formé dans ce dernier domaine. Concernant les modules de stockage G' et de perte G'' (caractérisant respectivement les comportements élastiques et visqueux du matériau), leurs courbes respectives suivent parfaitement l'allure de celle de la viscosité complexe $|\eta^*|$ du matériau.

En se penchant sur les courbes IRTF obtenues en parallèle (Figure 3.14), des modifications de présence de groupes fonctionnelles sont observées au cours du temps. Initialement, à $t = 0\text{ min}$ et à $t = 5\text{ min}$, le polysiloxane est identifié en spectrométrie IRTF par les absorptions dues aux vibrations d'élongations des liaisons O-H à 3355 cm^{-1} et celles des liaisons Si-OH à 878 cm^{-1} des branches hydrolysées du polysiloxane.^{118,120} Les liaisons O-H sont également attribuées à celles de l'eau. Les branches non hydrolysées sont identifiées par les vibrations d'élongation des liaisons Si-OC et C-O respectivement à 1146 cm^{-1} et à 1083 cm^{-1} .⁵¹ La bande à 1043 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si.^{118,119,121} Celle à 960 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation du groupe $[\text{Si-O}]^-$.¹¹⁸ En complément, des traces d'éthanol et d'eau dans le mélange sont identifiées *via* les bandes à 2896 cm^{-1} et celle à 2360 cm^{-1} , celle à 1646 cm^{-1} et celle à 3355 cm^{-1} , respectivement attribuées aux des vibrations d'élongation des liaisons $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}$ des chaînes carbonées de l'éthanol, de déformation et

l'élongation des liaisons O-H de l'eau adsorbée. Avec le temps, à partir de $t = 10$ min sur les spectres exposés en Figure 3.14, plusieurs bandes ne sont plus observées, ou sont cachées. Parmi elles, les bandes associées à la présence de l'éthanol et celles liées aux branches non hydrolysées (liaisons Si-OC et C-O) du précurseur ne sont plus observées. A l'inverse, l'intensité de la bande associée à la vibration d'élongation du groupe $[\text{Si-O}]^-$ a augmenté. Une autre bande, à 786 cm^{-1} , voit son intensité augmentée. Elle est associée à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si.^{119,121} Pour finir, quelques bandes, associées aux vibrations d'élongation des liaisons O-H vers 3300 cm^{-1} et de déformation des groupes $[\text{Si-O}]^-$ vers 950 cm^{-1} , voient leurs maximums d'intensité décalés au cours du temps. Ces déplacements mettent en avant le changement d'environnement atomique de ces liaisons au cours du temps.

Pour aller plus loin, des spectres IRTF du polysiloxane à une température de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sont étudiés entre 5 et 10 min de l'étude rhéologique précédente, à un pas de 30 s entre chaque spectre (Figure 3.15). Le sens des flèches sur la figure indique si le maximum des intensités des bandes ciblées diminuent (flèches orientées vers le bas sur la figure) ou augmentent (flèches vers le haut) avec le temps. Le même constat est fait par rapport aux spectres de la Figure 3.14, les intensités des bandes attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons O-H de l'eau adsorbée diminuent (respectivement à 3350 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}). De plus, il est remarqué que l'intensité de la bande attribuée aux liaisons -CH de l'éthanol, à 2360 cm^{-1} , diminue également. Pourtant, de l'éthanol se forme au cours de la gélification du polysiloxane. Cette observation résulte peut être de la technique d'analyse utilisée : l'éthanol produit, liquide, a peut-être coulé hors du détecteur laser de l'ATR du spectromètre lorsque le polymère commençait à se condenser. Hormis cela, les intensités des bandes attribuées aux vibrations des liaisons Si-O-Si, $[\text{Si-O}]^-$ et Si-O-Si, caractéristiques des ponts entre les monomères silicatés pour former le polysiloxane, augmentent (respectivement à 1040 cm^{-1} , 940 cm^{-1} et 790 cm^{-1}). Le phénomène d'évolution des groupes fonctionnels semble commencer entre 7 min et 7 min 30 s. Deux minutes séparent donc l'apparition des nouveaux groupements chimiques en spectrométrie IRTF et le changement de comportement rhéologique du fluide.

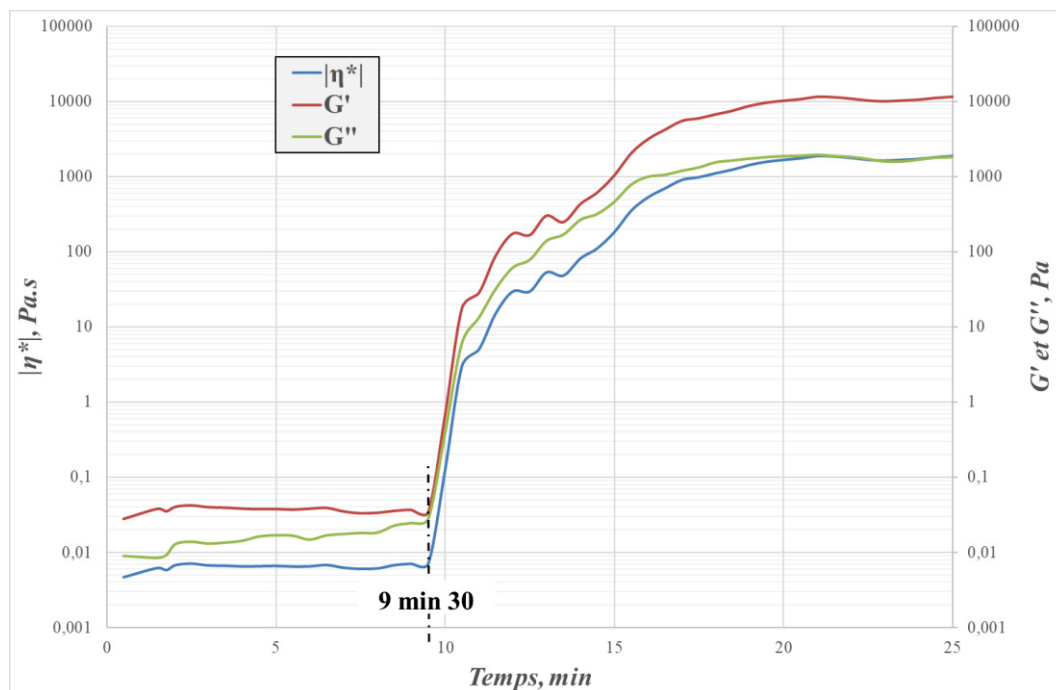


Figure 3.13 : Représentation du module de stockage (G'), du module de perte (G'') et de la viscosité complexe ($|\eta^*|$) à $T=60\text{ °C}$ sous air.

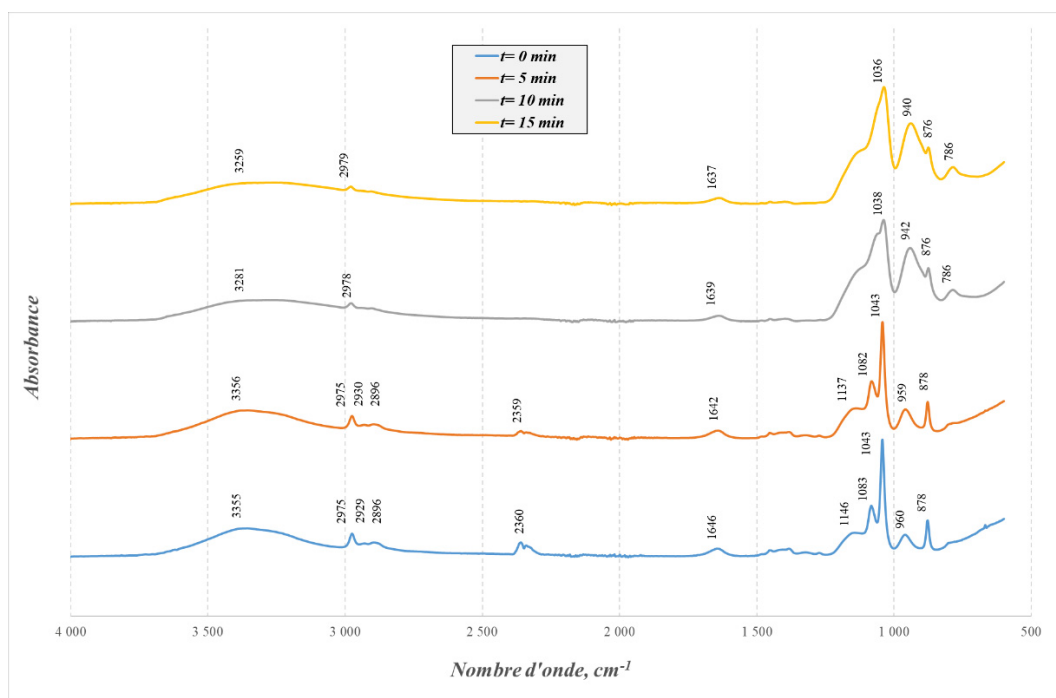


Figure 3.14 : Spectres IRTF du polysiloxane à $T=60\text{ °C}$ (entre 0 et 15 min)

Pour résumer, à une température de 60 °C, le gel de polysiloxane commence à se former au bout de 9 min 30 s, mais il possède une viscosité constante au bout de 20 min. Après imprégnation des feuilles de KF ou de KFP par le polysiloxane, les préformes fibreuses imprégnées sont donc séchées durant au moins 30 min pour être sûr d'obtenir un gel de polysiloxane sur les feuilles. L'étude IRTF, réalisée en parallèle de celle de rhéologie, permet de mettre en évidence un temps de « latence » entre le début de la polymérisation des monomères en polysiloxane et le début de la réticulation du polymère.

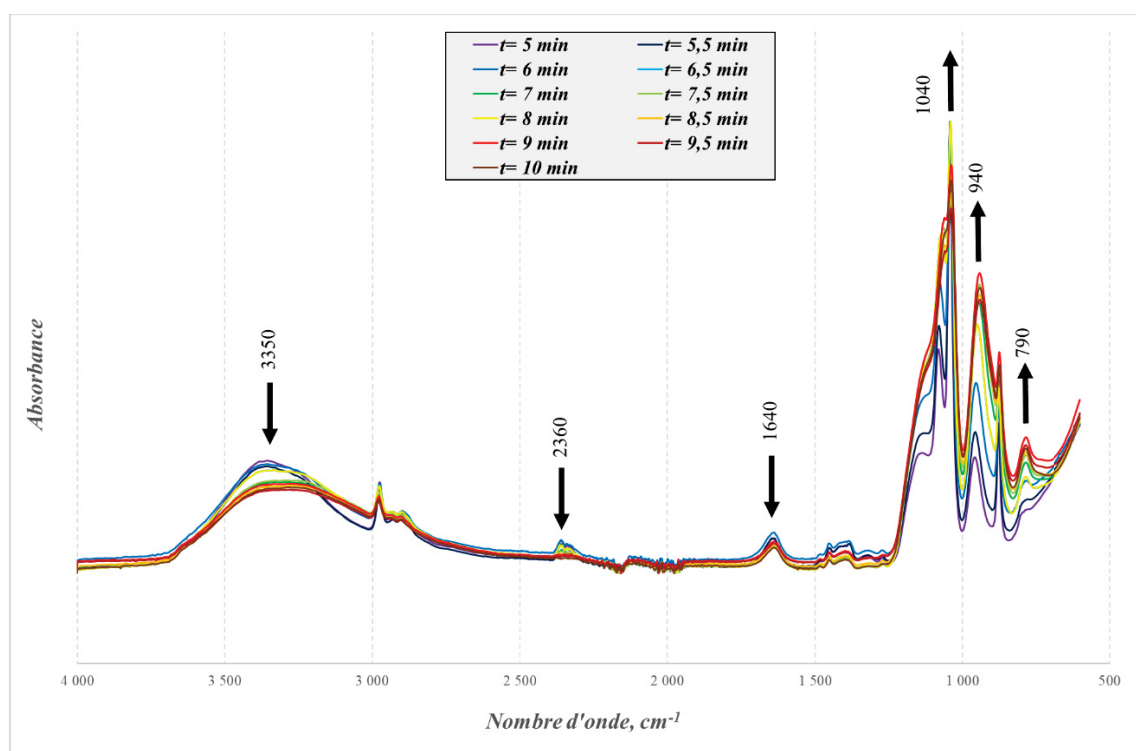


Figure 3.15 : Spectres IRTF du polysiloxane à T= 60 °C (entre 5 et 10 min)

Pour finir, la détermination de la tension de surface du polysiloxane liquide (solution S1) est réalisée par stalagmométrie. La valeur obtenue est de $(23,8 \pm 0,1)$ mN.m⁻¹ à une température de 20 °C. Pour comparer, les valeurs des tensions superficielles de l'eau et de l'éthanol sont respectivement de 72,8 mN.m⁻¹ et 22,27 mN.m⁻¹ à une température de 20 °C.¹²² La solution S1, contenant un mélange d'eau, d'éthanol et de polymères silicatés hydrolysés, possède donc une tension de surface comprise entre celles des différents constituants. Elle est d'ailleurs relativement proche de celle de l'éthanol, rendant ce fluide mouillant avec de nombreux solides. De plus, la tension de surface des polymères de

silicates est généralement faible, vers 20 mN.m^{-1} ,¹²³ confirmant la plausibilité de la valeur obtenue pour le polysiloxane liquide.

3.2.2 Imprégnation des feuilles kraft par le polysiloxane

Les échantillons sont imprégnés sous pression atmosphérique, et pour certains mis en forme en système multicouche selon la méthode présentée en Partie 2.2.2. Un récapitulatif des caractéristiques massiques des échantillons est présenté en Tableau 3.10. Dans ce tableau, la « masse initiale » correspond à la masse des feuilles non imprégnées. Chaque type d'échantillon regroupe les données de deux échantillons formés. La moyenne des valeurs des deux échantillons est calculée pour remplir ce tableau.

Pour un même type d'échantillon, par exemple les KF, le rapport massique fibres/matrice est sensiblement proche pour les échantillons monocouches ou multicouches (environ 70/30 pour tous). Ce constat est observé également pour les KFP.Hyb et les KFP.Na (avec respectivement 32/68 et 33/67). Le nombre de couches n'influence pas les parts de fibres et de matrice au sein de l'échantillon. Cependant, pour un même volume de précurseur ajouté ($V=0,5 \text{ mL/feuille}$), les échantillons non phosphorylés et phosphorylés n'ont pas les mêmes pourcentages massiques fibres/matrice après imprégnation et séchage. En effet, les échantillons de type KF ont un pourcentage massique de fibres supérieur à celui de la matrice tandis que l'inverse est observé pour les échantillons de types KFP.Hyb et KFP.Na. Ce résultat est directement lié à la différence de compacité des feuilles. Moins compactes, les fibres KFP sont plus aisément imprégnées. Les systèmes KFP.Hyb et KFP.Na semblent avoir un comportement similaire.

En raison de la différence de méthode d'élaboration des feuilles de KF et celles de KFP.Hyb et de KFP.Na, elles ne possèdent pas toutes la même compacité. Or il est montré que la compacité des feuilles a un impact sur leurs propriétés globales.¹²⁴ Il y a une forte probabilité que ce soit également le cas pour leurs capacités d'absorption de solvant, en général. Plus la structure est compacte, moins elle peut en absorber. Dans le cadre de cette étude, il est donc difficile de déconvoluer les causes de cette différence de comportement entre les feuilles KF et celles phosphorylées. Il serait nécessaire de produire de feuilles de

même compacité pour déterminer si cette différence est causée par une raison chimique ou morphologique. Pour cela, un protocole de mise en forme de feuilles de KFP homogènes à compacité contrôlée serait à développer.

Tableau 3.10 : Caractéristiques massiques des échantillons avant traitement thermique

Nature	m(initial), g	m(imprégnée et séchée), g	%massique (fibres/matrice)
KF	0,020	0,030	69/31
KFP.Hyb	0,023	0,064	36/64
KFP.Na	0,018	0,058	30/70
KF_10	0,208	0,312	67/33
KFP.Hyb_10	0,188	0,502	37/63
KFP.Na_10	0,191	0,538	36/64
KF_20	0,414	0,572	72/28
KFP.Hyb_20	0,432	1,865	23/77
KFP.Na_20	0,383	1,145	33/67

3.2.3 Conversion des feuilles imprégnées en CMC

Avant de finir d'élaborer les CMC, une étude de leur comportement thermique est réalisée en ATG (Figure 3.16). Le polysiloxane présente un très bon rendement céramique, avec plus de 94%. Sa perte de masse est continue entre 100 et 600 °C. Les échantillons imprégnés (ceux nommés avec « +polysiloxane » sur la figure), de KF, de KFP.Hyb et de KFP.Na présentent des masses restantes deux fois plus élevées que celles obtenues pour les feuilles seules (cf. Partie 3.1.3, avec respectivement 57,4%, 72,0% et 65,2%). L'allure des courbes est d'ailleurs assez similaire. Les températures de début de dégradation sont légèrement décalées suivant le type d'échantillon, tels qu'observé pour les feuilles seules précédemment. Il est intéressant de noter que les KFP.Hyb imprégnées ont un meilleur rendement massique que les KFP.Na imprégnées alors que l'inverse est observé pour les feuilles non imprégnées (le rendement massique des feuilles de KFP.Na seules est de 39,3% contre 30,8% pour celles de KFP.Hyb). Il est difficile de tirer une conclusion sur cette différence de comportement car les analyses ATG sont réalisées sur des échantillons de 20 à 30 mg, et il est possible que certaines inhomogénéités soient produites sur les échantillons au cours de l'imprégnation. Donc pour 7% de perte de masse près, il est plus prudent d'affirmer que les feuilles de KFP.Hyb imprégnées et celles de KFP.Na présentent un comportement thermique sensiblement proche.

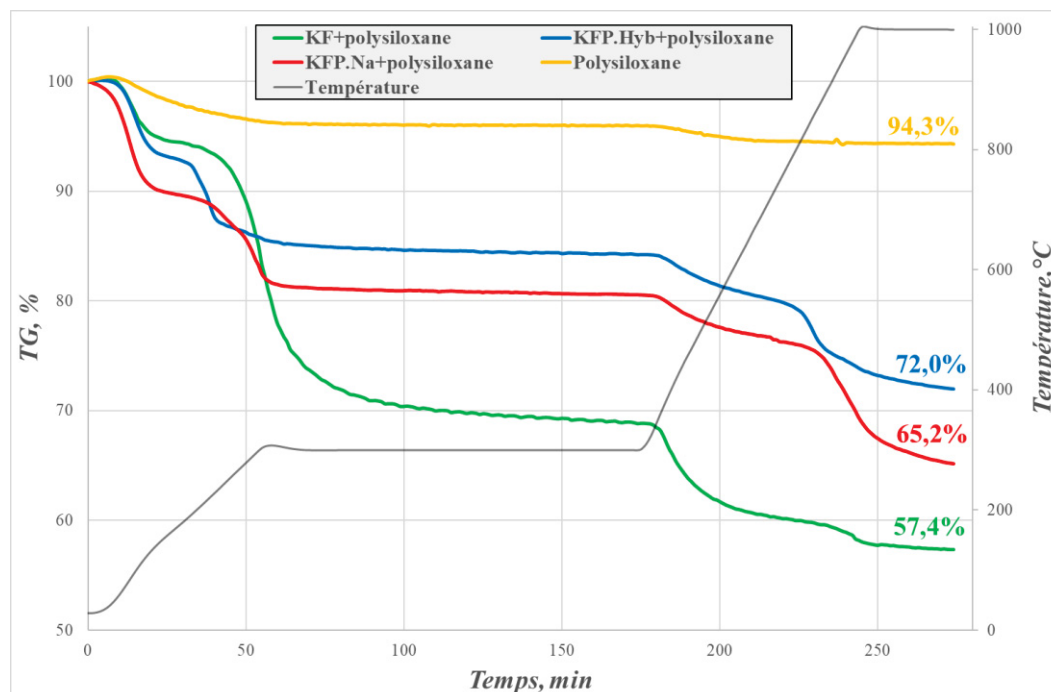


Figure 3.16 : Courbes ATG des échantillons imprégnés

3.3 Des CMC à renforts biosourcés

Après traitement thermique, présenté en Partie 2.2.3, les « feuilles imprégnées » de polysiloxane deviennent des CMC du point de vue structural (leurs propriétés n'étant pas encore déterminées). La matrice céramique silicatée se cristallise et les renforts (c'est-à-dire les feuilles de fibres phosphorylées ou non) deviennent du carbone résiduel au sein du CMC. Cette partie retrace la caractérisation des CMC obtenus et ouvre une discussion sur les interactions renforts/matrice au sein de ces matériaux composites.

3.3.1 Bilan massique et dimensionnel des CMC élaborés

En raison de difficultés de disponibilité du four, seuls quelques échantillons sont traités thermiquement. Le Tableau 3.11 permet de regrouper quelques caractéristiques des CMC obtenus (un échantillon par type de CMC). A noter que la masse finale des échantillons est mesurée après traitement thermique et que la masse initiale correspond à celle des feuilles non imprégnées, exposé en Tableau 3.10. Le pourcentage de masse restante est calculé par le rapport $m(\text{finale}) / m(\text{imprégnée})$, et devrait se rapprocher des

taux obtenus en ATG. Concernant les diamètres des CMC obtenus, ils sont mesurés à l'aide d'une règle afin d'obtenir une idée des variations dimensionnelles des échantillons après traitement thermique. Les diamètres des CMC monocouches ne sont pas mesurés car, sous l'effet du traitement thermique et de la rétractation du précurseur céramique, les échantillons se sont en partie enroulés sur eux-mêmes.

Les valeurs sont globalement assez fluctuantes, et ne permettent pas vraiment de faire une conjecture globale sur les valeurs de masses restantes et du rapport $m(\text{finale}) / m(\text{initiale})$. Cependant, il est tout de même observé que les CMC_KF ont une masse inférieure aux feuilles initiales, avec respectivement pour le KF, le KF_10 et le KF_20 une masse finale égale à 64,5%, 86,5% et 62,6% de la masse initiale des feuilles KF. Le phénomène inverse est observé pour les CMC_KFP.Hyb et les CMC_KFP.Na. La masse de ces CMC dépassent dans certains cas 190% de la masse initiale des feuilles de KFP non imprégnées. Ces résultats sont à nouveau liés aux hypothèses discutées en amont sur la différence de chimie de surface ou de la compacité des feuilles.

Tableau 3.11 : Caractéristiques des CMC obtenus après traitement thermique

Nature	Masse finale, g	Masse restante	$m(\text{finale})/m(\text{initiale})$	Ø, mm
CMC_KF	0,0132	44,4%	64,5%	/
CMC_KFP.Hyb	0,0420	65,9%	185,2%	/
CMC_KFP.Na	0,0364	57,3%	192,8%	/
CMC_KF_10	0,1803	61,6%	86,5%	17
CMC_KFP.Hyb_10	0,3727	68,1%	198,0%	13
CMC_KFP.Na_10	0,2926	73,3%	152,8%	13
CMC_KF_20	0,2588	47,8%	62,6%	16
CMC_KFP.Hyb_20	0,6603	33,9%	152,8%	13
CMC_KFP.Na_20	0,5209	47,7%	138,0%	14

Globalement, en ce qui concerne les diamètres des CMC, il est observé que dans tous les cas, les feuilles se sont rétractées sous l'effet du traitement thermique. Cependant, les CMC_KFP se sont plus réduits en diamètre que ceux à base de KF (respectivement 35% de réduction pour les CMC_KFP contre 17% pour ceux à base de KF). Or la masse finale des CMC_KFP est plus importante que celle des CMC_KF. Les CMC_KFP sont plus denses que ceux à base de KF. Cette différence de densité a un impact sur la tenue

mécanique globale des échantillons : ceux à base de KFP se tiennent mieux, et semblent moins fragiles.

3.3.2 Caractérisations chimiques et structurales des CMC

Une étude IRTF est d'abord effectuée (Figure 3.17). Seuls les CMC_KF et CMC_KFP.Hyb ont pu être analysés. Leurs spectres présentent une allure relativement proche. Dans les deux cas, deux bandes sont distinguées : une vers 1020 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si ; l'autre vers 790 cm^{-1} est associée à celle de déformation de cette même liaison Si-O-Si. Ces bandes sont caractéristiques d'un massif SiO_2 . Un épaulement est également observé vers 1200 cm^{-1} . Difficile à identifier, il s'apparente cependant au domaine d'absorption des vibrations de la liaison Si-OC.⁵¹ Pour finir, aucune trace de groupements carbonés ou phosphorés n'est observée.

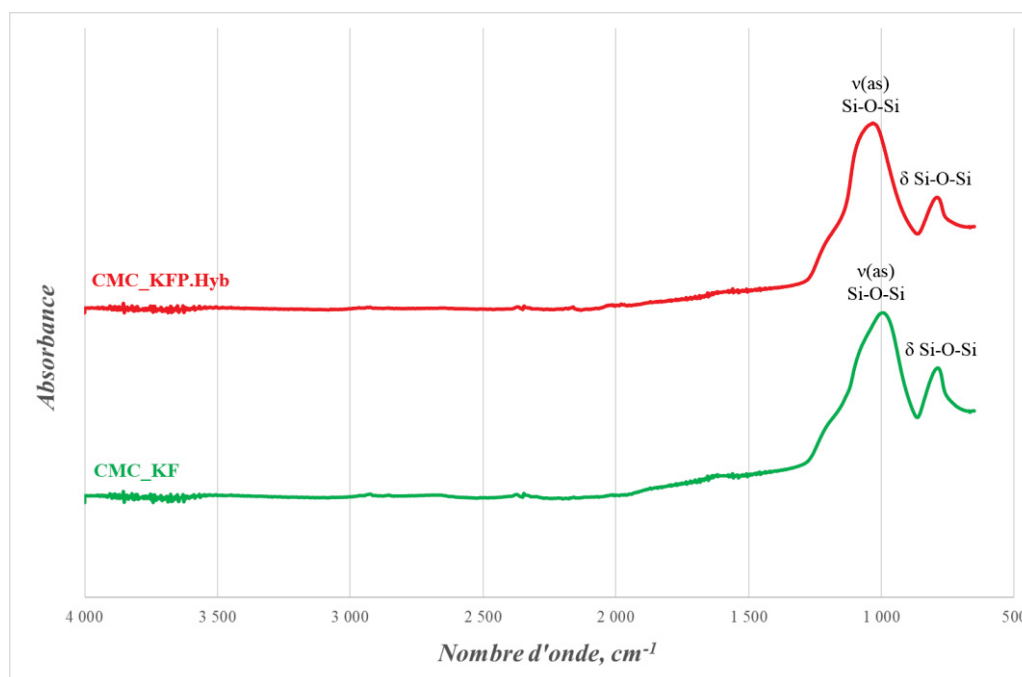


Figure 3.17 : Spectres IRTF de CMC_KF et de CMC_KFP.Hyb

Des analyses élémentaires des CMC sont ensuite réalisées. Les compositions atomiques obtenues sont présentées en Tableau 3.12. Il est observé que le rapport $\%C / \%Si$ est plus grand pour les CMC_KFP que pour le CMC_KF (respectivement

proche de 2 et de 0,5). Or une part plus importante de silicium est incorporé par les CMC_KFP lors de son imprégnation. Il en est donc conclu que les CMC_KFP conservent plus de carbone que le CMC_KF. Les KFP se sont sans doute moins dégradées que celles KF au sein de leur CMC respectif. Une faible quantité de phosphore est conservée au sein du CMC_KFP.Hyb, presque négligeable, le reste étant parti en raison du départ de l'acide phosphorique du CMC_KFP.Hyb lors de la montée en température.³¹ Une minorité de phosphore s'est donc condensée sur les fibres après traitement thermique. À noter que le taux de silicium obtenu dans le CMC_KFP.Na est anormalement faible, compte tenu du taux obtenu pour le CMC_KFP.Hyb. Présentant un comportement relativement proche au cours des analyses présentées précédemment, ces CMC devraient contenir un taux de silicium proche. Une analyse EDS sur le CMC_KFP.Na pourrait être réalisée pour valider ce résultat. Les autres valeurs obtenues en XPS sur cet échantillon sont assez éloignées. L'analyse XPS est une analyse de surface, une pollution de la surface peut perturber les résultats obtenus. Une étude relative entre les deux CMC à fibres phosphorylées n'est donc pas présentée ici. Pour la suite de ce projet, il serait nécessaire de réaliser d'autres analyses élémentaires, sur les massifs et non de surface, pour avoir un ordre d'idée plus précis de la répartition et de la composition des éléments dans les échantillons (spectrométries de masse ou ICP par exemple).

Tableau 3.12 : Compositions atomiques en EDS des CMC

Technique	Echantillon	%C	%O	%Si	%P	%Na	% Autres
EDS	CMC_KF	23,1	43,4	33,5	/	/	/
	CMC_KFP.Hyb	45,6	32,8	20,6	0,4	/	0,6
	CMC_KFP.Na	/	/	/	/	/	/
XPS	CMC_KF	22,5	49,8	26,9	/	0,9	/
	CMC_KFP.Hyb	47,0	33,2	18,4	0,8	1,0	/
	CMC_KFP.Na	57,9	28,1	7,7	1,9	4,3	/

Afin de compléter la fiche d'identité des matériaux composites produits, une analyse DRX est réalisée. Les diffractogrammes obtenus sont exposés en Figure 3.18. Les trois types de CMC semblent présenter une structure commune : SiO₂ Cristobalite d'après la fiche JCPDS 01-077-8309. De plus, l'échantillon CMC_KFP.Na semblait présenter une phase minoritaire de β -SiC, selon la fiche JCPDS 01-073-1665. Cependant, il est observé en XPS en Partie 3.3.3 qu'il n'y a pas de liaisons Si-C dans cet échantillon. A nouveau,

l’XPS est une étude de surface, il est possible que ces liaisons n’aient pas été détectées. Hormis cette variation structurale, la principale différence entre ces échantillons est leur cristallinité. Le CMC_Na semble parfaitement cristallisé tandis que les deux autres échantillons ne le sont que très peu. Le sodium apparait comme une aide à la cristallisation de ce CMC. Or il se trouve que la phase Na_2O en faible quantité peut former une phase liquide avec SiO_2 vers 800 °C .¹²⁵ Le comportement de fondant du sodium, oxydé ou non, a favorisé la cristallisation du CMC en SiO_2 Cristobalite. Enfin, aucune phase à base de phosphore n’est observée. La quantité de phosphore présent dans l’échantillon est relativement faible, trop pour potentiellement observer de phase P_2O_5 , ou de dérivés phosphorés.

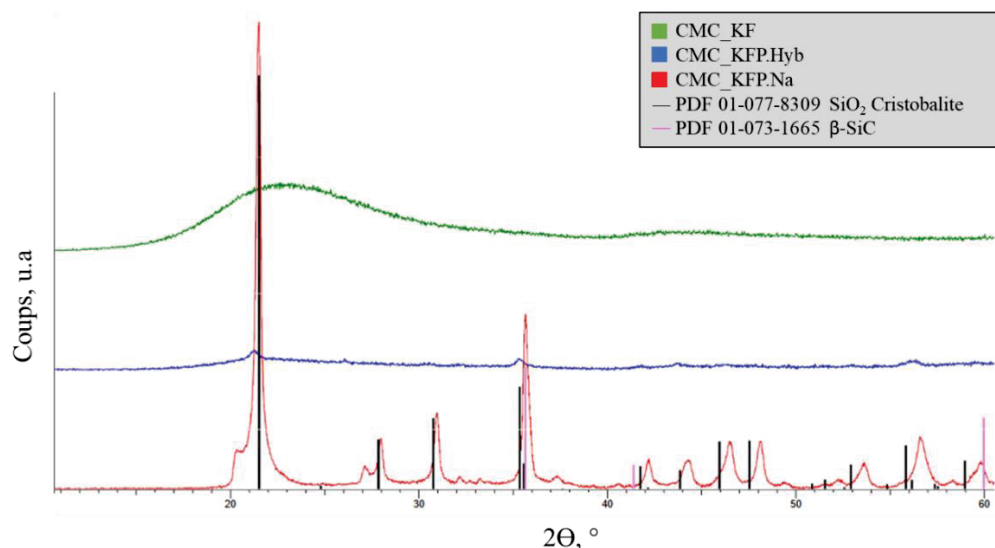


Figure 3.18 : Diffractogrammes des divers CMC

Pour résumer, la composition chimique et la structure des CMC sont relativement proches. Les CMC à renforts phosphorylés semblent conserver plus de carbone que leurs homologues à base de KF. La nature du contre-ion présent a un impact non négligeable sur la cristallisation des CMC. Avec le sodium, le CMC cristallise à plus basses températures, donc à moindre énergie.

3.3.3 Une interface fibres/matrice variable

Des images au MEB en BSE sont réalisées pour obtenir un visuel à petite échelle de l’interface fibres/matrice pour les CMC_KF et ceux à base de KFP.Hyb (Figure 3.19). En

raison de problèmes techniques, les images sur le CMC_Na n'ont pas pu être prises. Les images des CMC_KF, mal imprégnés, sont prises en coupe car une couche de céramique s'est formée en surface, bloquant l'observation des interfaces fibres/matrice.

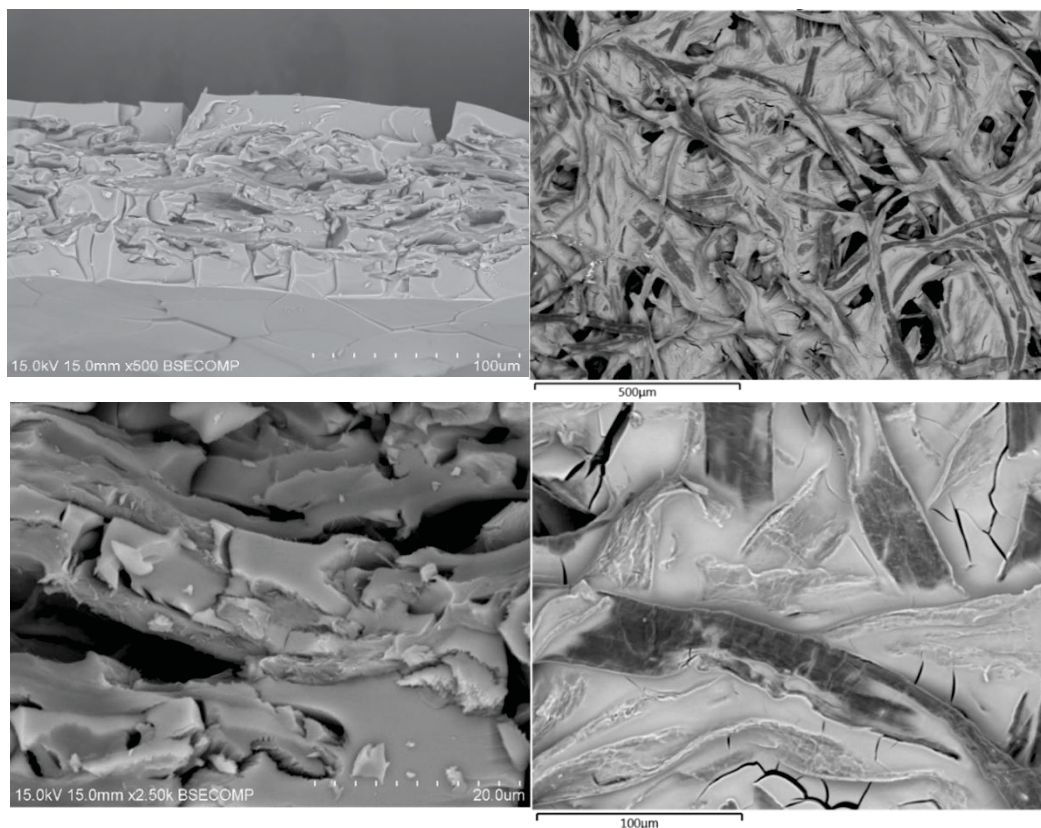


Figure 3.19 : Images MEB d'un CMC_KF (à gauche) et d'un autre à base de KFP.Hyb (à droite)

Dans les deux cas, les fibres sont englobées dans la matrice céramique. De la porosité est présente, mais elle n'est ni prépondérante, ni grossière. Un léger décollement de la matrice sur les fibres semble être observé pour le CMC_KF. Des fissures longitudinales apparaissent aux interfaces fibres/matrice. Dans le cas des CMC_KFP.Hyb, les interfaces fibres/matrice semblent parfaites. Aucune fissure longitudinale n'est observée. La matrice épouse idéalement la surface des KFP.Hyb. Les seules fissures observées sont perpendiculaires à la surface des fibres. Elles ne semblent d'ailleurs pas traverser les fibres, elles sont comprimées dans la partie céramique et momentanément arrêtées, tels que discuté en Partie 1.3.3 avec les mécanismes de déviations de fissures au sein d'un CMC à renforts fibreux. Dans le cas présent, la différence de comportement à l'interface

fibres/matrice entre ces deux types de CMC peut être issue de différentes causes : interactions physico-chimiques ou différences de morphologie de surface. Cette différence de comportement à l'interface entre ces deux types de CMC est très intéressante car cela pourrait influencer leur comportement mécanique, tel que discuté en Partie 1.3.3 avec l'exemple de l'influence de la résistance à la traction d'un CMC suivant la « qualité » de l'interface fibres/matrice.

Influence des interactions physiques intermoléculaires

Les notions « d'énergie de surface » et de « tension de surface » illustrent les interactions physiques intermoléculaires (dispersive et polaires) à l'échelle macroscopique d'un système. La notion de « mouillabilité » est directement liée à ces dernières. Pour qu'un fluide soit bien mouillant sur la surface d'un solide, il est nécessaire que sa tension de surface soit inférieure, ou proche, à l'énergie de surface du solide.¹²⁶ En effet, dans le cadre des colles, plus la différence entre l'énergie de surface du solide et la tension de surface de la colle à déposer est grande, plus la colle mouille et adhère ensuite au solide à coller.¹²⁷ Elle est dans ce cas-là plus efficace.

Pour rappel, les valeurs d'énergie de surface des fibres (KF, KFP.Hyb et KFP.Na) et de la tension de surface du précurseur céramique (solution S1 de polysiloxane), sont déterminées respectivement en Partie 3.1.3 et en Partie 3.2.1. Dans ces analyses précédentes, les énergies de surface des KFP.Hyb et des KFP.Na sont supérieures à celle des KF (respectivement 49,61 et 51,77 mN.m⁻¹ contre 44,61 mN.m⁻¹). Pour un même précurseur céramique (soit une tension de surface de 23,8 mN.m⁻¹), la différence entre les énergies de surface des KFP et la tension de surface du polysiloxane est plus importante que celle de KF avec celle du polysiloxane. Cette hypothèse pourrait en partie justifier la différence d'adhésion observée précédemment en MEB entre les divers types de fibres et la matrice céramique. Une autre étude, réalisée sur des fibres pyrolysés seules avant l'imprégnation puis imprégnées, présentée en Annexe C, appuie également cette hypothèse.

Des liaisons chimiques au sein des CMC_KFP ?

Afin d'observer de potentielles liaisons chimiques entre les fibres et la matrice, une étude RMN ^{31}P est réalisée (Figure 3.20). La RMN ^{31}P est choisie car au sein des feuilles KF et celles KFP, le seul changement majeur en termes de liaisons chimiques est la présence groupement phosphate au sein des KFP. Si une liaison chimique s'est formée entre les KFP et la matrice céramique, mais pas entre celles KF et la matrice, il y a de grandes chances qu'elle implique le groupe phosphate, et donc le phosphore. Malheureusement, l'étude a donné un très faible signal à -2,75 ppm, difficilement exploitable. Il est observé lors d'une étude EDS des KFP.Hyb pyrolysées en Partie 3.1.2, qu'un faible taux de phosphore est présent au sein des fibres après pyrolyse (2,5% atomique, cf. Tableau 3.3). La faible intensité du signal est alors attribuée au faible taux de phosphore présent au sein du CMC. D'après le mécanisme proposé par Ablouh *et al.*³¹ en 2021 sur la décomposition thermique des fibres phosphorylées seules, des particules de P_2O_5 sont toujours présentes dans la structure des fibres phosphorylées après pyrolyse. Or aucune phase P_2O_5 n'est identifiée en DRX en Partie 3.3.2. Avant traitement thermique, le seul groupement proche de -2,75 ppm sur les KFP.Hyb est celui des orthophosphates (cf. Partie 3.1.1, avec -0,72 ppm). Des oxydes à base de phosphates pourraient être présents au sein des CMC à fibres phosphorylées après traitement thermique.

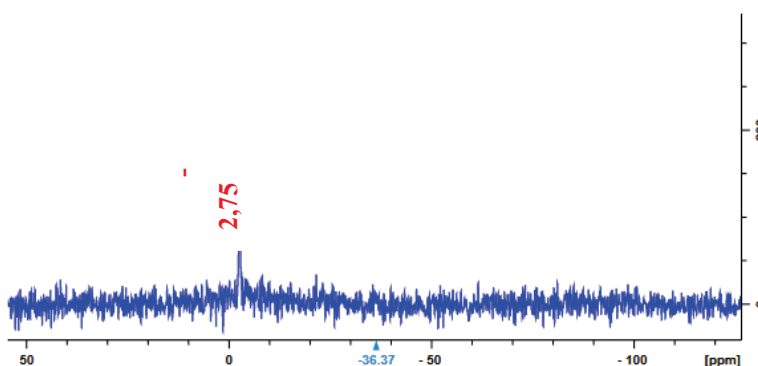


Figure 3.20 : Spectre RMN ^{31}P d'un CMC_KFP.Hyb

Il est donc difficile de vérifier la véracité de cette hypothèse avec les résultats présentés en RMN ^{31}P . Pour compléter, une étude en XPS est réalisée (Tableau 3.13). Les spectres O 1s du CMC_KFP.Hyb et du CMC_KFP.Na sont en Figure 3.21, les autres sont

en Annexe D. Au sein des trois types de CMC, des similitudes sur les spectres Si 2s et Si 2p sont observées : des liaisons Si-O caractéristiques de la silice (SiO₂) sont présentes. Il n'y a pas de variation significative des énergies de liaisons entre ces échantillons. L'apparition de nouvelles liaisons à base de silicium entre les fibres et la matrice (Si-O-P ou Si-O-C par exemple) paraît donc improbable : aucune nouvelle liaison n'est observée en XPS Si 2p et P 2p pour les CMC_KFP.Hyb et CMC_KFP.Na (Annexe D). De plus, seul le CMC_KFP.Na présente des groupes à base de phosphore détectable en XPS-HR. Les groupes semblent être des phosphates (PO₄³⁻), car leur énergie de liaisons est sensiblement proche de celle observée sur les fibres phosphorylées seules en Partie 3.1.3. Le CMC_KFP.Na présente à nouveau un seul pic en Na 1s. Cependant, ce pic est décalé de 0,3 eV par rapport à celui des KFP.Na seules (respectivement 1071,6 eV contre 1071,3 eV). Bien que ce décalage soit très faible, il pourrait être associé à la formation d'oxyde de sodium (Na₂O) à haute température (1072,5 eV d'après la base de données XPS fitting).⁹⁸ De plus il est observé sur les spectres en O 1s du CMC_KFP.Hyb et du CMC_KFP.Na une différence d'amplitude majeure sur le pic proche de 531 eV (même constat entre le CMC_KF et le CMC_KFP.Na, cf. Annexe D). Or il se trouve que la différence majeure entre ces deux CMC est le taux de Na présent sur les fibres initiales, avant imprégnation. Il est finalement très difficile d'identifier la nature de ce pic proche de 531 eV, de nombreuses liaisons métal-oxyde sont situées dans cet intervalle d'énergie de liaisons. Il est donc supposé que cette contribution puisse représenter un groupement d'oxyde mixte de phosphore et de sodium. Ce dernier serait donc observé en ³¹P avec le signal à -2,75 ppm, et il le serait également en XPS Na 1s *via* le déplacement du pic à 1073,6 eV de 0,3 eV par rapport à KFP.Na. Des études supplémentaires sont donc nécessaires, en spectrométrie Raman et en RMN ²⁹Si notamment, pour identifier et affirmer la nature de ce groupement.

Globalement, aucune liaison n'est observée clairement entre les renforts fibreux et la matrice avec ces analyses de surface. Cependant, la formation de potentielles phases à base de sodium et de phosphates pourrait être d'une grande importance. Une étude en spectrométrie Raman serait très intéressante à mener pour confirmer ou infirmer la présence d'une telle phase. Cette phase pourrait grandement influencer la cristallinité des CMC obtenus (avec la présence d'ions sodium), voire jouer un rôle « d'interphase » entre

les fibres et la matrice. Elle influencerait alors leurs propriétés et permettrait l'élaboration de CMC cristallisés à plus basses températures.

Tableau 3.13 : Résultats XPS des CMC

Echantillon	O 1s		Si 2s		Si 2p			
	Position, eV	Assignment	Position, eV	Assignment	Si 2p ^{1/2}		Si 2p ^{3/2}	
					Position, eV	Assignment	Position, eV	Assignment
CMC_KF	533	SiO ₂			104,3	SiO ₂	103,7	SiO ₂
CMC_KFP.Hyb	533,2	SiO ₂	155,1	SiO ₂	104,5	SiO ₂	103,9	SiO ₂
CMC_KFP.Na	533	SiO ₂	154,8	SiO ₂	104,2	SiO ₂	103,6	SiO ₂
Echantillon	Na 1s		P 2s		P 2p			
	Position, eV	Assignment	Position, eV	Assignment	P 2p ^{1/2}		P 2p ^{3/2}	
					Position, eV	Assignment	Position, eV	Assignment
CMC_KFP.Na	1071,6	Na ou Na ₂ O	191,0	(PO ₄) ³⁻	134,1	(PO ₄) ³⁻	133,3	(PO ₄) ³⁻

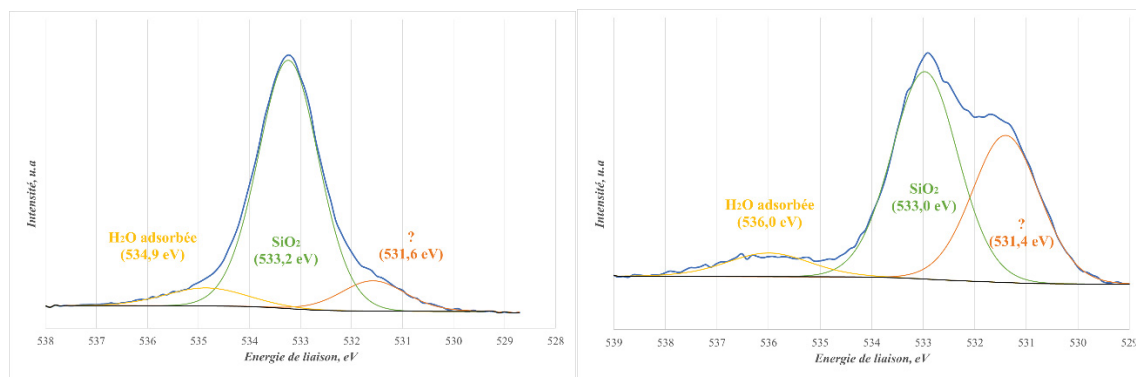


Figure 3.21 : Spectres XPS en O 1s du CMC_KFP.Hyb (à gauche) et du CMC_KFP.Na (à droite)

Influence de la morphologie de surface des fibres

Il est montré en Partie 3.1.3 que les KFP.Hyb et les KF ont un taux de fibres semblable. Leur rugosité de surface est alors potentiellement équivalente. Néanmoins, il serait nécessaire de réaliser une étude complémentaire (AFM ou par profilométrie) pour confirmer cette hypothèse. Autre paramètre, les KFP sont plus larges que les KF. Elles sont plus gonflées en surface au contact d'humidité ou de l'eau. Il est alors envisageable que les KFP, toutes gonflées, absorbent plus facilement le précurseur céramique que les KF, ce qui leur permet de créer un contact plus intime avec la matrice lors du traitement

thermique. Cette interaction faciliterait alors la formation d'une interface optimale entre les KFP.Hyb et la matrice après le traitement thermique. Cette hypothèse peut également s'appliquer à l'étude présentée en Annexe C : en pyrolysant en amont les fibres, la morphologie de surface de ces dernières est modifiée, limitant la rugosité de surface et la capacité d'absorption des fibres pyrolysées pour permettre la création d'un contact intime entre fibres et matrice. Pour confirmer cette hypothèse, de la porosimétrie à mercure et une étude d'absorption des fibres seraient à effectuer. Une première étude de la perméabilité des fibres kraft et de fibres de lin brutes et phosphorylées a été présentée dans la thèse de R.S. Mbakop en 2020.¹²⁴

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire présente une combinaison de la chimie du bois et celle de polymères précéramiques, afin d'élaborer des CMC, renforcés par des fibres lignocellulosiques. Bien distinctes, les familles de matériaux biosourcés et céramiques sont habituellement utilisées conjointement pour l'élaboration de céramiques poreuses. Or les fibres biosourcées utilisées dans cette étude doivent avoir un rôle de renforts – et non de porogènes – dans une structure céramique « fragile ».

Pour atteindre cet objectif, l'élaboration de la matrice céramique est réalisée par réaction sol-gel d'un alcoxyde de silicium (le TEOS). La simplicité de la mise en œuvre de cette réaction sol-gel, combinée à l'accessibilité du monomère silicaté, en fait un procédé adapté à une démarche scientifique reproductible et écoresponsable. Les fibres naturelles, extraites du bois par le procédé kraft, s'inscrivent dans cette même démarche. Elles ont été fonctionnalisées par réaction de phosphorylation et mises en forme de préformes fibreuses (autrement dit des feuilles de papier). Des phosphates ont ainsi été liés au squelette « cellulosique » des fibres, afin de modifier l'interface fibres/matrice au sein des CMC. Le contrôle de cette interface demeure un des principaux problèmes à résoudre pour la constitution de CMC à propriétés contrôlées.

Les divers composants des CMC ont d'abord été caractérisés individuellement. Le greffage des phosphates sur les fibres kraft blanchies de résineux a été identifié par spectrométrie IRTF et de RMN ^{31}P . Des analyses élémentaires (dosage UV-visible, EDS et XPS) ont permis de quantifier le phosphore substitué, réparti de manière homogène sur les fibres sans avoir modifié leurs squelettes « cellulosiques ». L'ajout de phosphates modifie cependant la morphologie des fibres. Plus courtes et plus larges, elles présentent des facteurs de forme moins importants et donc des propriétés mécaniques réduites. L'observation des changements de comportement thermique et d'énergie de surface des fibres phosphorylées montre par ailleurs que la nature des contre-ions présents sur les groupements phosphates influence leurs propriétés. Elles deviennent en effet plus résistantes à la dégradation thermique et plus hydrophiles avec des ions sodium (KFP.Na) qu'avec un mélange hybride d'ions ammonium et de protons (KFP.Hyb). Les fibres

phosphorylées, de types KFP.Na et KFP.Hyb, sont mises sous formes de feuilles. Quelques difficultés ont été rencontrées à cette étape : trop chargées, les fibres phosphorylées ne veulent pas se lier entre elles. Les feuilles obtenues ne sont pas équivalentes, elles présentent des compacités trop dispersées, limitant ainsi leur comparaison aux feuilles de fibres non modifiées.

Ces feuilles ont tout de même été imprégnées par le polysiloxane. Un suivi du comportement rhéologique de ce précurseur précéramique, couplé à une étude en spectrométrie IRTF, a été effectué. Un temps de « latence » a été observé entre le début de la polymérisation des polysiloxane et le début de la réticulation du polymère en gel. Ces analyses couplées ont également permis d'estimer un temps optimal de séchage des feuilles imprégnées : 30 min à 60 °C dans le cadre de cette étude. Le précurseur céramique présente par ailleurs une tension de surface assez faible, un paramètre clé pour améliorer sa mouillabilité à diverses surfaces solides. Au cours de l'imprégnation des feuilles par le polysiloxane, les feuilles de fibres phosphorylées présentent des taux fibres/matrice plus réduits par rapport à celui des feuilles de fibres kraft non modifiées. Les diverses feuilles ne sont néanmoins pas équivalentes en termes de compacité, il est donc difficile de déconvoluer les influences de la morphologie et de la chimie de surface des fibres par rapport à la qualité de leur imprégnation. Les comportements thermiques des feuilles imprégnées sont similaires à ceux observés pour les fibres seules : les feuilles de fibres phosphorylées imprégnées résistent mieux à la dégradation thermique. Le polysiloxane seul présente, quant à lui, un très bon rendement céramique.

Après traitement thermique, les CMC formés, suivant le type de feuilles utilisées, présentent des pertes volumiques et massiques différentes, une chimie et structure proches (cristallinités différentes mais une même phase cristallographique) et des interfaces fibres/matrice bien distinctes. Plusieurs causes pourraient influencer la qualité de cette interface, d'ordre physico-chimique ou morphologique. En termes d'interactions physiques, la présence de phosphates sur les fibres phosphorylées augmente leurs énergies de surface, améliorant indirectement l'adhésion entre les fibres et la matrice au sein du CMC. Sur le plan de la chimie, aucune liaison n'est observée entre les renforts fibreux et la matrice. De potentielles phases à base de sodium et de phosphates pourraient cependant

se former. Ces phases pourraient également influencer la cristallinité des CMC obtenus, ainsi que leurs propriétés et leur protocole d'élaboration. La surface des fibres phosphorylées, légèrement dégradée au cours de la réaction de phosphorylation, pourrait enfin permettre une meilleure imprégnation des fibres par la matrice. Globalement, les contre-ions sodium sur les phosphates des fibres phosphorylées permettent *in fine* d'élaborer des CMC cristallisés à plus basse température, et de limiter ainsi le coût énergétique.

*

* *

Ce système (fibres phosphorylées + polysiloxane) présente un certain potentiel en tant que précurseur de CMC à renforts biosourcés. Bien que pour l'instant ces CMC possèdent de faibles tenues mécaniques, les interactions fibres/matrice observées pourraient permettre de mieux comprendre les mécanismes réactionnels en jeu lors du traitement thermique, les phases en présence et leurs rôles au cours du processus d'élaboration des CMC. Pour cela, il est nécessaire d'approfondir trois points principaux de cette étude :

1. La mise en forme des feuilles à fibres phosphorylées – Contrôle de la compacité des feuilles ;

Afin de former des feuilles de fibres phosphorylées, il est nécessaire de neutraliser les charges présentes sur ces dernières. Des additifs organiques peuvent être utilisés pour cela. Le nombre de charges présents sur les fibres dépend de leur taux de phosphore. Un protocole bien défini, dépendant de ce taux, serait à déterminer. Il permettrait de former des feuilles à compacité contrôlée et d'étudier ensuite l'influence de la compacité des feuilles sur la qualité de leur imprégnation. Un collègue du laboratoire I2E3 a déjà commencé à se pencher sur ce sujet.¹²⁸

2. Les influences de la chimie et de la morphologie de surface des fibres sur la qualité de l'interface fibres/matrice ;

Des études en spectrométrie Raman, en AFM et en porosimétrie à mercure permettraient de développer les hypothèses émises au cours de la Partie 3.3.3 de ce mémoire. Il serait nécessaire d'étudier l'influence de chacun de ces paramètres sur la qualité de l'interface fibres/matrice global. Cette dernière dicte en grande partie les propriétés mécaniques du CMC global. Une maîtrise de la qualité de l'interface fibres/matrice permettrait d'optimiser et de contrôler les propriétés des CMC.

3. Le traitement thermique – Rendement et cristallisation de la céramique optimisés pour un coût énergétique moindre.

Suivant la nature du contre-ion utilisé, les CMC obtenus présentent des cristallinités disparates. Les CMC_KFP.Na étant parfaitement cristallisés, des températures plus basses pourraient être choisies pour l'élaborer. Pour les deux autres, peu cristallisés, un changement de cycle thermique est également à prévoir. Les propriétés des matériaux céramiques sont fortement influencées par leur cristallinité. Or seules des phases SiO_2 ont été formées. Il serait intéressant de modifier le cycle thermique pour produire des phases SiOC et SiC au sein des CMC par carboréduction. Cela permettrait de moduler la composition chimique des CMC à partir des mêmes précurseurs.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) MordorIntelligence, *Part de marché des matériaux composites, rapport, taille (2022-27)*. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/composite-material-market> (accessed 2023-07-25).
- (2) Camus, G.; Lorrette, C.; Pailler, R.; Rebillat, F.; Reignier, B.; Teyssandier, F. Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues. **2016**, 31.
- (3) L' Élémentarium. *Fibres de carbone*. <https://lelementarium.fr/product/fibres-de-carbone/> (accessed 2023-07-25).
- (4) Berzin, F. *Composites polymères et fibres lignocellulosiques Propriétés, transformation et caractérisation*, Hermès-Lavoisier.; Science et ingénierie des matériaux; Paris, 2017.
- (5) Madsen, B.; Gamstedt, E. K. Wood versus Plant Fibers: Similarities and Differences in Composite Applications. *Advances in Materials Science and Engineering* **2013**, 2013, e564346. 10.1155/2013/564346.
- (6) Ferdous, T.; Ni, Y.; Quaiyyum, M. A.; Uddin, M. N.; Jahan, M. S. Non-Wood Fibers: Relationships of Fiber Properties with Pulp Properties. *ACS Omega* **2021**, 6 (33), 21613–21622. 10.1021/acsomega.1c02933.
- (7) FAOHome. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. <https://www.fao.org/home/en> (accessed 2023-07-27).
- (8) López-González, D.; Fernandez-Lopez, M.; Valverde, J. L.; Sanchez-Silva, L. Thermogravimetric-Mass Spectrometric Analysis on Combustion of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology* **2013**, 143, 562–574. 10.1016/j.biortech.2013.06.052.
- (9) Studart, A. R.; Gonzenbach, U. T.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89 (6), 1771–1789. 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- (10) Hudelja, P.; Schmidt, R.; Amorín, H.; Drev, S.; Iveković, A.; Abram, A.; Kocjan, A.; Wicklein, B. Microstructure-Property Relationships in Composites of 8YSZ Ceramics and in Situ Graphitized Nanocellulose. *Journal of the European Ceramic Society* **2022**, 42 (11), 4594–4606. 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.041.
- (11) Bernard, M.; Lucas, R.; Laadoua, H.; Khaldi, Z.; Pradeilles, N.; Rapaud, O.; Foucaud, S.; Zerrouki, R.; Brouillette, F. A Simple and Tailor-Made Fabrication of Porous Silicon Carbide from Functionalized Kraft Pulp Paper. *Polymers for Advanced Technologies* **2020**, 31 (2), 319–327. 10.1002/pat.4771.

- (12) Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Iimura, M. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength and High Young's Modulus. *J Mater Sci* **1978**, *13* (12), 2569–2576. 10.1007/PL00020149.
- (13) Radhika, N.; Sathish, M. A Review on Si-Based Ceramic Matrix Composites and Their Infiltration Based Techniques. *Silicon* **2022**. 10.1007/s12633-022-01763-y.
- (14) Inagaki, N.; Nakamura, S.; Asai, H.; Katsuura, K. Phosphorylation of Cellulose with Phosphorous Acid and Thermal Degradation of the Product. *Journal of Applied Polymer Science* **1976**, *20* (10), 2829–2836. 10.1002/app.1976.070201017.
- (15) Stamm, A. J. The Electrical Resistance of Wood as a Measure of Its Moisture Content. *Industrial and Engineering Chemistry* **1927**, *19* (9), 1021–1025. 10.1021/ie50213a022.
- (16) Baley, C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur* **2020**. AM5130, 10.51257/a-v3-am5130.
- (17) Faugeras, P.-A. Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier. phd, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières Limoges, 2013. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/6856/> (accessed 2022-04-29).
- (18) Nourry, G. Étude des contraintes physico-chimiques reliées à la synthèse de fibres Kraft propargylées et hydrophobisation de fibres Kraft phosphorylées, 2016. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/7856/1/031262072.pdf> (accessed 2022-05-06).
- (19) Pereira, P. H. F.; Rosa, M. de F.; Cioffi, M. O. H.; Benini, K. C. C. de C.; Milanese, A. C.; Voorwald, H. J. C.; Mulinari, D. R. Vegetal Fibers in Polymeric Composites: A Review. *Polímeros* **2015**, *25* (1), 9–22. 10.1590/0104-1428.1722.
- (20) Kroon-Batenburg, L. M. J.; Bouma, B.; Kroon, J. Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? *Macromolecules* **1996**, *29* (17), 5695–5699. 10.1021/ma9518058.
- (21) Wertz, J.-L. *Les Hémicelluloses - Note de Synthèse*; Gembloux Agro-Bio Tech: Université de Liège, 2011, <https://docplayer.fr/12746534-Les-hemicelluloses-note-de-synthese-15-novembre-2011-titre-jean-luc-wertz-document-valbiom-gembloux-agro-bio-tech-universite-de-liege.html> (accessed 2023-04-29)
- (22) Decou, R. Contribution à l'étude Du Rôle Des Xylanes et Des Xyloglucanes Fucosylés Au Cours de La Formation Du Bois : Application à La Formation Du Bois de Tension Chez Le Peuplier = Contribution to the Study of the Role of Xylans and Xyloglucans Fucosylated during Wood Formation: Application to the Formation of Tension Wood in Poplar, Limoges, 2009. <http://aurore.unilim.fr/ori-oai-search/notice/view/unilim-ori-26361> (accessed 2023-05-25).

- (23) Rakotoveloa, A.; Peruch, F.; Grelier, S. Lignine : structure, production et valorisation chimique. *Techniques de l'ingénieur* **2019**. IN235, 10.51257/a-v1-in235.
- (24) Ratier, A. Évaluation de la capacité d'échange d'ions des fibres ligno-cellulosiques phosphorylées. **2017**. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/8072/>.
- (25) Petit-Conil, M. Procédés papetiers - Fabrication des pâtes. *Techniques de l'ingénieur*, **1999**. J6900v1, 10.51257/a-v1-j6900.
- (26) Mortha, G.; Dupont, A.-L. Chimie des procédés de fabrication des pâtes lignocellulosiques écruées. *Techniques de l'ingénieur*, **2016**. AF6825, 10.51257/a-v1-af6821.
- (27) Saheb, D. N.; Jog, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Advances in Polymer Technology* **1999**, *18* (4), 351–363. 10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X.
- (28) Karaki, N.; Aljawish, A.; Humeau, C.; Muniglia, L.; Jasniewski, J. Enzymatic Modification of Polysaccharides: Mechanisms, Properties, And Potential Applications: A Review. *Enzyme and Microbial Technology* **2016**, *90*, 1–18. 10.1016/j.enzmitec.2016.04.004.
- (29) Klemm, D.; Heinze, T.; Heinze, U.; Philipp, B.; Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 1998.
- (30) Klemm, D.; Heinze, T.; Heinze, U.; Philipp, B.; Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry* : Section 4.4–4.4.1.6. In *Comprehensive Cellulose Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 1998; Vol. 1, pp 99–145.
- (31) Ablouh, E.-H.; Brouillette, F.; Taourirte, M.; Sehaqui, H.; Achaby, M. E.; Belfkira, A. A Highly Efficient Chemical Approach to Producing Green Phosphorylated Cellulosic Macromolecules. *RSC Advances* **2021**, *11* (39), 24206–24216. 10.1039/D1RA02713A.
- (32) Lagier, C. M.; Zuriaga, M.; Monti, G.; Olivieri, A. C. Urea-Phosphoric Acid Complex Studied by Variable Temperature ³¹P NMR Spectroscopy and Semiempirical Calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57* (9), 1183–1190. 10.1016/0022-3697(95)00294-4.
- (33) Clerc Lentsolo Yalli, G. *Synthèse et utilisation de fibres cellulosiques phosphatées pour la valorisation de la fibre végétale dans l'amélioration des propriétés de surface du papier et la fabrication de matériaux ignifuges*; Université du Québec à Trois-Rivières, 2013; p 129. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/6864/1/030518183.pdf>.

- (34) Shi, Y.; Belosinschi, D.; Brouillette, F.; Belfkira, A.; Chabot, B. The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers. *BioResources* **2015**, *10* (3), 4375–4390. 10.15376/biores.10.3.4375-4390.
- (35) Ghanadpour, M.; Wicklein, B.; Carosio, F.; Wågberg, L. All-Natural and Highly Flame-Resistant Freeze-Cast Foams Based on Phosphorylated Cellulose Nanofibrils. *Nanoscale* **2018**, *10* (8), 4085–4095. 10.1039/C7NR09243A.
- (36) Shi, Y.; Belosinschi, D.; Brouillette, F.; Belfkira, A.; Chabot, B. Phosphorylation of Kraft Fibers with Phosphate Esters. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *106*, 121–127. 10.1016/j.carbpol.2014.01.070.
- (37) Le JEC - *Le JEC Observer: une vision globale du marché des composites* - <https://www.jeccomposites.com/>. <https://www.jeccomposites.com/press/le-jec-observer-une-vision-globale-du-marche-des-composites/> (accessed 2023-07-23).
- (38) Dupupet, G. Fibres de carbone, *Techniques de l'Ingénieur*, **2008**, AM5134, 22, 10.51257/a-v1-am5134.
- (39) Bourgeois, M. Fibres agrosourcées. *Techniques de l'Ingénieur*, **2011**, N2520, 16, 10.51257/a-v1-n2520.
- (40) Sekiguchi, Y.; Sawatari, C.; Yagi, T. Durable Flame Retardant Cotton Fabric Prepared by Partial Pyrophosphorylation and Metal Complexation. *Textile Research Journal* **2000**, *70* (1), 71–76. 10.1177/004051750007000111.
- (41) Mouandhoime, Z. O.; Lebrun, G.; Brouillette, F. Dispersion of Flame-Retardant Powdered Phosphorylated Kraft Pulp Fibers in Polyester Resin and Their Effect on the Flammability of Glass-Reinforced Composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2022**, *139* (22), 52231. 10.1002/app.52231.
- (42) Lepetit, A. *Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène*. phd, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 2017. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/8204/> (accessed 2022-04-29).
- (43) Wachtman, J. B.; Cannon, W. R.; Matthewson, M. J. *Mechanical Properties of Ceramics*; John Wiley & Sons, 2009.
- (44) Wilshire, B.; Bache, M. R. Creep of Monolithic and Fibre-Reinforced Silicon Carbide. *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28* (7), 1535–1542. 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.008.
- (45) Deng, X.; Wang, J.; Huang, Z.; Zhao, W.; Li, F.; Zhang, H. Research Progress in Preparation of Porous Ceramics. *Interceram. - Int. Ceram. Rev.* **2015**, *64* (3), 100–103. 10.1007/BF03401108.

- (46) Hanna, S. B.; Awaad, M.; Ajiba, N. A. Oxidation Resistance, Compressive Strength and Thermal Shock Resistance of SiC Ceramics Prepared by Two Processing Routes. *Silicon* **2020**, *12* (4), 761–772. 10.1007/s12633-019-00147-z.
- (47) Zhang, K.; Gao, B.; Gong, M.; Tong, Z.; Fan, J. Design of Crack Deflection Induced High Toughness Laminated Si₃N₄ Ceramics Based on Hollow Oriented One-Dimensional Microstructure. *Ceramics International* **2022**, *48* (15), 21370–21377. 10.1016/j.ceramint.2022.04.103.
- (48) Greil, P. Biomorphous Ceramics from Lignocellulosics. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21* (2), 105–118. 10.1016/S0955-2219(00)00179-5.
- (49) Greil, P. Polymer Derived Engineering Ceramics. *Advanced Engineering Materials* **2000**, *2* (6), 339–348. 10.1002/1527-2648(200006)2:6<339::AIDADEM339>3.0.CO;2-K.
- (50) Lyu, Y.; Asoh, T.-A.; Uyama, H. Hierarchical Silica Monolith Prepared Using Cellulose Monolith as Template. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *177*. 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109164.
- (51) Jiang, S.; Wu, J.; Ma, B.; Liu, M.; Yu, S.; Gao, C. Bulk Cross-Linked Hydroxyethyl Cellulose-Silica Composite Membrane for Acid-Stable Nanofiltration. *Journal of Membrane Science* **2022**, *648*, 120389. 10.1016/j.memsci.2022.120389.
- (52) Dobos, A. M.; Filimon, A.; Bargan, A.; Zaltariov, M.-F. New Approaches for the Development of Cellulose Acetate/Tetraethyl Orthosilicate Composite Membranes: Rheological and Microstructural Analysis. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *309*, 113129. 10.1016/j.molliq.2020.113129.
- (53) Wang, B.; Reifsnnyder, A.; Zharov, I.; Carlson, K. Silica Aerogel Membranes Fabricated Using Removable Nitrocellulose Scaffolds. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *278*, 435–442. 10.1016/j.micromeso.2018.12.045.
- (54) IUPAC. “Ceramic Yield” in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 3rd ed. International Union of Pure and Applied Chemistry.; 2019; Vol. Online version 3.0.1. 10.1351/goldbook.CT07543.
- (55) Weiss, J.; Bord, C. *Les Matériaux composites*; Éditions de “L’Usine nouvelle,” 1983.
- (56) Chawla, K. K. *Composite Materials: Science and Engineering*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (57) Qin, Q. H. 1 - Introduction to the Composite and Its Toughening Mechanisms. In *Toughening Mechanisms in Composite Materials*; Qin, Q., Ye, J., Eds.; Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering; Woodhead Publishing, 2015; pp 1–32.

- (58) Daniel, I. M.; Ishai, O. *Engineering Mechanics of Composite Materials Second Edition*; Oxford University Press: New York, 2006.
- (59) Chen, M.; Pan, L.; Xia, X.; Zhou, W.; Li, Y. Boron Nitride (BN) and BN Based Multiple-Layer Interphase for SiCf/SiC Composites: A Review. *Ceramics International* **2022**, *48* (23, Part A), 34107–34127. 10.1016/j.ceramint.2022.07.021.
- (60) Katoh, Y. 20 - Ceramic Matrix Composites in Fission and Fusion Energy Applications. In *Advances in Ceramic Matrix Composites*; Low, I. M., Ed.; Woodhead Publishing, 2014; pp 496–523. 10.1533/9780857098825.3.496.
- (61) Kopeliovich, D. 5 - Advances in the Manufacture of Ceramic Matrix Composites Using Infiltration Techniques. In *Advances in Ceramic Matrix Composites*; Low, I. M., Ed.; Woodhead Publishing, 2014; pp 79–108.
- (62) Rosso, M. Ceramic and Metal Matrix Composites: Routes and Properties. *Journal of Materials Processing Technology* **2006**, *175* (1), 364–375. 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.038.
- (63) Naslain, R. R. Ceramic Matrix Composites: Matrices and Processing. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow, K. H. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., Veyssi re, P., Eds.; Elsevier: Oxford, 2001; pp 1060–1066.
- (64) Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorar , G. D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (7), 1805–1837. 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- (65) Brinker, C. J.; Clark, D. E.; Ulrich, D. R. *Symposium on Better Ceramics Through Chemistry II Held in Palo Alto, California. on April 15-19, 1986. (Materials Research Society. Volume 73).*; MATERIALS RESEARCH SOCIETY PITTSBURGH PA, 1986. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA194833> (accessed 2022-05-12).
- (66) Bautista, Y.; G mez, M. P.; Ribes, C.; Sanz, V. Relation between the Scratch Resistance and the Chemical Structure of Organic–Inorganic Hybrid Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *70* (4), 358–364. 10.1016/j.porgcoat.2010.09.033.
- (67) Devreux, F.; Boilot, J. P.; Chaput, F.; Lecomte, A. Sol-Gel Condensation of Rapidly Hydrolyzed Silicon Alkoxides: A Joint ^{29}Si NMR and Small-Angle X-Ray Scattering Study. *Phys. Rev. A* **1990**, *41* (12), 6901–6909. 10.1103/PhysRevA.41.6901.
- (68) Klein, L. C.; Gallo, T. A.; Garvey, G. J. Densification of Monolithic Silica Gels below 1000 C. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, *63* (1), 23–33. 10.1016/0022-3093(84)90383-1.

- (69) Vega, A. J.; Scherer, G. W. Study of Structural Evolution of Silica Gel Using ^1H and ^{29}Si NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, *111* (2), 153–166. 10.1016/0022-3093(89)90276-7.
- (70) Omidi, Z.; Ghasemi, A.; Bakhshi, S. R. Synthesis and Characterization of SiC Ultrafine Particles by Means of Sol-Gel and Carbothermal Reduction Methods. *Ceramics International* **2015**, *41* (4), 5779–5784. 10.1016/j.ceramint.2015.01.005.
- (71) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. CHAPTER 12 - Comparison of Gel-Derived and Conventional Ceramics. In *Sol-Gel Science*; Brinker, C. J., Scherer, G. W., Eds.; Academic Press: San Diego, 1990; pp 744–785. 10.1016/B978-0-08-057103-4.50017-9.
- (72) Raman, V.; Bahl, O. P.; Dhawan, U. Synthesis of Silicon Carbide through the Sol-Gel Process from Different Precursors. *J Mater Sci* **1995**, *30* (10), 2686–2693. 10.1007/BF00362153.
- (73) Shi, H.; Yuan, A.; Xu, J. Tailored Synthesis of Monodispersed Nano/Submicron Porous Silicon Oxycarbide (SiOC) Spheres with Improved Li-Storage Performance as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, *364*, 288–298. 10.1016/j.jpowsour.2017.08.051.
- (74) Xia, Y.; Cai, S.; Lu, C.; Huang, H.; Gan, Y.; Zhang, J.; Liang, C.; Xiao, Z.; Zhang, W. Rose Pollens as Sustainable Biotemplates for Porous SiOC Microellipsoids with Enhanced Lithium Storage Performance. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *816*, 152595. 10.1016/j.jallcom.2019.152595.
- (75) Li, J.; Tian, J.; Dong, L. Synthesis of SiC Precursors by a Two-Step Sol-Gel Process and Their Conversion to SiC Powders. *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20* (11), 1853–1857. 10.1016/S0955-2219(00)00055-8.
- (76) Fu, J.; He, C.; Wang, S.; Chen, Y. A Thermally Stable and Hydrophobic Composite Aerogel Made from Cellulose Nanofibril Aerogel Impregnated with Silica Particles. *J Mater Sci* **2018**, *53* (9), 7072–7082. 10.1007/s10853-018-2034-9.
- (77) Bückner, M.; Jäger, C.; Pfeifer, D.; Unger, B. Evidence of Si-O-C Bonds in Cellulosic Materials Modified by Sol-Gel-Derived Silica. *Wood Science and Technology* **2014**, *48* (5), 1033–1047. 10.1007/s00226-014-0657-9.
- (78) Xie, K.; Yu, Y.; Shi, Y. Synthesis and Characterization of Cellulose/Silica Hybrid Materials with Chemical Crosslinking. *Carbohydrate Polymers* **2009**, *78* (4), 799–805. 10.1016/j.carbpol.2009.06.019.
- (79) Fu, J.; Wang, S.; He, C.; Lu, Z.; Huang, J.; Chen, Z. Facilitated Fabrication of High Strength Silica Aerogels Using Cellulose Nanofibrils as Scaffold. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *147*, 89–96. 10.1016/j.carbpol.2016.03.048.

- (80) Chen, W.; Su, Y.; Zhang, L.; Shi, Q.; Peng, J.; Jiang, Z. In Situ Generated Silica Nanoparticles as Pore-Forming Agent for Enhanced Permeability of Cellulose Acetate Membranes. *Journal of Membrane Science* **2010**, *348* (1), 75–83. 10.1016/j.memsci.2009.10.042.
- (81) Zoppi, R. A.; Gonçalves, M. C. Hybrids of Cellulose Acetate and Sol-Gel Silica: Morphology, Thermomechanical Properties, Water Permeability, and Biodegradation Evaluation. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *84* (12), 2196–2205. 10.1002/app.10427.
- (82) Yano, S. Preparation and Characterization of Hydroxypropyl Cellulose/Silica Micro-Hybrids. *Polymer* **1994**, *35* (25), 5565–5570. 10.1016/S0032-3861(05)80025-4.
- (83) Sequeira, S.; Evtuguin, D. V.; Portugal, I. Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites. *Polymer Composites* **2009**, *30* (9), 1275–10.1002/pc.20691.
- (84) Saka, S.; Ueno, T. Several SiO₂ Wood-Inorganic Composites and Their Fire-Resisting Properties. *Wood Sci. Technol.* **1997**, *31* (6), 457–466. 10.1007/BF00702568.
- (85) Miri, S.; Raghuwanshi, V. S.; Andrews, P. C.; Batchelor, W. Composites of Mesoporous Silica Precipitated on Nanofibrillated Cellulose and Microfibrillated Cellulose: Effect of Fibre Diameter and Reaction Conditions on Particle Size and Mesopore Diameter. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *311*, 110701. 10.1016/j.micromeso.2020.110701.
- (86) Xia, Z.; Li, L. 12 - Understanding Interfaces and Mechanical Properties of Ceramic Matrix Composites. In *Advances in Ceramic Matrix Composites*; Low, I. M., Ed.; Woodhead Publishing, 2014; pp 267–285.
- (87) Taillet, B. Procédés Alternatifs Pour l'élaboration de Matériaux Composites à Matrice Céramique. These de doctorat, Bordeaux, 2014. <http://www.theses.fr/2014BORD0203> (accessed 2022-04-27).
- (88) Lanfant, B. Élaboration et Étude Des Propriétés Thermomécaniques de Composites à Matrice SiC Nanostructurée Renforcée Par Des Nanotubes de Carbone. These de doctorat, Paris 11, 2014. <http://www.theses.fr/2014PA112275> (accessed 2022-04-27).
- (89) Cherouali, H. Rôle Des Interphases et de La Rugosité Dans Le Comportement Interfacial de Composites Monofilamentaires à Matrice Fragile. These de doctorat, Lyon, INSA, 1998. <https://www.theses.fr/1998ISAL0010> (accessed 2022-11-17).
- (90) Suflet, D. M.; Chitanu, G. C.; Popa, V. I. Phosphorylation of Polysaccharides: New Results on Synthesis and Characterisation of Phosphorylated Cellulose. *Reactive*

- and Functional Polymers* **2006**, *66* (11), 1240–1249. 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.006.
- (91) TAPPI/ANSI T 205 Sp-2018. Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp, Atlanta, GA, USA.
- (92) TAPPI/ANSI T 402 Sp-2021. Standard Conditioning and Testing Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, and Related Products, Atlanta, GA, USA.
- (93) Giraud, M. *Elaboration de catalyseurs céramiques à partir de fibres lignocellulosiques pour la production d'énergies renouvelables*; Université de Limoges, France, 2022; p 41.
- (94) Bouchaib, V. *Elaboration de Mousses de SiC à Partir de Fibres Lignocellulosiques Pour La Catalyse*; Université de Limoges, France, 2023; p 35.
- (95) Hubbe, M. A.; Gardner, D. J.; Shen, W. Contact Angles and Wettability of Cellulosic Surfaces: A Review of Proposed Mechanisms and Test Strategies. *BioResources* **2015**, *10* (4), 8657–8749. 10.15376/biores.10.4.Hubbe_Gardner_Shen.
- (96) Segal, L.; Creely, J. J.; Martin, A. E.; Conrad, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal* **1959**, *29* (10), 786–794. 10.1177/004051755902901003.
- (97) R.Griffiths, P.; A.De Haset, J.; D.Winefordner, J. *Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition*, John Wiley&Sons.; 2007.
- (98) *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages*. <http://www.xpsfitting.com/search/label/Phosphorus> (accessed 2023-07-31).
- (99) Andreas, J. M.; Hauser, E. A.; Tucker, W. B. Boundary Tension by Pendant Drops. *J. Phys. Chem.* **1938**, *42* (8), 1001–1019. 10.1021/j100903a002.
- (100) Tate, T. On the Magnitude of a Drop of Liquid Formed under Different Circumstances. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1864**, *27* (181), 176–180. 10.1080/14786446408643645.
- (101) TAPPI/ANSI T 494 Om-2022. Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus), Atlanta, GA, USA.
- (102) Aoki, D.; Nishio, Y. Phosphorylated Cellulose Propionate Derivatives as Thermoplastic Flame Resistant/Retardant Materials: Influence of Regioselective Phosphorylation on Their Thermal Degradation Behaviour. *Cellulose* **2010**, *17* (5), 963–976. 10.1007/s10570-010-9440-8.

- (103) Gambino, M.; Gaune, P.; Nabavian, M.; Gaune-Escard, M.; Bros, J. P. Enthalpie de fusion de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree. *Thermochimica Acta* **1987**, *111*, 37–47. 10.1016/0040-6031(87)88032-2.
- (104) Granja, P. L.; Pouységu, L.; Pétraud, M.; De Jéso, B.; Baquey, C.; Barbosa, M. A. Cellulose Phosphates as Biomaterials. I. Synthesis and Characterization of Highly Phosphorylated Cellulose Gels. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82* (13), 3341–3353. 10.1002/app.2193.
- (105) Khakalo, A.; Jaiswal, A. K.; Kumar, V.; Gestranus, M.; Kangas, H.; Tammelin, T. Production of High-Solid-Content Fire-Retardant Phosphorylated Cellulose Microfibrils. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9* (36), 12365–12375. 10.1021/acssuschemeng.1c04403.
- (106) Nourry, G.; Belosinschi, D.; Boutin, M. P.; Brouillette, F.; Zerrouki, R. Hydrophobization of Phosphorylated Cellulosic Fibers. *Cellulose* **2016**, *23* (6), 3511–3520. 10.1007/s10570-016-1071-2.
- (107) Rol, F.; Sillard, C.; Bardet, M.; Yarava, J. R.; Emsley, L.; Gablin, C.; Léonard, D.; Belgacem, N.; Bras, J. Cellulose Phosphorylation Comparison and Analysis of Phosphate Position on Cellulose Fibers. *Carbohydrate Polymers* **2020**, *229*, 115294. 10.1016/j.carbpol.2019.115294.
- (108) Naderi, A.; Lindström, T.; Flodberg, G.; Sundström, J.; Junel, K.; Runebjörk, A.; Weise, C. F.; Erlandsson, J. Phosphorylated Nanofibrillated Cellulose: Production and Properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2016**, *31* (1), 20–29. 10.3183/npprj-2016-31-01-p020-029.
- (109) Jain, R. K.; Lal, K.; Bhatnagar, H. L. Thermal Degradation of Cellulose and Its Phosphorylated Products in Air and Nitrogen. *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, *30* (3), 897–914. 10.1002/app.1985.070300302.
- (110) Laadoua, H.; Lucas, R.; Champavier, Y.; Foucaud, S.; Zerrouki, R.; Brouillette, F. Processing of in Situ Synthesized Polycarbosilane-Derived Porous SiC Using Kraft Pulp Fibers. *Materials Letters* **2017**, *191*, 46–49. 10.1016/j.matlet.2017.01.004.
- (111) Klemm, D.; Heinze, T.; Heinze, U.; Philipp, B.; Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry: Section 4.4.2–4.4.2.3. In *Comprehensive Cellulose Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 1998; Vol. 2, pp 145–164.
- (112) Ablouh, E.-H.; Kassab, Z.; Hassani, F. S. A.; Achaby, M. E.; Sehaqui, H. Phosphorylated Cellulose Paper as Highly Efficient Adsorbent for Cadmium Heavy Metal Ion Removal in Aqueous Solutions. *RSC Advances* **2022**, *12* (2), 1084–1094. 10.1039/D1RA08060A.
- (113) Mulin, L. B.; Martins, C. C. N.; Dias, M. C.; dos Santos, A. de A.; Mascarenhas, A. R. P.; Profeti, D.; Oliveira, M. P.; Tonoli, G. H. D.; Moulin, J. C. Effect of

- Phosphorylation on the Production of Cellulose Nanofibrils from Eucalyptus Sp. *Industrial Crops and Products* **2023**, *193*, 116173. 10.1016/j.indcrop.2022.116173.
- (114) Hou, G.; Zhao, S.; Peng, L.; Fang, Z.; Isogai, A. A Systematic Study for the Structures and Properties of Phosphorylated Pulp Fibers Prepared under Various Conditions. *Cellulose* **2022**, *29* (13), 7365–7376. 10.1007/s10570-022-04713-4.
- (115) Ait Benhamou, A.; Kassab, Z.; Nadifiyine, M.; Salim, M. H.; Sehaqui, H.; Moubarik, A.; El Achaby, M. Extraction, Characterization and Chemical Functionalization of Phosphorylated Cellulose Derivatives from Giant Reed Plant. *Cellulose* **2021**, *28* (8), 4625–4642. 10.1007/s10570-021-03842-6.
- (116) Tohidi, S. H.; Gholamzadeh, S.; Shirazi, M. A. Z.; Novinrooz, A. J. Characterization of Sol–Gel Derived CuO/SiO₂ Nanostructure on Temperature. *Int J Ind Chem* **2014**, *5* (3), 63–68. 10.1007/s40090-014-0017-5.
- (117) Catauro, M.; Bollino, F.; Papale, F.; Gallicchio, M.; Pacifico, S. Influence of the Polymer Amount on Bioactivity and Biocompatibility of SiO₂/PEG Hybrid Materials Synthesized by Sol–Gel Technique. *Materials Science and Engineering: C* **2015**, *48*, 548–555. 10.1016/j.msec.2014.12.035.
- (118) Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. Correlation between Physical Properties and Structure of Silica Xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *347* (1), 128–137. 10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.059.
- (119) Estella, J.; Echeverría, J. C.; Laguna, M.; Garrido, J. J. Silica Xerogels of Tailored Porosity as Support Matrix for Optical Chemical Sensors. Simultaneous Effect of pH, Ethanol:TEOS and Water:TEOS Molar Ratios, and Synthesis Temperature on Gelation Time, and Textural and Structural Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353* (3), 286–294. 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.006.
- (120) Chou, K. T.; Lee, B. I. Properties of Silica Gels Prepared from High-Acid Hydrolysis of Tetraethoxysilane. *Ceramics International* **1993**, *19* (5), 315–325. 10.1016/0272-8842(93)90044-R.
- (121) Liu, W.; Yi, S.; Liu, Z.; Mo, Q.; Xian, X.; Ma, L.; Li, Y. Sol-Gel Silica Modified Recovered Lignin Particles and Its Application as Blend with HDPE. *Industrial Crops and Products* **2022**, *189*, 115842. 10.1016/j.indcrop.2022.115842.
- (122) Le Neindre, B. Tensions superficielles des composés inorganiques. *Techniques de l'Ingénieur* **1993**, *K476V1*, 10.51257/a-v1-k476.
- (123) Chiera, S.; Bittner, C.; Vogel, N. Substrate-Independent Design of Liquid-Infused Slippery Surfaces via Mussel-Inspired Chemistry. *Advanced Materials Interfaces* **2021**, *8* (12), 2100156. 10.1002/admi.202100156.
- (124) Mbakop, R. S. Étude de la compaction et du préformage de renforts à fibres unidirectionnelles de lin retenues par un liant papier ou mat. phd, Université du

Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 2020. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/9293/> (accessed 2022-05-31).

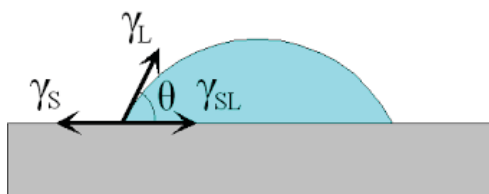
- (125) Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J.-P. Frittage : Aspects Physico-Chimiques - Partie 2 : Frittage En Phase Liquide. *Techniques de l'ingénieur* **2005**, AF6621 V1, 10.51257/a-v1-af6621.
- (126) Eustathopoulos, N.; Ricci, E.; Drevet, B. Tension superficielle. *Techniques de l'Ingénieur* **1999**, M67V2, 10.51257/a-v2-m67.
- (127) Petrie, E. M.; Harper, C. A. *Plastics and Elastomers in Adhesives*. McGraw-Hill Education - Access Engineering. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071384766/chapter/chapter7> (accessed 2023-07-19).
- (128) Lamoudan, H. Réduction de la répulsion interfibrilles dans des suspensions de fibres phosphorylées. phd, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 2023. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/10972/> (accessed 2023-11-22).

ANNEXE A

ANGLE DE CONTACT ET MODÈLE D'OWENS-WENDT

Les méthodes d'angle de contact sont principalement utilisées pour déterminer la mouillabilité de matériaux par rapport à un liquide connu. Cependant, en utilisant plusieurs liquides, les angles de contact obtenus expérimentalement peuvent permettre de remonter à l'énergie de surface du matériau, et à ses différentes composantes.

Dans ce contexte, la méthode de la goutte sessile est l'une des méthodes pouvant permettre la détermination des angles de contact d'un solide. Cette méthode s'appuie sur le fait de déposer une goutte d'un liquide à caractéristiques connues sur le solide à étudier. Cette goutte, déposée sur la surface, va prendre la forme d'une calotte sphérique telle qu'illustrée ci-dessous. L'angle au bord de la goutte Θ , nommé point triple, est ce fameux angle de contact.



Au niveau des interfaces, les hétérogénéités de forces moléculaires présentes entre les différents états créent une énergie de surface, communément appelée tension superficielle. Donnée en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ou en $\text{mJ}\cdot\text{m}^2$, elle s'apparente à l'énergie nécessaire pour accroître la surface de l'interface de 1 m^2 . L'équation de Young permet de relier ces tensions de surface des trois interfaces (γ_S : solide-gaz, γ_{SL} : solide-liquide et γ_L : liquide-gaz) à l'angle de contact :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos(\Theta)$$

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans la détermination de l'énergie de surface d'un matériau *via* une méthode de l'angle de contact : les caractéristiques du liquide utilisé (notamment sa tension de surface), la morphologie du solide étudié et ses interactions de surface. En s'intéressant seulement à l'aspect interactions de surface, de nombreuses méthodes et théories permettent de remonter à une valeur d'énergie de surface. Pour connaître les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface d'un solide, il est possible d'appliquer la théorie de Owens/Wendt. C'est une théorie dérivée de la relation d'Young. Dans ce modèle, les tensions de surfaces sont séparées en deux composantes : l'une dite dispersive γ^d et l'autre polaire γ^p . L'équation devient donc :

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\Theta)) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} + 2 \sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p}$$

Par régression linéaire de la forme $y = ax + b$, l'équation d'Owens-Wendt est transformée en une fonction linéaire avec :

$$x = \sqrt{\gamma_L^p / \gamma_L^d} \quad \text{et} \quad y = \gamma_L \cdot (1 + \cos(\Theta)) / 2 \sqrt{\gamma_L^d}$$

et ainsi : $\gamma_s^p = a^2$ et $\gamma_s^d = b^2$.

Ce système d'équation a deux inconnus se résout en utilisant deux liquides différents, à caractéristiques connues (γ_L , γ_L^d et γ_L^p connues pour chaque liquide utilisé).

ANNEXE B**CALCUL DES INCERTITUDES DE RÉPÉTABILITÉ**

Plusieurs types de calcul d'incertitude peuvent être effectués. Parmi eux, l'incertitude de répétabilité est sans doute celle la plus utilisée dans le monde scientifique. Elle permet de définir un intervalle dans lequel la véritable valeur recherchée sera comprise. Un terme d'intervalle de confiance peut être employé. Liée à l'écart type σ_{n-1} , cette incertitude, nommée ici U, peut se calculer de la manière suivante :

$$u = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Avec } \sigma_{n-1} = \sqrt{\left(\frac{1}{n-1} \sum (n_k - n_{\text{moy}})^2\right)}$$

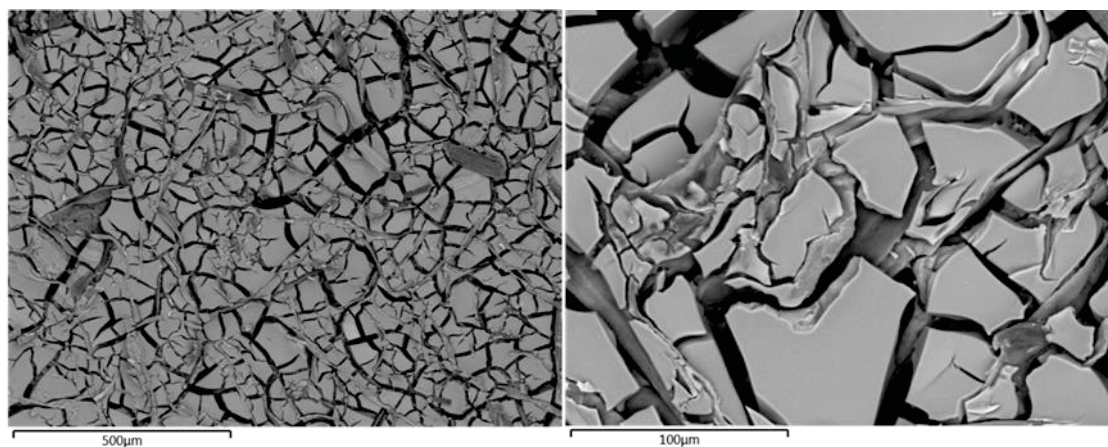
Où n est le nombre de valeurs expérimentales, n_{moy} la valeur moyenne de la série de résultats, et n_k les valeurs obtenues expérimentalement.

Les résultats expérimentaux obtenus sont donc notés ($x \pm U$) avec x la valeur moyenne obtenue *via* les différentes valeurs obtenues expérimentalement, et U l'incertitude de répétabilité calculée pour le résultat en question ($U=2u$).

ANNEXE C

DES FIBRES, PHOSPHORYLÉES OU NON, PYROLYSÉES EN AMONT PUIS IMPREGNÉES DE POLYSILOXANE

Les fibres obtenues au cours de la première étape sont déjà décrites en Partie 3.1.2. Des images obtenues au MEB et une étude EDS des fibres, phosphorylées ou non, pyrolysées sont présentées. Pour rappel, les fibres phosphorylées KFP.Hyb ont un meilleur comportement en température que les fibres non phosphorylées KF. Ces dernières présentent des pertes volumiques et massiques plus importantes après traitement thermique. L'étude ATG réalisée sur ces fibres (KF et KFP.Hyb) a montré que de nombreuses espèces organiques sont éliminées au cours du traitement thermique. Ce départ d'espèces organiques peut créer des contraintes mécaniques au sein des CMC, ou de la porosité grossière. Dans le but d'éviter ces phénomènes indésirables, il est choisi d'essayer d'imprégner les fibres pyrolysées pour obtenir des CMC par un second traitement thermique. Les images obtenues au MEB après traitement thermique sont exposées ci-dessous. Les images sont seulement issues des KFP.Hyb_pyr.



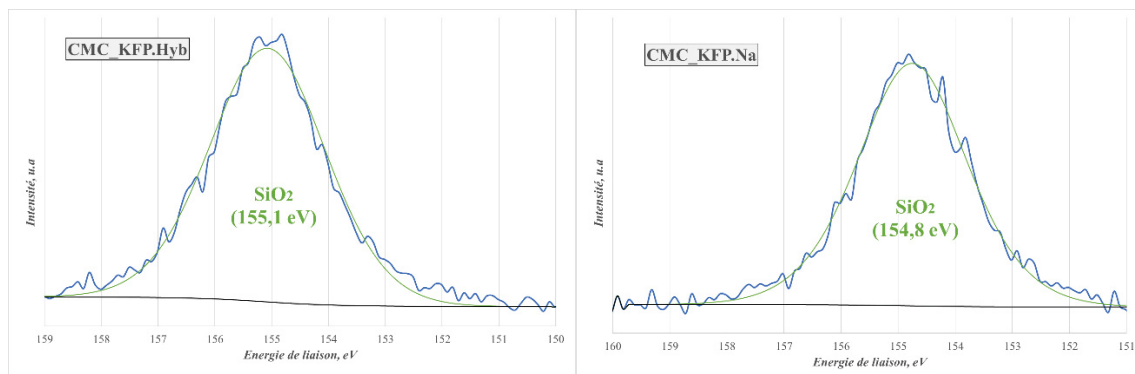
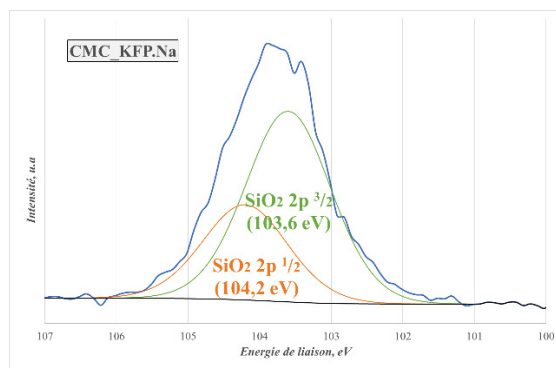
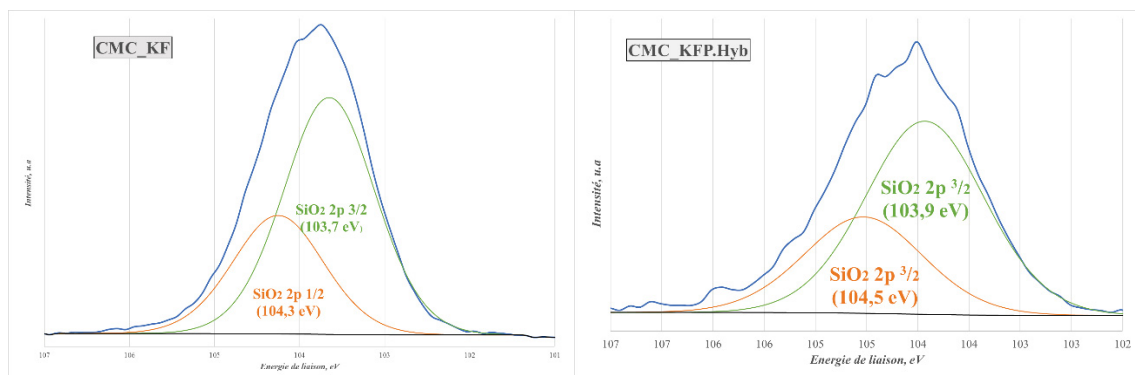
Il est observé que l'interface fibres/matrice est très mauvaise. Toutes les fissures présentes sur ce matériau sont autour des fibres pyrolysées. Elles sont comme « déchaussées » de la matrice céramique. Tels qu'abordés en Partie 3.3.3, plusieurs

paramètres (physiques, chimiques ou morphologiques) peuvent influencer la qualité de l'interface fibres/matrice au sein d'un CMC. Dans la littérature, en supposant que l'énergie de surface des fibres pyrolysées obtenues s'apparente à celle du graphite, elle devrait se situer aux alentours de 20 mN/m. Dans ce cas-là, l'énergie de surface des fibres pyrolysées est inférieure à la tension de surface du précurseur céramique. Cela peut justifier en partie la mauvaise adhésion fibres/matrice observée ici. Ce résultat appuie également l'hypothèse discutée en Partie 3.3.3, sur le fait que l'interface fibres/matrice avec les KFP.Hyb est meilleure que celle entre les KF et la matrice céramique car l'énergie de surface des KFP.Hyb est supérieure à celle des KF.

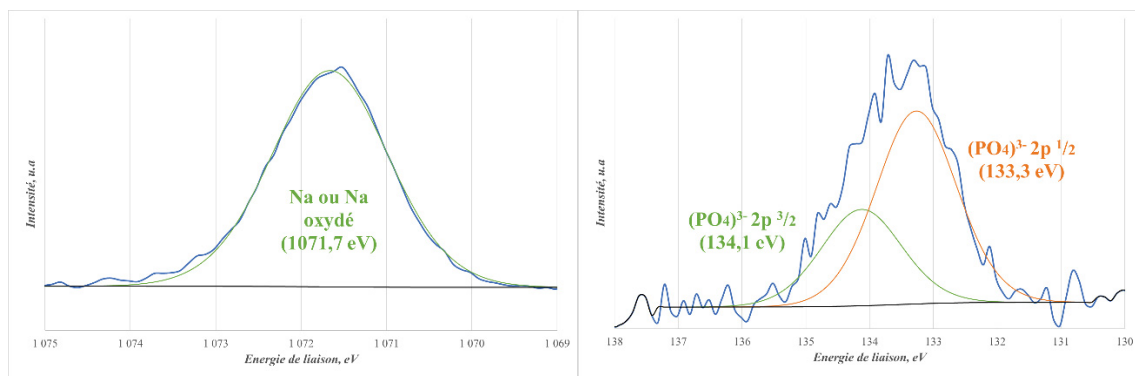
De plus, les fibres pyrolysées sont toutes recroquevillées après le traitement thermique. A l'opposé des fibres phosphorylées initiales, elles ne sont plus du tout espacées. Leurs surfaces sont fortement dégradées, tels qu'observées en images obtenues au MEB en Partie 3.1.2. La morphologie de surface de ces fibres pyrolysées influence donc potentiellement la mauvaise adhésion de la matrice céramique sur les fibres pyrolysées. Autre paramètre, il serait intéressant de mesurer la variation dimensionnelle de la matrice céramique au cours du traitement thermique. Il est possible que la vitesse de contraction de la matrice céramique soit proche de celle de contraction des fibres lors d'un traitement thermique. Dans ce cas-là, les fibres et la matrice sont, au cours du traitement thermique, toujours en contact intime. A l'inverse, si les fibres sont pyrolysées en amont, alors les fibres ne se contractent plus au cours d'un second traitement thermique. La matrice et les fibres ne peuvent plus maintenir un contact intime au cours du traitement thermique dans ce cas-là. Pyrolyser en amont les fibres réduiraient très fortement les contacts intimes entre fibres et matrice, et donc, cela limiterait la qualité de l'interface. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude dilatométrique est envisageable.

ANNEXE D

SPECTRES XPS DES CMC

✓ En Si 2s :✓ En Si 2p :

✓ En Na 1s et P 2p du CMC_KFP.Na :



✓ En O 1s du CMC_KF :

