



HAL
open science

Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne

Mohamed Ragoubi

► **To cite this version:**

Mohamed Ragoubi. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10135 . tel-01746392

HAL Id: tel-01746392

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746392>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits et Environnement

THESE

Présenté à l'Université Henri Poincaré Nancy 1

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université

Spécialité « Sciences pour l'ingénieur **mention Bois et Fibres** »

Par

Mohamed RAGOUBI

Intitulée

***Contribution à l'amélioration de la compatibilité
interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique
via un traitement sous décharge couronne***

Date de soutenance : le 14 Décembre 2010

Devant le jury :

Rapporteurs

Pr Marie-Pierre LABORIE : Université de Fribourg (Allemagne)

Pr Pierre VIALLIER : ENSISA Mulhouse

Examineurs

Pr Marc RENNER : Université Louis PASTEUR de Strasbourg

Pr André MERLIN : Université Henri Poincaré Nancy 1

Dr Béatrice GEORGE : Université Henri Poincaré Nancy 1

Dr Stéphane MOLINA : Université Henri Poincaré Nancy 1

Invité

Pr Abdesselam DAHOUN : Institut Jean Lamour, Ecole des Mines de Nancy

Le propre de l'esprit, c'est de se décrire constamment lui-même...

Vie des formes

Henri FOCILLON

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe physico chimie des polymères du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le MATériau Bois LERMAB. Il s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche financé par le ministère de l'enseignement supérieur MNERST.

Je voudrais adresser mes vifs remerciements aux membres du jury de thèse :

A Monsieur **Marc RENNER**, Professeur et directeur de l'Université de Strasbourg, veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance en acceptant de participer et d'être le président du jury.

A Madame **Marie-Pierre LABORIE**, Professeur de l'Université de Freiburg, je suis très sensible à l'honneur que vous me faites en acceptant de participer à ce jury de thèse. Soyez assurée, Madame, de mon profond respect.

A Monsieur **Pierre VIALIER**, Professeur émérite de l'Université de Mulhouse, je suis très touché de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter mes plus sincères remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assuré, Monsieur, de tout mon respect et de ma profonde gratitude.

A Monsieur **Abdessalem DAHOUN**, Professeur de l'école de mines de Nancy et directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux LPM, je suis très honoré de votre participation à ce jury.

Je voudrais exprimer également toute ma gratitude et mes remerciements :

A Monsieur **André MERLIN**, directeur du LERMAB et directeur de thèse, je vous dédie mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans votre équipe et m'avoir permis de travailler sur ce projet.

A Madame **Béatrice GEORGE**, je tenais à vous remercier pour votre disponibilité, pour votre soutien et vos judicieux conseils. J'ai apprécié votre rigueur scientifique mais aussi votre humour. Vous étiez impliquée dans ce travail de thèse et je suis très reconnaissant pour votre contribution dans son bon déroulement (conduite des expériences, relecture du manuscrit et suivi des articles scientifiques). J'en ai beaucoup appris avec vous et je vous dois tout mon respect et ma profonde gratitude.

A Monsieur **Stéphane MOLINA**, je n'oublierai jamais votre premier accueil, vos encouragements et vos conseils très pertinents. J'ai bien apprécié vos qualités tant humaines que professionnelles. Je vous suis très reconnaissant pour votre grande

contribution dans le bon déroulement de ce travail et la rédaction de la thèse. J'ai beaucoup appris avec vous et soyez assuré de toute mon estime et mon profond respect. Tout simplement vous êtes quelqu'un de bien.

Mes plus vifs remerciements vont à toute l'équipe du Centre d'Essais TExtile de LORraine **CETELOR** et plus particulièrement à Messieurs **David BIENAIME, Raphael KUENY et Frédéric LECOANNET** pour m'avoir permis de travailler au laboratoire de mise en forme des matériaux et laissé accéder aux matériels disponibles pour la réalisation de nos composites.

Je tiens également à présenter toute ma reconnaissance à Messieurs **Jean Marie HIVER** et **Olivier GODDART** pour leur disponibilité et pour l'accompagnement qu'ils m'ont apporté dans la réalisation d'une partie de ce travail. Merci de m'avoir fait confiance.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à tout le personnel du LERMAB, pour l'ambiance qui règne dans le laboratoire, pour leurs qualités humaines et leurs disponibilités. Je pense bien évidemment à **Corinne COURTEHOUX, Christine CANAL, Nicolas HAUSSEMENT, Emmanuel MARTIN,**

A tous mes amis, avec qui j'ai partagé de bons moments qui resteront gravés dans ma mémoire : **Siham BENHADI, Mounir CHAOUCH, Kamal LAYCH, Roland EL HAGE, Bajil OUARTASSI, Besma BEN FAHDEL, Riadh ZOUARI, Bilel MAKNI.**

Toute ma gratitude et mes remerciements vont à ma famille :

Je dédie particulièrement ce manuscrit à **Mr Ali RAGOUBI et Mme Fadha RAGOUBI** en reconnaissance de tous leurs sacrifices et leur formidable soutien.

A mes frères et sœurs : **Faiza, Houcine, Lotfi, Hafed et Ali** pour tous leurs encouragements et leur soutien.

A Mlle **Imen BADR** qui m'a accompagné et soutenu pendant tout mon cursus universitaire, je lui dédie ce travail en reconnaissance de ce qu'elle m'a apporté et en souvenir de nos mémorables moments. J'associe toute sa famille à ces remerciements.

Une pensée toute particulière à mes nièces et mes neveux (**Sabrina, Mona, Ibtihel, Isrâa, Aymen, Adam, Hamoda**).

Un grand merci à toutes et à tous...

Sommaire

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	2
------------------------------	---

Etat de l'art

Chapitre I : Les fibres naturelles, les polymères et les composites

<i>Introduction</i>	7
---------------------	---

<i>I. Les renforts fibreux naturels</i>	8
---	---

<i>I.1. Structure d'une fibre</i>	8
-----------------------------------	---

<i>I.1.1. La Cellulose</i>	8
----------------------------	---

<i>I.1.2. Les hémicelluloses</i>	10
----------------------------------	----

<i>I.1.3. Les lignines</i>	11
----------------------------	----

<i>I.2. Propriétés usuelles des fibres</i>	12
--	----

<i>II. Les matrices polymères</i>	14
-----------------------------------	----

<i>II.1. Les matrices thermodurcissables</i>	16
--	----

<i>II.2. Les matrices thermoplastiques</i>	16
--	----

<i>II.3. Le polypropylène isotactique PP</i>	17
--	----

II.3.1. Structure moléculaire du polypropylène	17
II.3.2. Structure cristalline du polypropylène	18
II.3.3. les phénomènes de relaxation du polypropylène	20
II.4. L'acide Polylactique PLA	21
II.4.1. Structure de l'acide poly lactique PLA	21
II.4.2. Propriétés physico mécaniques de l'acide poly lactique PLA	23
II.4.3. Les phases cristallines dans le PLA	24
III. Les composites	26
IV. Les composites matrice polymère / fibres végétales	26
IV.1. Influence du taux de renfort	28
IV.2. Influence de la morphologie	28
IV.3. Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort	29
V. Procédés de fabrication des composites	30
VI. <u>Conclusion</u>	31

Etat de l'art

Chapitre II: Notions d'adhésion et optimisation de l'interface fibre/matrice

Introduction	33
---------------------	----

<i>I. Notion d'adhésion</i>	34
<i>II. Théories de l'adhésion</i>	34
<i>II.1. Théorie mécanique</i>	35
<i>II.2. Théorie thermodynamique ou mouillage</i>	35
<i>II.3. Théorie électrostatique</i>	35
<i>II.4. Théorie de la diffusion</i>	36
<i>II.5. Théorie chimique</i>	36
<i>III. Paramètres liées à l'adhésion</i>	36
<i>III.1. Tension de surface</i>	36
<i>III.2. Travail d'adhésion</i>	37
<i>IV. Méthodes d'optimisation de l'interface fibres/matrice</i>	38
<i>IV. 1. Méthodes de modification par voie chimique</i>	38
<i>IV.1.1. Couplage chimique</i>	38
<i>IV.1.2. Oxydation</i>	42
<i>IV.2. Méthodes de modification par voie physique</i>	43
<i>IV.2.1. Le traitement corona</i>	43
<i>IV.2.1.1. Principe</i>	43
<i>IV.2.1.2. Effets physico chimique</i>	44
<i>IV.2.1.3. Application dans les composites</i>	45
<i>IV.2.2. Le plasma froid</i>	47

<i>IV.2.2.1. Principe</i>	47
<i>IV.2.2.2. Effets physico chimiques</i>	47
<i>IV.2.2.3. Application dans les composites</i>	48
<i>IV.2.3. Le traitement sous rayons Gamma</i>	50
<i>IV.2.3.1. Principe</i>	50
<i>IV.2.3.2. Effets physico chimiques</i>	51
<i>IV.2.3.3. Application dans les composites</i>	52
<i>IV.2.4. Le traitement sous rayonnement Ultraviolet</i>	54
<i>IV.2.5. Le traitement laser</i>	55
<i>V. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces</i>	56
<i>V.1. Les techniques microscopiques</i>	56
<i>V.2. Autres techniques de caractérisation</i>	57
<i>VI. Conclusion</i>	59

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : *Matériels et méthodes*

<i>I. Présentation des substrats</i>	61
<i>I.1. Les renforts fibreux</i>	61
<i>I.2. les matrices polymères</i>	62
<i>II. Le traitement Corona</i>	62

<i>III. Procédé de mise en forme des matériaux composites</i>	64
<i>III.1. Préparation des mélanges</i>	63
<i>III.2. Extrusion monovis</i>	63
<i>III.3. Moulage des composites</i>	65
<i>IV. Techniques de caractérisation physicochimique</i>	66
<i>IV.1. Le goniomètre : Mesure de l'angle de contact</i>	66
<i>IV.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)</i>	66
<i>IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	67
<i>IV.4. Tomographie X à haute résolution</i>	67
<i>IV.5. Analyse mécanique</i>	68
<i>IV.6. Analyse thermo gravimétrique (ATG)</i>	68
<i>IV.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	68
<i>IV.8. Analyse mécanique dynamique (DMA)</i>	69
<i>IV.9. Diffraction à rayons X (DRX)</i>	70
<i>IV.10. Vieillessement des composites</i>	70

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV: Résultats et discussions

Introduction 73

Partie A: Analyse des propriétés physico-chimique des substrats fibreux

I. Détermination de l'angle de contact 74

II. Analyse par spectroscopie des photos électrons X: XPS 76

III. Analyse par microscopie électronique à balayage 82

IV. Conclusion partielle 86

Partie B: Evaluation des propriétés mécaniques des composites

I. Composites à base de fibres de chanvre-Polypyrène PP

I.1. Validation du procédé de préparation 88

I.1.1. Analyse par Tomographie à rayons X 89

I.1.2. Test de traction 91

I.2. Propriétés mécaniques des composites 92

I.2.1. Effet de la teneur en fibres et du traitement 92

I.2.2. Influence du traitement corona 94

I.2.3. Comportement en compression 96

I.2.4. <i>Analyse des facies de rupture</i>	97
II. Composites à base de fibres de Miscanthus-Polypropylène PP	
II.1. <i>Homogénéité de la dispersion du renfort</i>	99
II.2. <i>Propriétés mécaniques des composites</i>	101
II.3. <i>Analyse des facies de rupture</i>	104
III. Composites à base fibres de Miscanthus- acide Polylactique PLA	
III.1. <i>Homogénéité de la dispersion du renfort</i>	105
III.2. <i>Propriétés mécaniques des composites</i>	106
III.3. <i>Analyse des facies de rupture</i>	109
IV. Composites à base fibres de chanvre-acide Polylactique PLA	
IV.1. <i>Propriétés mécaniques des composites</i>	109
IV.2. <i>Analyse des facies de rupture</i>	111
V. Synthèse et bilan des propriétés mécaniques	112
VI. Conclusion partielle	115
 <u>Partie C:</u> Evaluation des propriétés thermiques, microstructurales et vieillissement des matériaux composites	
I. Introduction	116
II. Composites à base de fibres de chanvre-Polypropylène PP	
II.1. <i>Analyse thermogravimétrique ATG</i>	118

II.1.1. Influence de la teneur en fibres	120
II.1.2. Influence du traitement	121
II.2. Analyse dynamique mécanique DMA	123
II.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC	127
II.4. Analyse par diffraction à rayons X DRX	130
III. Autres systèmes de matériaux composites	134
III.1 Analyse thermogravimétrique	134
III.2. Analyse dynamique mécanique	138
III.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage	147
III.4. Analyse par diffraction à rayons X	150
IV. Synthèse et bilan des propriétés thermiques	152
V. Vieillessement des composites	154
IV.1. Composites PP/fibres de chanvre	154
IV.2. Composites PLA/fibres de miscanthus	156
VI. Conclusions sur le vieillissement	158
Conclusion Générale	160
Annexe	163
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

➤ *Contexte de l'étude*

En 2005, l'idée de créer un pôle de compétitivité centré autour de la thématique « Fibres » a germé suite à la fermeture de l'école textile d'Epinal, avec une ambition : développer une industrie nouvelle des fibres. A l'origine, trois axes stratégiques étaient mis en avant :

- susciter des produits nouveaux, transversaux entre filières
- faciliter l'innovation dans les entreprises
- élever le niveau des compétences

La première action concrète dans le domaine de la recherche en appui du pôle de compétitivité Fibres Naturelles du Grand Est labellisé en 2006 a été la création d'un Plan Pluri-Formation (PPF). L'une des missions principales de ce PPF était de fédérer plusieurs acteurs (PME, laboratoires de recherche publics et de grands groupes) afin qu'ils mettent en commun leurs compétences et travaillent sur des projets relevant de la thématique « Fibres ».

Depuis cette époque, les orientations du Pôle fibre ont évolué vers les produits éco-conçus et biosourcés. La volonté du LERMAB est aujourd'hui de se positionner sur ce type de matériau tout en gardant son identité Bois. C'est dans ce contexte que le laboratoire m'a confié ce travail de thèse dédiée aux matériaux composites à base de fibres naturelles.

Les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit le moins coûteux possible, soit le plus performant, et dans l'idéal les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique (ex : les matières qui entrent dans leur mise en œuvre sont de plus en plus couramment recyclées ou biodégradables). Il est important donc de faire un point sur les différentes catégories de matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables. Certains secteurs industriels, comme l'emballage et le transport, s'intéressent à l'utilisation de fibres cellulosiques qui conduisent à des produits ayant une bonne aptitude à la mise en forme et de bonnes performances. Le nombre d'études concernant ces nouveaux matériaux est en continuelle augmentation et leur développement représente un enjeu important. Les travaux antérieurs ont pu mettre en évidence leurs avantages et leurs limitations intrinsèques.

Etat de l'art

La finalité de la mise en œuvre d'un composite est de combiner deux ou plusieurs matériaux (renfort, matrice) tout en créant une synergie entre ces différents constituants afin qu'il en résulte un produit plus performant que chacun des composants pris individuellement. Outre les matrices thermoplastiques et les thermodurcissables conventionnelles (polypropylène PP, Polyéthylène PE, époxy EP...), d'autres polymères d'origine végétale (amidon de maïs, acide polylactique PLA) peuvent être utilisés. Pour le renforcement, les fibres issues de la biomasse présentent de nombreux atouts (impacts environnementaux faibles, bonnes propriétés mécaniques spécifiques). Il s'agit de ressources renouvelables, naturellement biodégradables, neutres quant aux émissions de CO₂ et ne demandant que peu d'énergie pour être produites. Ces fibres peuvent se substituer aux fibres de verre dans de nombreux domaines pour permettre d'atteindre de nouveaux marchés.

Le manque de compatibilité entre les fibres cellulosiques et certains polymères, comme les thermoplastiques, tient à la nature hydrophile des fibres végétales et au caractère plus hydrophobe de la matrice. Cette "incompatibilité" provoque une mauvaise dispersion des fibres et la formation d'un matériau hétérogène dont les propriétés mécaniques globales ne sont pas très satisfaisantes. Cela constitue une difficulté majeure sachant que l'interface est le lieu privilégié du transfert des contraintes entre le renfort et la matrice. De façon plus générale, l'interface fibre/polymère est le point stratégique des activités de recherche menées sur les composites à base de fibres naturelles. L'autre difficulté majeure provient de la très grande diversité et surtout variabilité de ces fibres naturelles qui en font une matière première aux caractéristiques difficiles à maîtriser.

Afin de réduire ces problèmes liés à la nature propre de la fibre, différents traitements ont été proposés et peuvent améliorer l'adhésion, la dispersion des fibres et la stabilité thermique. Il s'agit de traitements mécaniques (explosion à la vapeur, calandrage...), physiques (plasma, UV, rayons Gamma...) ou chimiques (amorphisation de la cellulose puis plastification de la fibre par greffage, traitements alcalins ou peroxydes, copolymérisation...). Ces derniers sont à l'heure actuelle, et de loin, les plus utilisés.

Etat de l'art

➤ *Objectifs de la thèse*

C'est dans ce contexte global que s'inscrivent mes travaux de thèse intitulée « contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrices thermoplastiques via un traitement sous décharge corona ». L'objectif principal de notre travail est de mettre en œuvre des composites à base de fibres naturelles modifiées dans un contexte d'éco-conception. Dans cette optique, nous avons eu recours à un traitement corona qui est un moyen d'activation physique, de la famille des plasmas. En corollaire, il nous a fallu :

- examiner l'effet du traitement sur les fibres,
- mettre en œuvre deux familles de composites pour discriminer l'effet hydrophile/hydrophobe des matrices,
- utiliser deux types de fibres issues de la biomasse (chanvre et miscanthus) et proposer une nouvelle voie de valorisation,
- tester les propriétés globales des matériaux préparés (mécaniques, thermiques, microstructurales) et caractériser leur aptitude au vieillissement puisque les systèmes ne sont pas destinés aux mêmes applications.

➤ *Présentation du manuscrit*

Pour mener à bien ce travail, un état de l'art a été effectué sur les matériaux composites et les différents constituants utilisés pour leur conception. Dans la littérature, différentes méthodes ont été proposées pour l'activation de la surface des fibres cellulosiques, rarement compatibles avec les matrices disponibles. Avant tout et pour cibler les traitements, une bonne connaissance de la structure et des propriétés de ces constituants est nécessaire.

La partie bibliographique de ce document traite essentiellement des différents constituants utilisés pour la mise en forme des composites (structure, propriétés et disponibilité) mais donne également des informations sur les matériaux composites dans leur généralité. Les principales techniques de modification de la surface des substrats cellulosiques décrites dans la littérature sont aussi analysées. Cette revue bibliographique préliminaire se subdivise en deux chapitres :

Etat de l'art

- Le premier traite essentiellement des renforts naturels, des matrices polymères dans leur généralité,
- Le deuxième présente les principales techniques de modification de la surface des substrats celluloses et leur influence sur leurs propriétés ainsi que les notions d'adhésion.

S'agissant de la suite du mémoire :

- Le troisième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées et les conditions d'élaboration des composites étudiés.
- Le quatrième chapitre, composé de trois parties, est consacré à la description et la discussion des résultats. La première partie est dédiée à la caractérisation physico chimique des renforts fibreux après traitement corona. La deuxième est réservée à la mise en œuvre des matériaux composites, la détermination de leurs propriétés mécaniques et l'influence du traitement corona sur ces caractéristiques mécaniques. Quant à la troisième partie, elle est dédiée à l'évaluation des propriétés thermiques et microstructurales des composites. L'évolution des propriétés viscoélastiques, après vieillissement accéléré, est également présentée.

Pour finir, les principaux résultats sont synthétisés dans la conclusion générale qui ouvre également quelques perspectives.

Etude de l'art
Etude de l'art

Chapitre I : Les fibres naturelles, les polymères et les composites

Introduction

L'utilisation des ressources renouvelables (ressources provenant de la biomasse) dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente de nos jours. Les marchés sont de plus en plus axés vers une demande en produits plus respectueux de l'environnement. Pour y répondre, des recherches sont menées dans de nombreux laboratoires à l'échelle internationale. Des matériaux nommés souvent éco-matériaux, bio-composites, matériaux éco-conçus, etc. ont ainsi vu le jour.

Les marchés actuels et les prévisions laissent à penser que l'importance économique des matériaux composites sera en augmentation constante dans les années qui viennent. Une grande diversité de matériaux est concernée, depuis les produits composites dits « de grande diffusion » jusqu'aux composants aérospatiaux à hautes performances mécaniques et thermomécaniques ¹.

Ce chapitre présente une description des matériaux composites renforts fibreux naturels/matrice polymère, et situe le contexte de développement et d'utilisation de ces produits. La connaissance de la structure et la composition chimique de chacun des constituants est nécessaire pour appréhender l'étude des interactions entre les fibres de renforts et les matrices.

Dans cette étude bibliographique, nous nous proposons de présenter une description macroscopique et microscopique des différents constituants entrant dans la mise en forme des matériaux composites en les regroupant par catégories. Les différentes techniques de fabrication seront ensuite explicitées et mises en relation avec les types de constituants utilisés. Sans être forcément exhaustifs, nous nous sommes attachés à être le plus complet possible, tout en ciblant et portant notre attention sur les aspects qui nous apparaissent essentiels.

¹ Gay, D., "**Matériaux composites**". *Édition Hermes*. 1997.

I. Les renforts fibreux naturels

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et lignine. Elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques en faibles proportions². Les fibres végétales trouvent beaucoup d'applications dans le domaine du textile (habillement, ameublement). Vu leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur caractère renouvelable, elles commencent à trouver des débouchés dans d'autres secteurs d'activité industrielle (emballage, automobile).

I.1. Structure d'une fibre

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Essentiellement, on distingue quatre composés: la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine.

Les proportions de ces constituants varient beaucoup selon les fibres et la cellulose est l'élément constitutif majeur (**Tableau 1**). Chaque fibre se présente sous la forme d'un bio-composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qu'est la cellulose.

Tableau 1 : Composition en cellulose de quelques fibres naturelles (Selon Bledzki et Gassan³, 1999)

<i>Fibre</i>	<i>% de cellulose</i>
coton	> 90,0
jute	64,4
chanvre	55,0
lin	64,1
ramie	68,6

I.1.1. La cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur terre. D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréorégulière composée de maillons de glucose $C_6H_{12}O_6$ (**figure1**). Le motif de répétition est le

² Rowell R.M, Young R.A, Rowell J.K : **Paper and composites from agro-based resources**. Ed Rowell R.M , Lewis publishers, Boca Raton, USA, (1997)

³ Bledzki, A.K., Gassan, J., "Composite reinforced with cellulose based fibers." Progress in Polymer Science, (1999). 24, p. 221-274.

Etat de l'art

dimère cellobiose. Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. Ce polymère présente un grand intérêt du point de vue industriel puisque de nombreuses fibres (coton, chanvre, jute, lin...) sont composées de cellulose.

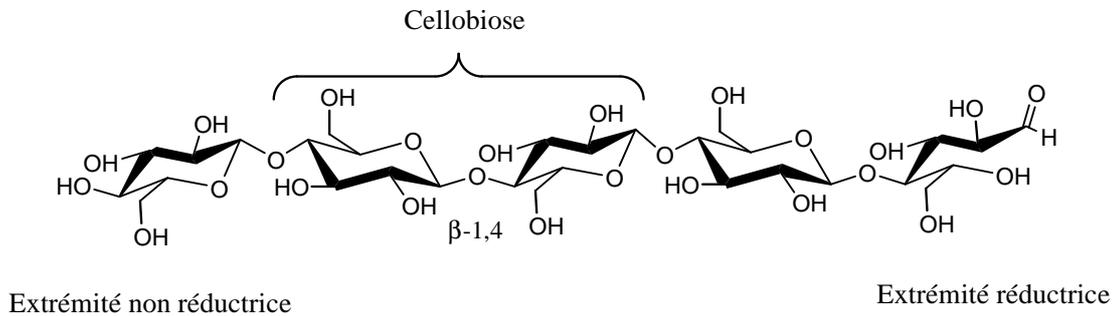


Figure 1 : Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose)

La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline (*figure 2*), les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées ⁴.

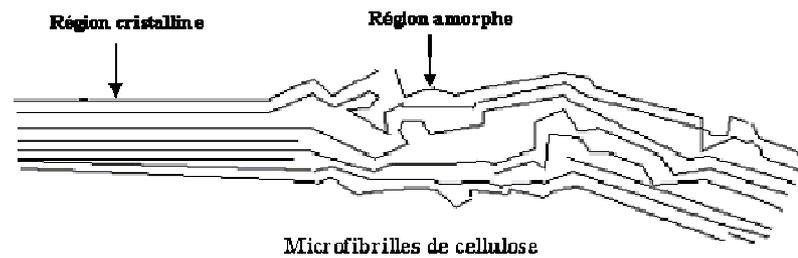


Figure 2 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

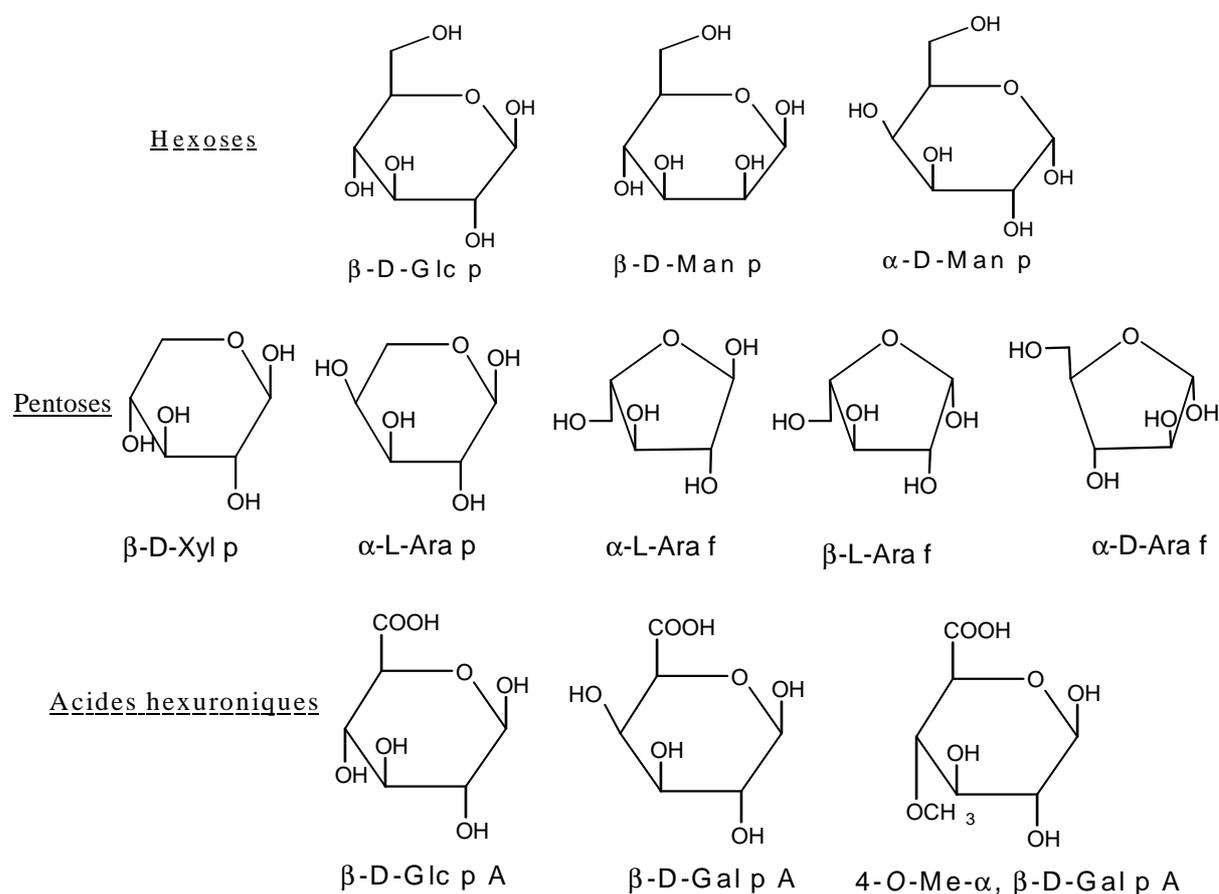
Dans la zone cristalline, les chaînes celluloses sont disposées parallèlement les unes aux autres, liées par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Toutes les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité des liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Les interactions moléculaires sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs. Grâce à sa grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants. La cellulose est de nature très hydrophile. Le remplacement d'une partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques.

⁴ Mitra. G.B., Mukherjee. P.S., X-Ray diffraction study of fibrous polymers /Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers, Polymer, (1980), 21, p. 1403-1409.

Etat de l'art

I.1.2. Les hémicelluloses

Dans la plupart des fibres naturelles, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. En plus du glucose, les monomères des hémicelluloses peuvent être du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose, ou de l'arabinose (*figure 3*). Les hémicelluloses sont composées majoritairement de D-pentoses, parfois de petites quantités d'oses de configuration L. Le xylose est toujours l'ose le plus représenté mais les acides mannuronique et galacturonique sont aussi souvent présents³. Les hémicelluloses ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale (type cellulaire, localisation dans la paroi ou bien encore âge des tissus^{5, 6, 7}).



⁵ Fengel. D., Wegener. G., **Wood chemistry ultrastructure and reactions**, Edition K.V. Sarkanen et G.H. Ludwig, Wiley Interscience, (1984), p. 106.

⁶ Shimizu. K., **Chemistry of hemicelluloses**, Wood and cellulosic chemistry, Edition D. N-S. Hon et N. Shiraishi, (1991), p. 177-214.

⁷ Mazumdar. A.K., **A note on the hemicelluloses of some bast fibers**, Journal of Scientific and Industrial Research, (1955), 14, p. 542-544.

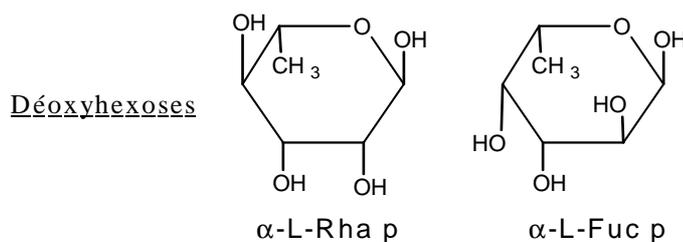


Figure 3 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses (Selon Bledzki et Gassan³, 1999)

1.1.3. Les lignines :

La lignine ou les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale⁸. On ne peut pas de ce fait leur attribuer une structure moléculaire définie. Elles sont composées de constituants aliphatiques et aromatiques (*figure 4*).

La lignine contribue à la résistance mécanique des parois cellulaires et soutient la cohésion des fibres dans la partie boisée. En considérant la fibre comme un matériau composite, la lignine représenterait la matrice. Elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes. Elle est peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

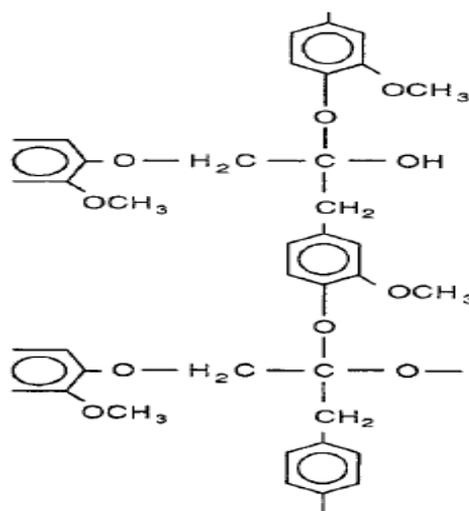


Figure 4 : Modèle de la lignine (Selon Bledzki et Gassan³, 1999)

⁸ Lohani. B.K., Biswas. B., **Examination of the bast fibre of Cannabis sativa, lin (wild variety)**, The Textile Manufacturer, (1953), p. 329-332.

I.2. Propriétés usuelles des fibres

A l'échelle microscopique, l'architecture des fibres est complexe. Selon Sedan⁹, elles sont constituées par des fibrilles, elles-mêmes formées par des chaînes de cellulose (*figure 5*). Les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parallèle par des liaisons hydrogène pour former des microfibrilles dont la section (de l'ordre de quelques nm) est variable selon les espèces végétales¹⁰. L'enchaînement des unités constitutives de la cellulose induit une rigidité des chaînes qui, alliée à la grande régularité des enchaînements et au développement des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires, est particulièrement favorable à une cristallinité élevée. La formation de zones cristallines très cohésives est responsable de l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ce matériau.

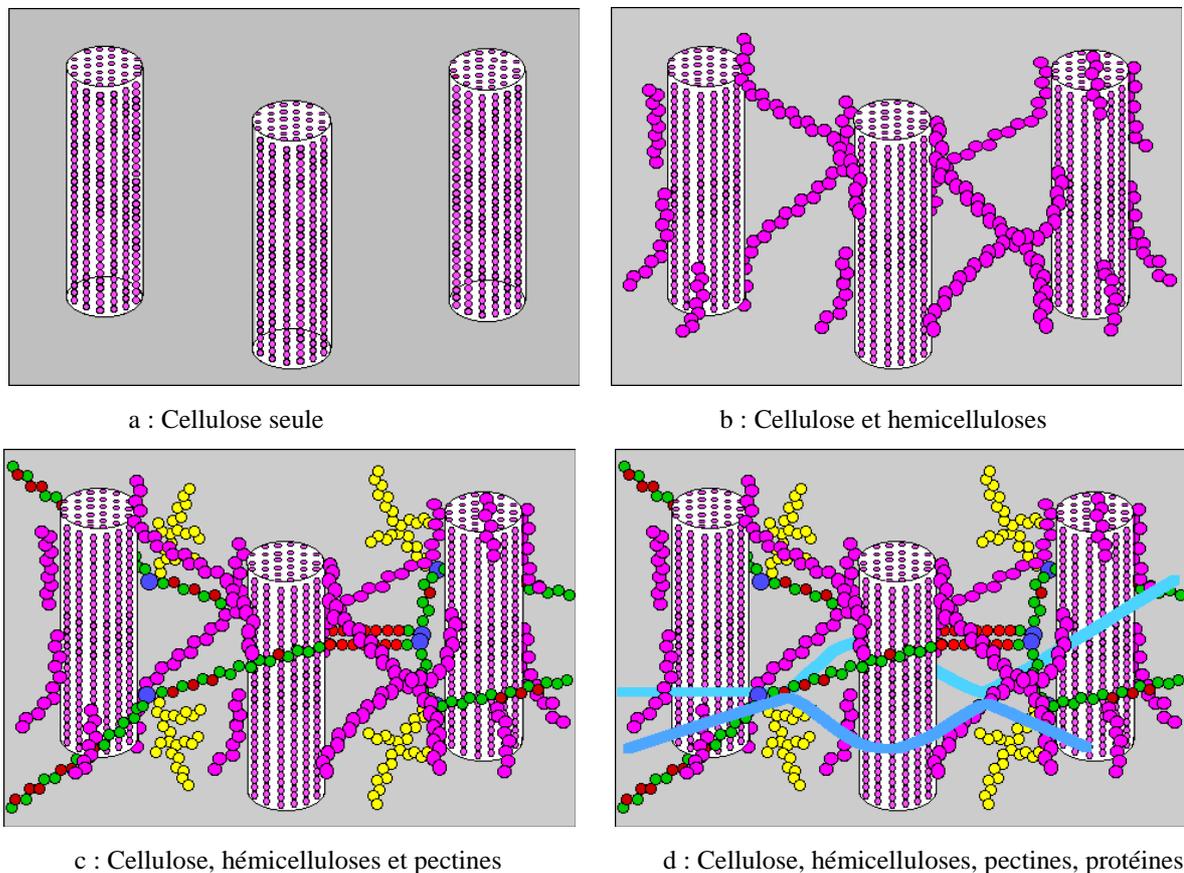


Figure 5 : Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique (Selon Sedan⁹, 2007).

A l'intérieur de la fibre, les chaînes cellulosiques sont réunies en micro fibrilles qui en s'agglomérant forment des fibrilles sur plusieurs couches. L'angle qui existe entre ces éléments

⁹ Sedan, D., Thèse de doctorat, 2007, **Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite**, Université de Limoges.

¹⁰ Daniel. J.R., **Cellulose, structure and properties**, Encyclopedia of polymer science and ingeneering, Edition Wiley-Interscience Publication, (1987), 3, pp. 91-123.

Etat de l'art

très structurés et l'axe de la fibre conditionne la rigidité de la fibre ¹¹. Les liaisons hydrogènes qui s'établissent le long et entre les chaînes macromoléculaires sont à la base des bonnes propriétés des fibres cellulosiques ¹².

Du point de vue mécanique, la cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, environ 136 GPa à comparer aux 75 GPa de la fibre de verre. Cette rigidité provient de la structure cristalline qui suit un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné. Lors d'une élongation des fibres, il se produit un couplage torsion/traction qui peut avoir des conséquences sur l'interface, sur la déformation ou sur les mécanismes de rupture d'un composite.

Du point de vue thermique, la plupart des fibres naturelles perdent de leur rigidité dès 160°C et on voit la lignine se dégrader aux alentours de 200°C. **Stamm** ¹³ a observé des effets irréversibles comme le changement de viscosité, l'augmentation de la dégradation avec l'oxydation. Néanmoins, la destruction de l'ordre cristallin n'apparaît qu'au-dessus de 320°C par agitation thermique des molécules¹⁴.

Le **Tableau 2** regroupe les principales propriétés de différentes fibres naturelles. La dispersion de ces propriétés y compris du point de vue morphologique dépend de la variabilité des fibres. Cela provient essentiellement des conditions climatiques et de la nature du procédé de récolte. D'un point de vue mécanique, les fibres de chanvre, lin et kenaf possèdent un haut module d'élasticité comparées aux autres fibres d'origine naturelle et une déformation à la rupture de même ordre de grandeur. De plus, ces mêmes fibres (chanvre, lin et kenaf) présentent un module d'Young du même ordre de grandeur que celui des fibres de verre et une déformation à la rupture moins importante ce qui en fait de bons candidats comme renforts fibreux.

¹¹ Pavithran. C, Mukherjee. P.S, Brahmakumar. M, Damodaran. A.D, **Impact properties of natural fiber composites.** J. Mater. Sci. (1987), 6, p. 882-884.

¹² English. B, Youngquist. J.A, Krzysik. A.M, **Chap 6: Lignocellulosic Composites.** Ed Gilbert R.D Cellulosic polymer, blends and composites, Hanser publishers (NY), (1994), p. 115-130.

¹³ Stamm. A.J, **Thermal degradation of wood and cellulose.** Indus. & Eng. Chem, 1956.

¹⁴ Kim D-Y, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S, Okano T: **Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood.** Holzforschung, (2001), 5, p. 521-524.

Tableau 2 : Caractéristiques des fibres naturelles (Selon Bledzki et Gassan³, 1999)

Fibres	Diamètre	Facteur de	Module de	Déformation
	<i>(μm)</i>	<i>forme (l/d)</i>	<i>traction (GPa)</i>	<i>maximale (%)</i>
Coton	12-25	2000	6-10	6-8
Lin	12-30	1500	50-70	1,3-3,3
Chanvre	16-50	550-960	30-60	1,7-2,7
Kenaf	14-33	-	60	1,7-2,1
Jute	5-25	110	20-55	1,5-2
Sisal	100-400	100	9-22	3-14
Banane	50-250	-	7-20	1,8-3,5
Abaca	50-280	-	-	2,1-2,4
Pour mémoire				
Verre E (filament)	-	-	72-73	4,6-4,8

Le deuxième constituant d'un matériau composite étant une matrice polymère, nous nous proposons de présenter quelques généralités sur ces matériaux plastiques.

II. Les matrices polymères

L'utilisation et le développement des polymères remonte au début du siècle dernier. Ces matériaux trouvent aujourd'hui leurs applications dans de nombreux secteurs (*Tableau 3*).

Tableau 3 : Principaux secteurs d'applications des matières plastiques (Selon Rutot et Dubois¹⁵, 2004)

Secteur d'application	%
Emballage	25
Bâtiment	21
Industrie électrique	15
Industrie automobile	7
Ameublement	5
Agriculture	4
Articles ménagers	3
<i>Divers</i>	20

¹⁵ Rutot. D, Dubois.P, "Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?", in Chimie nouvelle". (2004), 22, pp. 66-75.

Etat de l'art

Ces polymères sont pour la plupart issus de la pétrochimie et sont constitués de chaînes macromoléculaires hydrocarbonées de très haute stabilité chimique, physique et biologique. A l'échelle industrielle, en termes de quantités produites, on distingue :

- les plastiques de grande diffusion : le polyéthylène haute densité (PEHD) et basse densité (PEBD) ; le polypropylène PP ; le polychlorure de vinyle PVC et le polystyrène PS ; les polymères intermédiaires tels que le polyéthylène téréphtalate PET; les polyamides (tel que le nylon); l'acide polylactique PLA etc.

- les polymères techniques et de haute valeur ajoutée utilisés dans l'aéronautique, l'industrie chimique, la microélectronique et aussi l'automobile.

Bon nombre possèdent l'avantage d'être recyclables et on s'oriente, de nos jours, vers la mise au point de polymères à propriétés idéales : recyclables et biodégradables (PLA, PHB,...). Après utilisation, la valorisation de ces matériaux constitue un vrai défi. Trois pistes sont possibles et peuvent être adaptées à d'autres matériaux :

- la valorisation de la matière par recyclage : le matériau est recyclé pour la même utilisation après simple nettoyage;
- la valorisation chimique: conversion du plastique en matière première (monomères, intermédiaires chimiques) qui sera ensuite réutilisée pour synthétiser de nouvelles molécules dans l'industrie pétrochimique ;
- la valorisation énergétique : utilisée lorsque les objets récupérés sont de petites tailles et dont le nettoyage pour être recyclé n'est pas judicieux (exemple : les pots de yaourts).

Toutes ces valorisations passent par des mécanismes de dégradation dont les plus utilisés sont la photo dégradation (action des UV), la dégradation chimique (hydrolyse ou oxydation), la dégradation thermique (action de la chaleur), la dégradation mécanique (cisaillement et coupure des chaînes), et la biodégradation (par action de micro-organismes)¹⁶.

Parmi les grandes familles de polymères, on distingue les résines thermodurcissables et les matrices thermoplastiques.

¹⁶ Baley. C, Grohens. Y, and Pillin. I, "State of the art regarding biodegradable composites". Revue des Composites et des Matériaux Avancées, (2004), 14, p. 135- 166.

II.1. Les matrices thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables sont des polymères (macromolécules tridimensionnelles) qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais qui possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques. On distingue principalement les polyesters insaturés, les résines époxydes, et d'autres résines telles les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc. Ces polymères se présentent toujours sous forme amorphe.

Le tableau 4 résume les propriétés physico mécaniques des résines thermodurcissables les plus utilisées. Des charges et des additifs sont fréquemment incorporés dans la structure de ces polymères. Leur rôle est d'améliorer les caractéristiques mécaniques et physiques, de diminuer les coûts et de faciliter la mise en œuvre ou en forme. Globalement, on remarque que ces matrices détiennent un haut module d'élasticité exception faite de l'Uréthane et que leur température de mise en œuvre s'étend sur une large gamme. Dans certains cas, la température maximale d'utilisation peut paraître faible si on envisage des applications dans des domaines où les matériaux peuvent subir une contrainte thermique.

Tableau 4 : Caractéristiques des résines thermodurcissables [Selon Gay¹, (1991)]

Résine	densité ρ	E (GPa)	σ_r (MPa)	T_{max} (°C)
Époxyde	1,2	4,5	130	90-200
Uréthane	1,1	0,7-7	30	100
Polyester insaturé	1,2	4	80	60-200
Urée Formaldéhyde	1,2-1,5	6-10	40-80	140
Phénol Formaldéhyde	1,1-1,3	3-4	35-60	80-300

E : module d'Young ; σ_r : contrainte à la rupture ; T_{max} : température maximale d'utilisation.

II.2. Les matrices thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques (macromolécules linéaires ou légèrement ramifiées) sont les plus utilisées compte tenu de leur facilité de mise en œuvre et de leur faible coût. Elles se présentent sous forme semi cristallines. Ces macromolécules sont formées à partir de monomères de fonctionnalité moyenne voisine de 2. Leur recyclabilité et leur thermo réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus. Les principales familles de thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle, les acryliques et les polystyrènes. **Le tableau 5** regroupe certaines des

Etat de l'art

propriétés physico mécaniques des résines les plus utilisées. Les propriétés de ces dernières (module d'élasticité) sont nettement inférieures à celles relatives aux résines thermodurcissables. Tandis que leurs températures de mise en œuvre demeurent légèrement supérieures (140 à 270°C).

Tableau 5 : Caractéristiques des thermoplastiques [Selon Gay¹, (1991)]

Polymère	Tg (°C)	Tf (°C)	Densité ρ	σ_r (MPa)	E (GPa)
PP	5	165	0,92	30	1,2
PLA	50-60	150	**	40-60	3-4
HDPE	-100	134	0,95	28	1,1
PVC	75-105	160-220	1,39	58	2,9
PS	90-100	-	1,05	55	3,2
PET	70	255-265	1,30	47	2,6
ABS	90-120	-	1,05	50	2,5

PP : polypropylène à l'état semicristallin , PLA : acide poly lactique

HDPE : polyéthylène à haute densité, PVC : polychlorure de vinyle amorphe, PS : polystyrène à l'état amorphe

PET : polyéthylène téréphtalate semi cristallin, ABS : acrylonitrile butadiène styrène à l'état amorphe

Tg : température de transition vitreuse, Tf : température de fusion

** densité du PLA : 1,25 g/cm³.

Dans ce qui suit, une description détaillée des propriétés physico chimiques du polypropylène PP et de l'acide polylactique PLA est présentée. Ces deux polymères sont les plus utilisés dans le domaine de l'automobile et de l'emballage alimentaire et feront l'objet des travaux réalisés dans le cadre de notre thèse.

II.3. Le Polypropylène isotactique PP

II.3.1. Structure moléculaire du polypropylène

Le polypropylène (PP) est une polyoléfine linéaire obtenue par polymérisation du propène via une catalyse stéréospécifique (**figure 6a**). Ce type de catalyse autorise la synthèse de polypropylène iso tactique qui présente les propriétés requises à un usage structural.

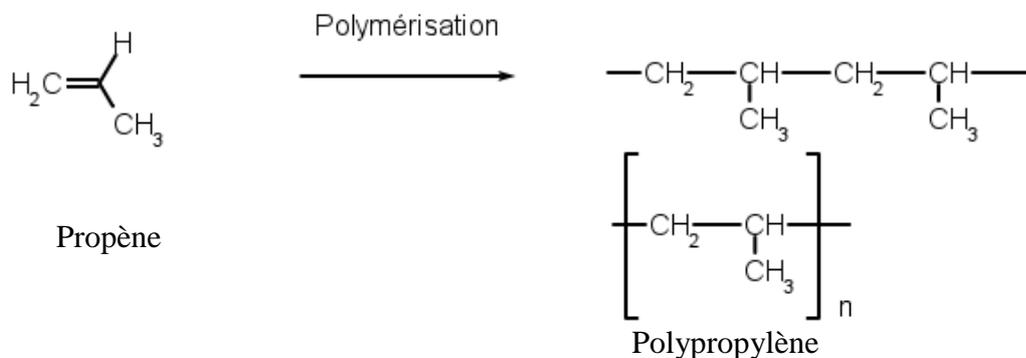


Figure 6a: Synthèse du polypropylène

Lors de la synthèse, l'encombrement stérique du groupe méthyle favorise l'enchaînement tête-queue, ce qui donne une grande régularité chimique à la chaîne de polypropylène. Le polypropylène isotactique ainsi obtenu peut adopter différentes conformations hélicoïdales stables (*figure 6b*). La position des groupes méthyle par rapport à l'axe de la macromolécule permet de distinguer des hélices isoclines ou anticlines suivant le sens "montant" ou "descendant" des hélices.

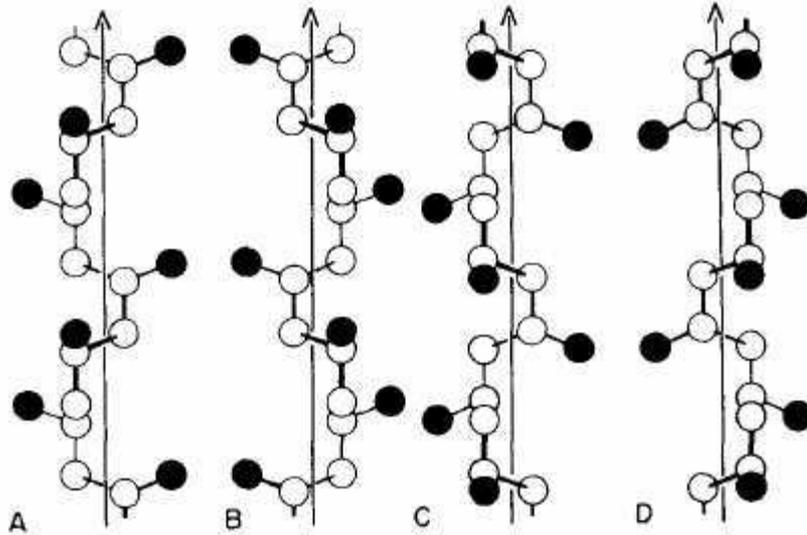


Figure 6b. Les conformations régulières de la macromolécule de polypropylène isotactique

II.3.2. Structures cristallines du polypropylène

La régularité de la chaîne du polypropylène permet à ce matériau d'être semi-cristallin à l'état solide. Le taux de cristallinité et la nature des phases cristallines du polypropylène isotactique sont étroitement liés aux conditions de température et de pression au cours de la cristallisation mais sont également affectées par les défauts introduits au sein de la chaîne.

L'analyse par diffraction à rayons X du polypropylène (*figure 7*) met en évidence la présence de trois des quatre structures cristallines: α monoclinique, β hexagonale, γ triclinique et smectique. Une cinquième phase cristalline δ peut exister dans le polypropylène à grande proportion de phase amorphe¹⁷. Les phases α , et dans une moindre mesure β , sont prédominantes dans les polymères industriels. Cependant, la structure α monoclinique demeure la plus courante. D'après *Cheng et al*¹⁷ (1995), les paramètres de maille sont: $a = 6,66 \text{ \AA}$; $b = 20,78 \text{ \AA}$; $c = 6,495 \text{ \AA}$; $\beta = 99,62 \text{ \AA}$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ$. D'autres auteurs ont montré, par diffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle, que la phase α pouvait être recristallisée en une forme α_1 moins ordonnée, et une forme α_2 plus ordonnée.

¹⁷ Cheng, S.Z.D, Janimak, J.J, Rodriguez, J, **Crystalline structures of polypropylene homo- and copolymers, In : Polypropylène : Structure and morphology**, 1ere edition, Chapman & Hall, (1995).

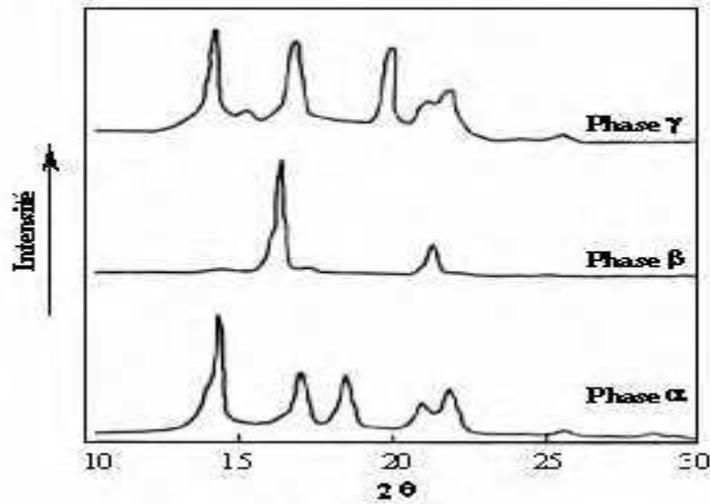


Figure 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique (Selon Cheng et al¹⁷, 1995)

*Labour et al*¹⁸ ont montré que la mobilité moléculaire est plus importante dans les cristaux de la phase β par rapport à la phase α . Cette mobilité accrue est susceptible d'être la conséquence d'une densité du cristal plus petite et d'interactions limitées des chaînes. *Tordjeman et al*¹⁹ ont mis en évidence que l'énergie nécessaire essentielle à la rupture ainsi que l'allongement augmentent avec le pourcentage de phase β dans un polypropylène alors que le module d'Young et la contrainte au seuil de plasticité diminuent.

Les observations précédentes peuvent expliquer la plus grande ductilité du polypropylène en présence de phase β . Cette ductilité serait également favorisée par la maille cristalline hexagonale qui offre trois plans de symétrie équivalents. Ainsi, si l'on admet que la plasticité des polymères semi-cristallins est liée aux dislocations et glissements au sein du cristal²⁰, la probabilité que la maille de la phase β soit bien orientée pour le glissement est plus importante. En outre, un plus grand degré de désordre dans la phase β induirait une distribution de la contrainte plus uniforme.

¹⁸ Labour. T, Gauthier. C, Seguela. R, Vigier. G, Bomal. Y, Orange. G, **Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation** ; Polymer (2001), 42, p. 7127-7135.

¹⁹ Tordjeman. Ph, Robert. Ch, Gerard. P, **The mechanical properties of α , β polypropylene**, Matériaux 2002, Tours- France, 21-25, Octobre 2002.

²⁰ G'Sell. C, Dahoun. A, Favier. V, Hiver. J.M, Philippe. M.J, Canova. G.R, **Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation**; Polym. Eng. Sci. (1997), 37, p. 1702-1711.

II.3.3. Les phénomènes de relaxation du polypropylène

Trois processus de relaxation ont été rapportés dans le cas du polypropylène^{21, 22}. La première relaxation γ située entre -80 et -100°C est rarement commentée dans la littérature²³. Elle est très souvent attribuée aux mouvements locaux plus ou moins confinés dans la zone amorphe²⁴. La transition principale α correspond à la transition vitreuse (entre -30 et 30°C). La transition α' (comprise entre 50 et 110°C) serait tributaire de mouvements de la phase amorphe.

*Li et al*²⁵ mettent en évidence que la relaxation principale peut être déplacée à 17°C si le polymère est chargé (*figure 8*). Ils suggèrent que, dans le cas de leurs systèmes, les charges jouent le rôle β -nucléant et favorisent ainsi la formation de nombreuses cristallites β , ce qui tendrait à déplacer globalement la transition vitreuse vers les températures hautes malgré les effets opposant plusieurs processus :

- Une diminution de la mobilité des chaînes à proximité des charges dont la conséquence serait une augmentation de la valeur de température de transition vitreuse ;
- Une formation de cristaux β ou autre autour des charges qui induirait également l'accroissement de la valeur de température de transition vitreuse ;
- Une cristallisation plus rapide, i.e. à plus haute température, qui conduirait à une phase amorphe plus mobile et donc à la diminution de la température de transition vitreuse ;
- Des effets interfaciaux dissipatifs qui concourraient à faire baisser la température de transition vitreuse.

²¹ Monasse. B, Haudin. J.M, **Molecular structure of polypropylene homo- and copolymers**, In : **Polypropylene : Structure and morphology**, 1ere edition, Chapman & Hall, 1995.

²² Lopez-Manchado. M.A, Arroyo. M, **Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites** ; Polymer (2000), 41, p. 7761-7767.

²³ Seguela. R, Staniek. E, Escaig. B, Fillon. B, **Plastic Deformation of Polypropylene in Relation to Crystalline Structure**; J. Appl. Polym. Sci. (1999), 71, p. 1873-1885

²⁴ Fond. C, G'Sell. C, **Localization of damage processes and cavitation mechanisms in multiphase polymers**; Mécanique & Industries (2002), 3, p. 431-438.

²⁵ Li. Y, Fang. Q.F, Yi. Z.G, Zheng. K, **A study of internal friction in polypropylene (PP) filled with nanometer-scale CaCO₃ particles** ; Mat. Sci. Engn. (2004), A 370, p. 268-272

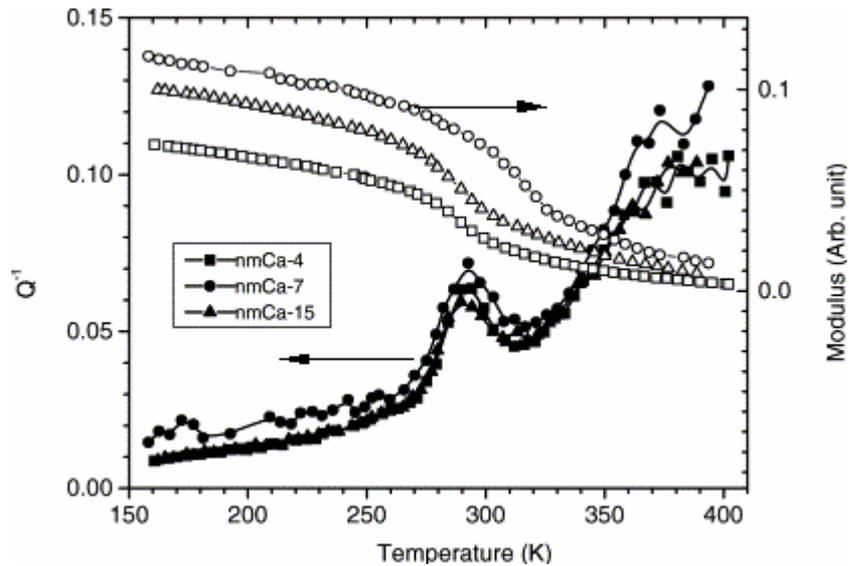


Figure 8 : Evolutions du module élastique et du frottement interne d'un polypropylène chargé de carbonate de calcium : 4 m% (nmCa-4) ; 7 m% (nmCa-7) et 15 m% (nmCa-15) (Selon Li et al²⁵, 2004).

II.4. L'acide polylactique PLA

II.4.1. Structure de l'acide Poly lactique PLA

L'acide polylactique PLA est un polymère souple qui peut être synthétisé à partir de matières premières agricoles renouvelables (figure 9).

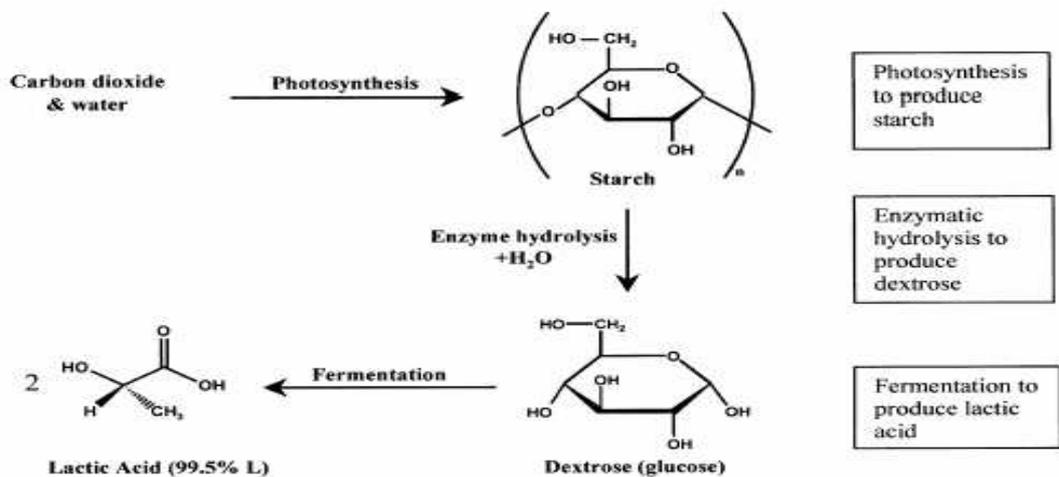


Figure 9 : Synthèses d'acide lactique à partir d'amidon (Selon Vink et al²⁶, 2003).

Il est largement utilisé dans de nombreuses applications comme par exemple: l'automobile²⁷ et le biomédical²⁸ (les fils de sutures bio absorbables et les implants) grâce notamment à ses

²⁶ Vink. E.T.H, Rabago. K.R, Glassner. D.A, Gruber. P.R, **Applications of life cycle assessment to NatureWorksTM polylactide (PLA) production.** Polym. Deg. Stab, (2003), 80, p. 403-419.

Etat de l'art

nombreux avantages (biocompatibilité, biodégradabilité, bonnes propriétés mécaniques et légèreté). Il est obtenu par estérification de l'acide lactique qui résulte soit de la fermentation bactérienne de l'amidon soit de la synthèse chimique. Sa structure présente deux énantiomères L(+) et D(-) (*figure 10*).

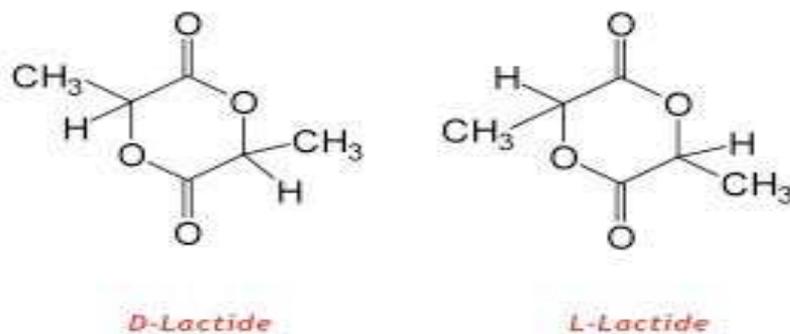


Figure 10 : les deux stéréoisomères de l'acide lactique

La réaction de polymérisation²⁹ est schématisée sur la *figure 11*. La première étape du processus permet de produire un pré polymère de faible poids moléculaire par condensation d'eau (sans utilisation de solvant). Ce pré polymère est dépolymérisé pour former un dimère cyclique (l'intermédiaire lactide). Celui-ci est ensuite purifié, polymérisé par ouverture de cycle (sans solvant) et transformé en granulés²⁷.

²⁷ Mannien. MJ, Paivarinta. U, Rokkanen. P, Taurio. R, Tamminmaki. M, **Shear strength of cancellous bone after osteotomy fixed with absorbable self reinforced polyglycolic acid and poly lactic acid rods**, J Mater Sci (1992), 3, p. 245-251,

²⁸ Freier. T, C. Kunze, C. Nishan, S. Kramer, K. Sternberg, M. Sab, Hopt. U.T, Shmitz. K.P, **In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate)**. Biomaterials. (2002), 23, p. 2649-2657.

²⁹ Gruber. P, O'Brien. M, **Poly lactides "NatureWorks™ PLA**. In: Doi Y, Steinbu "chel A, editors. Biopolymers in 10 volumes, volume 4, polyesters III applications and commercial products. Weinheim: Wiley-VCH; (2002) [ISBN 3-527-30225-5]. p. 235-49.

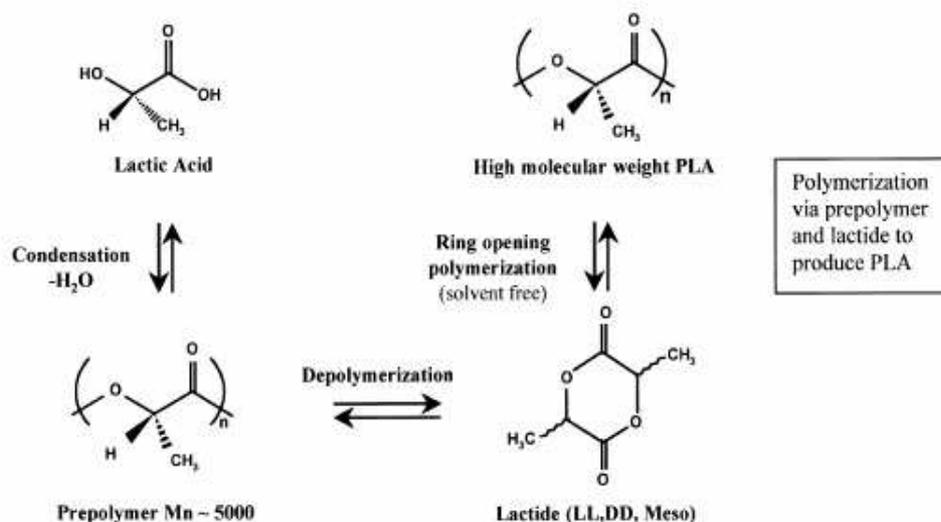


Figure 11 : Synthèses du polyacide lactique à partir d'acide lactique (Selon Vink et al²⁶, 2003).

II.4.2. Propriétés physico mécaniques de l'acide poly lactique PLA

Le PLA est un polymère transparent, brillant, rigide qui présente une structure semi-cristalline dont les températures de transition vitreuse et de fusion se trouvent aux alentours de 55 et 180°C respectivement. Sa solubilité dans les solvants dépend de sa masse molaire et de sa cristallinité. Il a une bonne résistance mécanique, une bonne plasticité thermique et un bon effet barrière aux arômes. Il peut être mis en œuvre par de très nombreux procédés: extrusion, thermoformage, injection, soufflage, filage, étirage. Comme le polystyrène³⁰, le PLA a un haut module d'Young et une contrainte à la rupture élevée (**tableau 5 précédent**), mais il manque de ténacité. La ténacité du PLA peut être améliorée par mélange avec un autre polymère, par copolymérisation ou par modification structurale. A titre d'exemple, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture du polymère brut sont respectivement de 50 MPa et 2 %. Cependant, l'association PLA-caprolactone réduit la contrainte à la rupture à 20 MPa et améliore l'allongement, donnant des films très flexibles³¹. La masse volumique du PLA (1,25 g/cm³) est plus faible que celle du polyéthylène téréphtalate PET (1,30 g/cm³) mais supérieure à celle du polystyrène (1,05 g/cm³) et aussi élevée que celle de la plupart des polymères conventionnels (entre 0,8 et 1,1 g/cm³).

³⁰ Södegard. A., **Lactic acid based polymers for packaging materials for the Food Industry**. The Food Biopack Conference, Copenhagen, Denmark, 27-29 august 2000.

³¹ Viljanmaa. M, Södegard. A, Törmälä. P, **Lactic acid based polymers as hot adhesives for packaging applications**. Int. J. Adhesion Adhesives, (2002), **22**, p. 219-226.

II.4.3. Les différentes phases cristallines dans le PLA

La cristallisation et les propriétés mécaniques du PLA ont été largement étudiées^{32, 33, 34}. La structure cristalline du PLA dépend énormément du rapport L/D. En fonction de ce rapport il peut être semi cristallin ou complètement amorphe³⁵. *Amass et al*³⁶ rapportent que le PLLA (acide polylactique de type L) correspond à un composé hautement cristallin alors que le mélange des isomères D et L conduit à un polymère amorphe, les unités D et L étant distribuées au hasard tout au long de la chaîne du polymère. L'orientation moléculaire est aussi un facteur déterminant pour la cinétique de cristallisation et permet d'améliorer les propriétés mécaniques des films PLA. Comme de nombreux polymères semi-cristallins, le PLA est polymorphe, sa structure cristalline est composée de différentes phases α , β , γ ³⁷.

La phase α a été représentée pour la première fois dans les années 1960³⁸, elle a ensuite été validée expérimentalement par diffraction à rayons X³⁹. Les paramètres de maille de cette phase sont : $a=10,6 \text{ \AA}$, $b=6,1 \text{ \AA}$, et $c=28,8 \text{ \AA}$. Au sein de la maille, les chaînes macromoléculaires peuvent adopter soit une conformation hélicoïdale très régulière, soit une conformation en hélices distordues.

*Zhang et al*⁴⁰ ont rapporté l'existence d'une phase α' lors de la cristallisation du PLA au dessous de 120°C et qui peut se retransformer en phase α lorsqu'elle est chauffée au dessus de 130°C. Cette phase α' est considérée comme une phase α distordue.

La phase β a été rapportée pour la première fois par *Eting et al*⁴¹, elle a ensuite été obtenue par étirage des fibres de PLLA à haute température et haute vitesse. Les paramètres de maille sont :

³² Cartier. L, Okihara. T, Ikada.Y, Tsuji. H, Puiggali. J, Lotz. B, **Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides**, Polymer, (2000), 41, p. 8909-8919.

³³ Hiljanen-Vainio. M, Varpomaa. P, Seppälä. J, Törmälä. P, **Modification of poly(L-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behaviour**, (1996), 79, p.1503-1523.

³⁴ Tsuji. H, Ikada. Y, **Crystallization from the melt of poly lactide with different optical purities and their blends**, Macromol.Chem. Physic, (1996), 179, p. 3483-3499.

³⁵ Pyda. M, Wunderlich. B, **Reversing and non reversing heat capacity of Poly lactic acid in the glass transition region by TMDSC**, Macromolecules, (2005) 38, p. 10472-10479.

³⁶ Amass. A.J, N'Goala. K.L., Tighe. B.J., Schué. F, **Polylactic acids produced from L-and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects**. Polym., (1999), 40, p. 5073-5078.

³⁷ Stoclet. G, Thèse de doctorat : **Étude de la structuration différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables: l'acide poly lactique**, décembre 2009, Université de Lille.

³⁸ De Santis. P, Kovacs. J, **Molecular conformation of poly (S-lactic acid) Biopolymers**, (1965), 6, p. 299-306.

³⁹ Hoogsteen. W, Postema. A.R, Penings. A.J, Ten Brinke. G, **Crystal structure, conformation and morphology of solution spun poly(L-lactide) fibers**, macromolecules, (1990), 23, p. 634-642.

⁴⁰ Zhang. J, Tashiro. K, Tsuji. H, Domb. A J, **disorder to order phase transition and multiple melting behaviour of poly lactide investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC**, Macromolecules, (2008), 41, p. 1352-1357.

⁴¹ Eling. B, Gogolewski. S, Pennings. A.J, **Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres**, Polymer, (1982), 23, pp. 1587-1593.

Etat de l'art

$a=10,31\text{Å}$, $b=18,21\text{Å}$, et $c=9\text{Å}$. La maille est composée de chaînes macromoléculaires adoptant une conformation hélicoïdale.

Les phases cristallines α et β sont identifiables par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier FTIR puisqu'elles ont des bandes de vibration spécifiques à 921 cm^{-1} et 908 cm^{-1} ^{42, 43}.

La phase γ a été identifiée par *Cartier et al* ³² par cristallisation épitaxiale (croissance orientée de deux cristaux possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins) de chaînes de PLLA. Les paramètres de maille sont : $a=9,95\text{Å}$, $b=6,25\text{Å}$, $c=8,8\text{Å}$. Les chaînes macromoléculaires adoptent une configuration hélicoïdale.

Bien que la morphologie cristalline du PLA à fait l'objet d'une étude systématique et approfondie, l'effet, sur ce paramètre, de l'ajout des fibres ou de particules n'a à notre connaissance pas été abordée dans la littérature.

⁴² Sawai. D, Takahashi. K, Sasahige. A, Kanamoto. T, Hyon. S H, **Preparation of oriented B form poly lactic acid by solid state coextrusion, effects of extrusion variables**, *Macromolecules*, (2003), 36, p. 3601-3605.

⁴³ Cohn. D, Younes. H, **Biodegradable PEO/PLA block copolymers**, *Journal of biomedical materials*, (1988), 22, p. 993-1009.

III. Les composites

Un matériau composite peut être assimilé à une combinaison de deux ou plusieurs composés^{1,44}. L'association de ces matériaux élémentaires (renforts et matrices) aux caractéristiques complémentaires permet de conférer au matériau composite un ensemble original de propriétés à l'échelle macroscopique. La *figure 12* présente une classification schématique des matériaux composites.

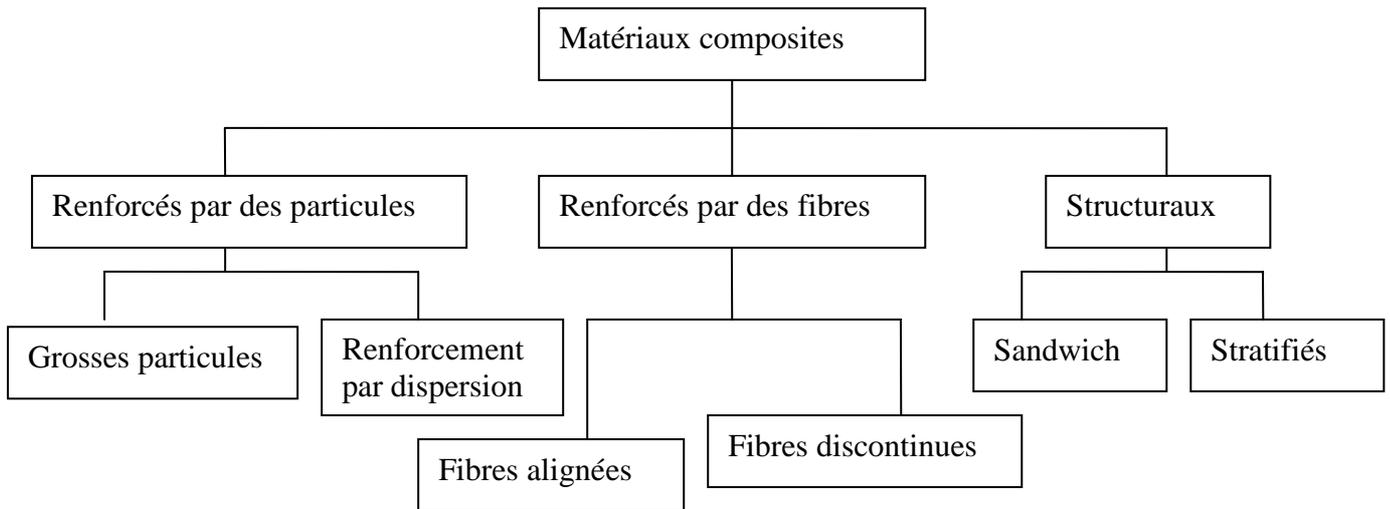


Figure 12: Classification schématique des différents types de composites (Selon Callister⁴⁵, 2001).

IV. Les composites : matrice polymère / fibres végétales

Les fibres naturelles comme éléments de renfort dans les matériaux composites ont fait l'objet de nombreuses études durant les dernières décennies. L'automobile est un exemple de secteur qui utilise des fibres cellulosiques notamment dans les panneaux de porte, les dossiers de sièges, les tableaux de bord et les pièces intérieures. Ces renforts constituent une alternative aux fibres synthétiques. Ces dernières dures et rigides, en particulier les fibres de verre sont abrasives et présentent des dangers potentiels pour la santé notamment par les particules qu'elles génèrent pendant l'usinage. En contre partie, les fibres de cellulose sont des renforts qui permettent :

- (i) d'abaisser le coût du composite,
- (ii) d'obtenir des matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques (**Tableau 6**),
- (iii) d'éviter les problèmes potentiellement causés par les fibres minérales.

⁴⁴ Aliprandi. G, **Matériaux réfractaires et céramiques techniques**, Edition Septima, France, (1989), p. 489-519.

⁴⁵ Callister. W.D, **Science et Génie des matériaux**, Edition Dunod, Mont-Royal, Québec, (2001), p. 463.

Tableau 6: Propriétés mécaniques de composite polypropylène chargé de fibres (Selon Williams⁴⁶, 2003)

PP/Renforts fibreux	Propriétés en flexion		Propriétés en traction	
	Résistance (MPa)	Module (GPa)	Résistance (MPa)	Module (GPa)
Polypropylène pur	28.7	1.38	27.6	1.40
33 % chanvre	45.0	3.01	40.0	4.20
33 % chénevette	69.6	3.21	57.2	4.32
30 % fibre de verre	115.1	4.07	53.1	4.89

Les matrices communément utilisées dans l'élaboration de composites à base de fibres naturelles vont des thermoplastiques, tels le polypropylène et le polyéthylène⁴⁷ aux thermodurcissables tels que certain polyester⁴⁸. Elles ont pour rôle de lier les fibres de renforts, répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit. Jusqu'à présent, on utilisait les résines thermodurcissables associées aux fibres longues mais l'emploi des polymères thermoplastiques renforcés de fibres courtes se développe fortement.

La faible densité, le faible coût, la disponibilité et l'aptitude au recyclage de ces fibres encouragent le développement de nouvelles applications dans les composites. Certaines études suggèrent que ces fibres ont un réel avantage concurrentiel face aux fibres de verre⁴⁹. Cependant, les fibres naturelles possèdent une absorption d'humidité élevée, qui peut être un problème majeur, en plus des problèmes liés aux procédés de mise en forme des matériaux.

Pour pallier aux défauts des fibres naturelles, de nombreux chercheurs ont tenté de modifier leurs propriétés de surface afin d'améliorer leur adhésion avec une matrice polymère. Des méthodes physico chimiques variées comme les traitements corona⁵⁰, plasma⁵¹, alcalin⁵²,

⁴⁶ Williams. K, **Automotive industry uses of natural fiber reinforced composites**. In: **The Global Outlook for Natural Fiber & Wood Composites**, (2003), Intertech, New Orleans, LA, December 2003.

⁴⁷ Herrera-Franco. P, Valadez-Gonzalez. A, Cervantes-Uc. M, **Development and characterization of a HDPE-sand-natural fiber composite**, Composites Part B, (1997), 28, p. 331-343.

⁴⁸ De Albuquerque. A, Joseph. K, Hecker de Carvalho. L, Morais d'Almeida. J, **Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites**, Composites Science and Technology, (1999), 60, p. 833-844.

⁴⁹ Snijder. M.H.B, Bos. H.L, **Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: optimisation of the coupling agent efficiency**, Composite Interfaces, (2000), 7, p. 69-79.

⁵⁰ Belgacem. M.N, Bataille. P, Sapeiha. S, **Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites**, Journal of Applied Polymer Science, (1994), 53, p. 379-385.

⁵¹ Felix. J.M, Carlsson. C.M.G, Gatenholm. P, **Adhesion characteristics of oxygen plasma-treated rayon fibers**, Journal of Adhesion Science and Technology, (1994), 8, p. 163-180.

⁵² Bisanda. E.T.N, Ansell. M.P, **The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites**, Composites Science and Technology, (1991), 41, p.165-178.

Etat de l'art

thermique⁵³, le greffage par copolymérisation⁵⁴, le traitement avec des silanes⁵¹ (ou autres produits chimiques) ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice. Une description détaillée de ces méthodes physico chimiques de modification de la fibre fera l'objet du 2^{ème} chapitre.

En plus de l'adhésion interfaciale fibre/matrice, les propriétés mécaniques des matériaux composites sont très sensibles à différents paramètres notamment : le taux de fibres, leur morphologie ainsi que leur orientation et leur état de dispersion dans la matrice.

IV.1. Influence du taux de renfort

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage. *Klason et al*⁵⁵ ont observé, qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. L'augmentation de la proportion de fibres lignocellulosiques a aussi pour conséquence directe, la multiplication des problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygroscopique et putrescible.

IV.2. Influence de la morphologie

La taille de l'élément renforçant a naturellement une influence sur le procédé de fabrication mais aussi sur les propriétés mécaniques du composite. Le facteur de forme (L/d) est le paramètre le plus important. Des études consacrées à la comparaison entre des farines, des particules et des fibres ont montré que pour des facteurs de forme faibles (<10), les renforts se comportent comme des charges, alors que dans le cas contraire, les renforts confèrent des caractéristiques mécaniques améliorées. S'agissant des effets de la taille des particules de farine de bois, *Shaler et al*⁵⁶ ont observé une meilleure résistance à la propagation de fissures pour de plus grandes particules alors que dans le même temps, il y avait une diminution de la résistance à l'amorçage de fissures (la

⁵³ Sapieha. S, Pupo. J.F, Schreiber. H, **Thermal degradation of cellulose containing composites during processing**, Journal of Applied Polymer Science, (1989), 37, p. 233-240.

⁵⁴ Felix. J.M, Gatenholm. P, **Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene**", journal of Applied Polymer Science, (1991), 42, p. 609-620.

⁵⁵ Klason. C, Kubat. J, Strömvall. H.E, **The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1 Filling without processings aids or coupling agents**. Inter. J. Polymeric Mater. (1984), 10, p. 159-187.

⁵⁶ Shaler. S, Groom. L, Mott. L, **Microscopic Analysis of wood fibers using ESEM and confocal Microscopy**. Proc. of the Wood Fiber-Plastic Composites Symposium , USDA Forest Service, Madison, Wisconsin, USA, (1995), 25-32,

concentration des contraintes est plus importante). Dans une autre étude, *Stark et Sanadi*⁵⁷ ont abouti à la conclusion que c'est bien le facteur de forme qui est le paramètre prépondérant qui influence les propriétés mécaniques. Ces résultats sont la suite des travaux de *Sanadi et al*⁵⁸ où l'on distingue les particules, qui améliorent la rigidité, des fibres, qui améliorent la résistance mécanique.

IV.3. Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort

Il est évident que la dispersion du renfort qui conduit à un mélange plus ou moins intime des composants est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du composite. En effet les particules ou renforts ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des défauts. L'orientation des fibres génère une anisotropie, qui détermine des axes forts, pour le matériau, selon lesquels les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre). *Klason et al*⁵⁵ ont étudié à l'aide de deux extrudeuses le rôle de la dispersion des renforts (farines, fibres). Les deux types de mélanges ont été réalisés afin de déterminer l'importance du ratio géométrique et de l'homogénéisation du mélange. Les résultats montrent que l'amélioration du processus de mélange permet une augmentation du module d'élasticité et de l'élongation à la rupture supérieure à 10%.

⁵⁷ Stark. N.M, Sanadi. A.R, **Effects of fiber type on the properties of wood-plastic composites**. *Progress in woodfibre-plastic composites conference* , May 25-26, Toronto, Ontario Canada. Materials and Manufacturing Ontario, (2000).

⁵⁸ Sanadi. A.R, Caulfield. D.F, Jacobson. R.E, Rowell. R.M, **Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: Mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene composites**. *I&EC Research*, (1995), 34, p. 1889-1896,

V. Procédés de fabrication des composites

Les techniques plasturgistes sont les plus fréquemment utilisées dans la mise en forme des matériaux composites. Elles ont pour point commun la réalisation du mélange des matières premières à une température correspondant à une phase ramollie des plastiques. Ce mélange à chaud (melt-blending) est obtenu de plusieurs manières et conduit à différents modes de fabrication.

Parmi ces procédés de mise en œuvre, on distingue:

- Le moulage au contact
- Le moulage par compression de mat preimprégné – SMC
- Le moulage par injection de compound – BMC
- Le moulage par injection basse pression de résine – RTM

L'utilisation d'un dispositif de mélange thermocinétique permet de réaliser un mélange homogène à haute température. Une fois celui-ci réalisé, il est possible de fabriquer le produit par thermoformage (moulage sous compression/injection/extrusion). Il est important de noter que les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps, l'humidité influencent les propriétés du composite produit.

L'extrusion d'un mélange de fibres cellulosiques et d'un thermoplastique est une technique qui permet la réalisation complète du composite. Les fibres sont incorporées au thermoplastique fondu à l'aide d'un système de vis. L'ensemble ressort de l'extrudeuse sous la forme d'un profilé.

L'injection ou procédé RTM « Resin Transfer Moulding » est une autre façon de produire des composites. Le fait qu'il soit question d'un moulage nécessite l'utilisation de fibres plus longues et généralement implique que la matrice soit de nature thermodurcissable.

VI. Conclusion

L'association des fibres naturelles avec des polymères (naturels ou non) pour la fabrication des matériaux composites pose plusieurs problèmes :

- La stabilité thermique des composites avec des fibres naturelles est moins importante que celle obtenue avec des fibres de verre ou de carbone.
- Les caractéristiques d'adhésion entre la matrice et la fibre peuvent donner des composites de piètre qualité.
- La dispersion des fibres dans la matrice est délicate. Les interactions fibre-fibre résultant des liaisons hydrogènes entraînent une non uniformité de la dispersion des fibres dans le composite.

L'optimisation des propriétés mécaniques des composites à base de fibres naturelles passe donc essentiellement par une amélioration de l'interface polymère/fibre. En effet, une forte adhésion à l'interface est nécessaire pour un transfert de contrainte efficace. On utilise, à cet effet, des méthodes physiques ou chimiques. Ces différentes méthodes feront l'objet du 2^{ème} chapitre.

Etat de l'art
Etat de l'art

Chapitre II: *Notions d'adhésion et optimisation de l'interface fibre/matrice*

Introduction

Dans tout matériau composite, il est préférable que la matrice et le renfort soient compatibles et aient des propriétés complémentaires. Comme les fibres naturelles sont rarement compatibles avec les résines thermoplastiques, des modifications de l'un ou de l'autre voire des deux composants s'avèrent nécessaires. Généralement, les modifications portent plus sur les fibres que sur la matrice. Ces différents traitements apportent le plus souvent des propriétés assez avantageuses aux fibres naturelles (propriétés barrières, énergie de surface abaissée, etc.) et permettent d'établir quelquefois de véritables liaisons covalentes entre fibres et matrice.

Dans ce qui suit, nous présenterons une description des différentes méthodes de modifications de surface du renfort fibreux. Nous examinerons leurs principaux effets physico chimiques ainsi que leurs apports sur les propriétés physico mécaniques et thermiques du matériau composite final. Avant de détailler ces traitements, nous aborderons les principaux aspects liés aux notions d'adhésion. Enfin, nous mettrons l'accent sur la nature du traitement choisi et utilisé au cours de ce travail.

I. Notion d'adhésion

La notion d'adhésion ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées. D'une manière générale, une mauvaise adhésion provient des propriétés antagonistes de la surface des composés associés.

L'adhésion est un phénomène complexe qui consiste en la formation d'un contact interfacial au niveau moléculaire entre les différents composés. Les molécules se déplacent ensuite pour atteindre l'équilibre d'adsorption en formant des liaisons physiques, plus ou moins fortes selon leur nature et/ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes. L'adhésion est donc affectée par des phénomènes de mouillabilité, de diffusion, d'adsorption, de réactivité chimique et elle peut aussi être d'origine mécanique. En effet, la surface conditionne fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques à l'interface entre des matériaux. L'interface peut prendre différentes formes et conduire au concept d'interphase, l'interphase étant une zone plus ou moins large entre les deux adhérents, dans laquelle il existe un gradient de concentration de propriétés des deux composants.

II. Théories de l'adhésion

Les mécanismes par lesquels deux matériaux solides sont maintenus ensemble par un contact interfacial intime ont été étudiés depuis de nombreuses années. Différentes théories ont été proposées afin d'expliquer la nature des forces et/ou interactions mises en jeu lors du processus d'adhésion, mais aucune de ces théories n'est capable à l'heure actuelle, d'expliquer de façon satisfaisante tous les cas rencontrés. On trouve dans la littérature ^{59, 60} des synthèses de diverses théories qui montrent la complexité des phénomènes mis en jeu. D'après ces travaux, on peut citer les différentes théories:

- mécanique
- thermodynamique ou mouillage
- électrostatique
- chimique
- de la diffusion
- rhéologique

⁵⁹ Shanahan. M.E.R, "**Adhesion and Wetting : Similarities and differences**", Rubber World, (1991), p 28,

⁶⁰ Roche. A, "**Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence**", Le Vide, les Couches Minces, (1991), 257, pp 197- 230,

Etat de l'art

Toutefois, dans le cadre de notre travail, qui consiste à rendre compatibles fibres naturelles/matrice thermoplastique, nous présentons une description des théories les plus adaptées à nos systèmes.

II.1. Théorie mécanique

Cette théorie a été proposée en 1925 par **McBain et Hopkins**⁶¹ dont les travaux traitaient principalement le collage du bois. L'adhésion y est assurée par un ancrage mécanique du polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant la solidification. Un bon ancrage mécanique nécessite un choix judicieux de la rugosité de surface et dépend à la fois de la viscosité de l'adhésif et de la mouillabilité du substrat. Une bonne affinité adhésif/surface du substrat limite la formation de défauts liés à de l'air piégé.

II.2. Théorie thermodynamique ou mouillage

C'est le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes d'adhésion. Il considère que les interactions interatomiques et intermoléculaires faibles constituent la base de l'adhésion. D'une manière générale, on considère que l'adhésion est assurée à l'échelle moléculaire par des interactions de type Van der Waals (essentiellement dispersives) et des interactions polaires, acido-basiques, ... (non dispersives). Par conséquent, le processus d'adsorption et les forces de surface (responsables de l'énergie libre de surface) influent directement sur le travail thermodynamique d'adhésion.

II.3. Théorie électrostatique

Cette théorie suppose qu'un transfert d'électrons se produit à l'interface adhésif/substrat que l'on assimile à un condensateur. L'adhésion serait due à l'existence des forces attractives à travers la double couche électrique. Ce modèle reste adapté à des interfaces spécialisées (métaux) et ne fait pas l'unanimité de la communauté scientifique car il tend à surestimer la force d'adhésion⁶².

II.4. Théorie de la diffusion

Cette théorie permet de décrire l'adhésion de deux blocs de polymères de même nature ("auto-adhésion")⁶³. L'assemblage est dû à des mouvements de segments moléculaires à travers

⁶¹ McBain. J.W, Hopkins. D.G, **On Adhesives and Adhesive Action**, J. Phys. Chem. (1925), 29, p 188.

⁶² Kinloch .A. J, **The science of adhesion**, Journal of Materials Science, (1980), 15, p. 2141-2166.

⁶³ Voyutskii. S.S, "**Autoadhesion and Adhesion of High Polymers**", Wiley and Sons, (1963)

Etat de l'art

l'interface ; l'interpénétration des chaînes de polymères assure l'adhésion. Ce phénomène nécessitant une bonne affinité entre les deux constituants en contact, est limité aux assemblages pour lesquels les deux constituants sont des polymères. Dans le cas contraire, l'usage d'agents de couplage conduit à un mécanisme d'adhésion similaire à celui décrit ci-dessus⁶⁴.

II.5. Théorie chimique

Cette théorie repose sur la formation de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre la surface du substrat et le polymère généralement par utilisation d'agents de couplage, tel que le silane.

III. Paramètres liées à l'adhésion

Généralement, c'est la nature de la surface (réactivité, porosité, tension de surface, rugosité, etc.) qui permet ou non la présence simultanée des différents mécanismes et qui influence directement l'interface créée lors de la mise en œuvre du matériau. C'est pourquoi la connaissance des paramètres clés qui gèrent l'adhésion à savoir la tension de surface, la mouillabilité et le travail d'adhésion pour déterminer les conditions optimales d'adhésion est nécessaire.

III.1. Tension de surface

La tension de surface est la mesure directe des forces intermoléculaires et se dissocie en deux composantes : la composante dispersive γ^d et la composante polaire γ^p .

○ γ^d est lié aux forces de dispersion ou apolaires : étant donné que les électrons se déplacent en permanence, une molécule possède un moment dipolaire instantané. Ce dipôle va induire un dipôle dans une autre molécule. Cette interaction entre ces deux dipôles moyennant toutes les configurations électroniques est la force de dispersion.

○ γ^p est lié aux forces polaires provenant de l'orientation de dipôles électriques permanents et de l'effet d'induction des dipôles permanents sur des molécules polarisables.

Les forces de dispersion sont en général plus faibles que les forces polaires mais ont la particularité d'être toujours présentes. Un autre type de forces qui peuvent intervenir sont les

⁶⁴ Smith. O.W, Parker. J.K, Mills.P.J, "Tailored Adhesion at Polymer/non Polymer Interfaces", J. Polym.Sci. Polym. Phys Ed. (1994), 32, pp 1731 - 1744,

Etat de l'art

liaisons hydrogènes, formées entre un accepteur (atome fortement électronégatif) et un hydrogène rattaché à un atome fortement électronégatif.

III.2. Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion est le travail requis pour séparer réversiblement (à vitesse nulle) l'interface entre deux phases a et b. Le travail d'adhésion est directement proportionnel à l'énergie de fracture, grandeur qui caractérise la résistance des liaisons interfaciales. Plus l'attraction interfaciale est grande, plus le travail d'adhésion l'est. Il s'exprime par :

$$W_a = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab}$$

Avec : γ_a et γ_b l'énergie de surface des phases a et b, et γ_{ab} la tension interfaciale entre les deux. Toutefois, il est possible de décomposer ce travail d'adhésion en plusieurs termes additifs liés aux diverses interactions dispersives et non-dispersives intervenant à l'interface⁶⁵.

Le *tableau 7* donne des valeurs moyennes de la tension de surface de quelques polymères ainsi que celles de la cellulose et de fibres naturelles, tirées de la littérature^{66, 67}. D'une façon générale, les fibres naturelles sont d'une grande variabilité et les valeurs reportés ne sont qu'approximatives. On note toutefois un indice de polarité d'environ 0,66 (jusqu'à ~ 4,55 pour la cellulose) qui confirme que ces fibres sont majoritairement de caractère hydrophile. En revanche, cet indice est quasi nul pour certaines matrices polymères ce qui dénote leur hydrophobie (*cf. tableau 7*).

⁶⁵ Kinloch. A.J, "Adhesion and Adhesives : Science and Technology", Ed. Chapman and Hall, London, (1987)

⁶⁶ Schultz. J, Carré. A, **Adhesion and cohesion of elastomers**, Applied Polymer Symposia (1984), p.103-111

⁶⁷ Cognard. J, **Sciences et technologie du collage**, presses polytechniques et universitaires romandes (2003).

Tableau 7 : Valeurs de tension de surface de plusieurs polymères.

	γ (dyne/cm)	γ_p (dyne/cm)	γ_d (dyne/cm)	Polarité (I_p)
PE linéaire	28,8	0	28,8	0
PP	30,0	0	30,0	0
PMMA	32,0	9,0	23,0	0,39
PLA	34,0	11,0	23,0	0,47
Polystyrène	32,1	5,4	26,7	0,20
Cellulose	55	45,1	9,9	4,55
Fibres naturelles	~50	~20	~30	~0,66

IV. Méthodes d'optimisation de l'interface fibres/matrice

L'interface fibres/matrice joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des matériaux composites. Des méthodes physiques et chimiques⁶⁸, dont l'objectif est de rendre compatibles les fibres et les matrices, peuvent être utilisées pour optimiser cette interface. Ces méthodes reposent sur la modification de surface des fibres et/ou de la matrice et la mise en place de nouvelles propriétés interfaciales.

IV.1. Méthodes de modification par voie chimique

La modification de la surface par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux. Parmi ces méthodes, on retrouve principalement, les réactions de couplage chimique (réactions de copolymérisation et/ou greffage de chaînes de polymères linéaires ou de molécules organiques simples) et les réactions d'oxydation.

IV.1.1. Couplage chimique

C'est l'une des méthodes de modification chimique des fibres la plus importante. Son principe repose sur l'utilisation d'agents de couplage qui permettent de former un pont chimique entre la fibre et la matrice. Ceux-ci sont couramment utilisés dans les composites fibres

⁶⁸ Bledzki. A. K, Reihmanne. S, Gassan. J, **Properties and modifications methods for vetables fiber for natural fibre composites**, J. Appl. Polym. Sci, (1996), 59, p.1329-1336.

Etat de l'art

naturelles/polymère synthétique⁶⁹. Comme le montre le **tableau 8**, les modifications de surface entraînent des améliorations notables des caractéristiques des composites.

Tableau 8 : Influence des agents de couplage sur les propriétés mécaniques des matériaux composites (Selon Bledzki et Gassan³, 1999)

Fibre/matrix	Agent de couplage	(%) d'augmentation des propriétés mécaniques		
		Résistance à la traction	Module d'Young	Energie d'impact
Jute/EP	acide acrylique	constant	-	100
Sisal/EP	silane	+25%	-	-
Cellulose/PS	isocyanate	+30%	constant	50
Cellulose/PP	acide stéarique	+30%	+15%	50
Lin/PP	silane	constant	+50%	-
Lin/PP	anhydride maléique	+50%	+100%	-

EP : époxyde, PP : polypropylène, PS : polystyrène

Les agents de couplage se classent en trois grandes catégories : les organiques, les inorganiques et les organiques-inorganiques.

1. **Les agents de couplage organiques** sont les plus utilisés pour la modification de surface de fibres. Ils disposent dans leurs structures moléculaires de groupes bi- ou multifonctionnels qui interagissent d'une part avec la cellulose et la lignine et d'autre part avec la matrice pour former des liaisons covalentes ou hydrogènes.

1.1) Traitement avec des composés contenant des groupes méthylols (-CH₂OH). Ils favorisent la formation de liaisons covalentes stables et de liaisons hydrogènes avec les fibres cellulosiques. Par exemple, les propriétés mécaniques et d'absorption d'eau pour des composites cellulose/polyester insaturé sont améliorées en utilisant un traitement au méthanol mélamine⁷⁰.

⁶⁹ Lu J.Z., Wu Q, McNabb H.S : **Chemical coupling in wood fiber and polymer composites : A review of coupling agents and treatments.** Wood Fib. Sci, (2000), 32, p.88-104.

⁷⁰ Hua. L, Flodin. P, Rönnhult. T, **Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1)-Chemical treatment and mechanical properties.** Polym. Comp, (1987), 8, p.199-202.

1.2) *Traitement avec les isocyanates*^{71, 72}. Ils permettent une amélioration des propriétés mécaniques des composites bois/PVC ou bois/PS en traitant soit les fibres soit la matrice. Par exemple, le polyméthylène polyphényle-isocyanate (PMPPIC) peut être utilisé à l'état pur ou en solution. Il forme des liaisons covalentes avec la molécule de cellulose (*figure 13*). Le motif greffé présente des cycles benzéniques qui constituent des ponts comptabilisants avec une matrice PS ou PVC.

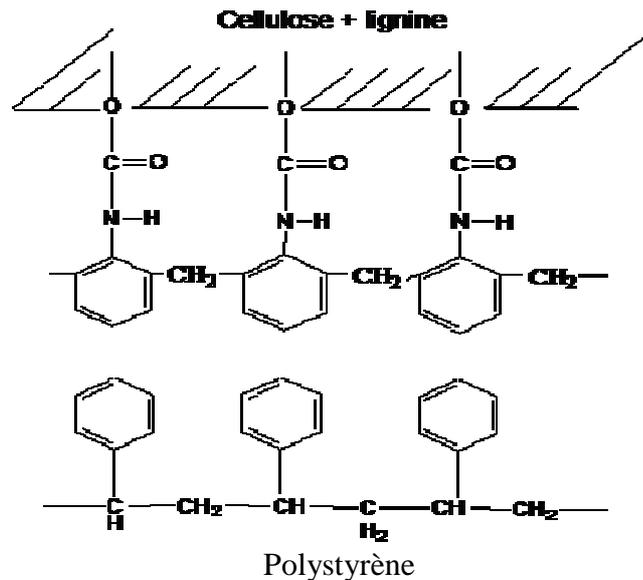


Figure 13: Couplage chimique cellulose-isocyanate-polystyrène (Selon Bledzki et Gassan³, 1999)

1.3) *Les traitements aux anhydrides* comme l'anhydride maléique (MA), l'anhydride succinique (SA)⁷³ et autres sont couramment utilisés dans les composites. Les anhydrides possèdent deux groupes fonctionnels. Les deux groupes carboxyles (-COO-) peuvent se lier à la fibre par estérification ou liaison hydrogène. Le MA, quant à lui, contient, en plus des carboxyles, une double liaison carbone-carbone (C=C) qui permet d'augmenter la réactivité au greffage. Malgré la taille réduite de sa chaîne moléculaire, le MA utilisé dans des copolymères greffés (MAPP, MAPE, SMA, SEBS-MA) améliore l'adhésion.

⁷¹ Maldas. D, Kotka. BV, **Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites**. J. Adh. Sci. Tech. (1991), 5, p.727-740.

⁷² Gatenholm. P, Felix. J, Klason. C, Kubat. J, **Cellulose-polymer composites with improved properties**. In J.C Salamone and J.S Riffle, eds. Contemporary topics in polymer science : Advances in new materials, vol 7. Plenum Press, New York, NY (1992), p75-82.

⁷³ Rozman. HD, Banks. WB, Lawther. ML, **Improvements of fiberboard properties through fiber activation and subsequent copolymerization with vinyl monomer**. J. App. Polym Sci, (1994), 54, p.191-200.

1.4) *La triazine et ses dérivés* réagissent avec les groupes polaires de la cellulose (essentiellement –OH) et forment des liaisons covalentes selon le schéma de la *figure 14*. La réduction de l'humidité dans les composites traités avec des dérivés de la triazine est expliquée par la réduction du nombre de groupes hydroxyles et la création d'un réseau enchevêtré⁷⁴.

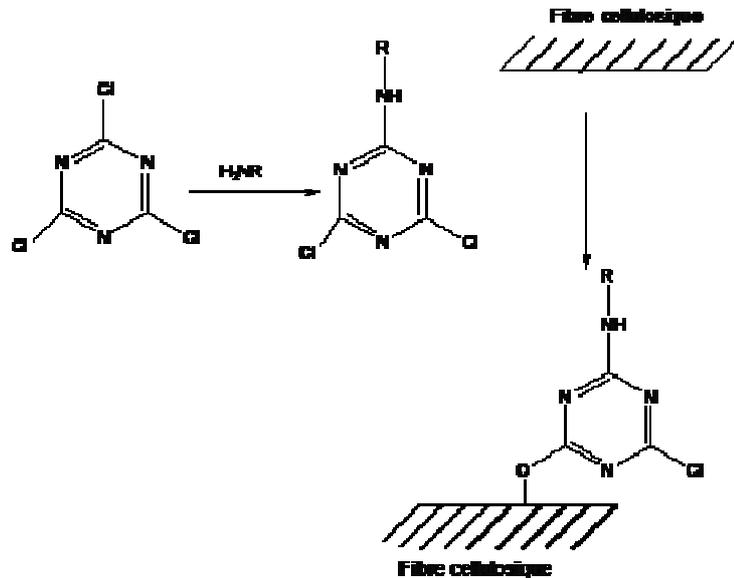


Figure 14 : Couplage de la fibre de cellulose avec la triazine (Selon Bledzki et Gassan³, 1999)

1.5) *L'acétylation et la stéréation* sont des procédés assez similaires qui permettent un gain de poids du substrat cellulosique plus ou moins important tout en modifiant la surface (énergie libre, capacité d'interaction polaire). L'acétylation est souvent présentée comme un moyen simple permettant d'améliorer la stabilité dimensionnelle et la résistance à l'eau des composites⁷⁵.

2. **Les agents de couplage inorganiques** sont nettement moins utilisés dans les composites⁷⁶. Les silicates permettent par exemple de créer une certaine compatibilité entre la fibre et le polymère. Il faut noter que ce type d'agent agit plutôt comme un surfactant qui contrebalance la polarité de la surface des fibres issues de la biomasse.

⁷⁴ Zadorecki. P, Flodin. P, **An ESCA study of chemical reactions on the surface of cellulose fibers.** J. App. Polym. Sci, (1986), 31, p.1699-1707.

⁷⁵ Zafeiropoulos. N.E, Williams. D.R, Baillie. C.A, Matthews. F.L, **Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments.** Compos. Part A , (2002), 33, p.1083-1093.

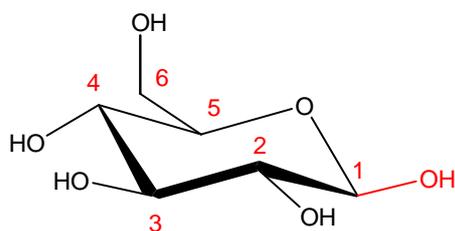
⁷⁶ Dalväg. H, Klason. C, Stromvall. H.E, **The efficiency of Cellulosic fillers in common thermoplastics part II, Filling with processing aids and coupling agents.** Int. J. Polymeric Mater , (1985) 11, p.9-38.

3. Les agents de couplage organiques-inorganiques sont des composés à structure hybride, tels les silanes et les titanates, dont la fonctionnalité organique contrôle l'efficacité du couplage. Les silanes, qui sont généralement dévolus aux composites renforcés avec des fibres de verre, permettent d'améliorer la stabilité thermique ou dimensionnelle de certains composites^{77, 78}. Ils sont aussi appliqués pour le greffage sur le bois⁷⁹.

IV.1.2. Oxydation

La réaction se fait par une attaque des hydroxyles en position C², C³ et C⁶ (*figure 15*) et il s'ensuit une formation de groupes carbonyles. L'aldéhyde formé en C⁶ peut être oxydé une seconde fois pour former un groupe carboxylique. L'oxydation sélective de l'hydroxyle primaire a été réalisée depuis un siècle en utilisant le dioxyde d'azote⁸⁰. L'inconvénient de cette technique est la dégradation importante du polymère (le degré de polymérisation (DP) est réduit) et l'oxydation non sélective qui nécessite une étape de réduction par le borohydrure de sodium.

L'oxydation des hydroxyles secondaires (C-2 et C-3) génère quant à elle des cétones, et lorsqu'il y a ouverture de cycle, on forme des aldéhydes qui peuvent conduire à la formation d'acides carboxyliques.



Représentation chaise de β -glucopyranose

Figure 15: La cellulose

D'autres méthodes telles que la mercerisation, l'estérification, l'éthérification etc. ont été utilisées pour modifier chimiquement les propriétés de surface des fibres cellulosiques^{81, 82} mais ne seront pas développées ici.

⁷⁷ Elvy. S.B, Dennis. G.R, Loo-Teck. N.G, **Effects of coupling agent on the physical properties of wood-polymer composites.** *J. Mater. Proc. Tech.*, (1995), 48, p.365-372.

⁷⁸ Agrawal. R, Saxena. N.S, Sharma. K.B, Thomas. S, **Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites.** *Mater. Sci. Eng.*, (2000), A277, p.77-82.

⁷⁹ Tingaut. P, thèse doctorat: **Modification de la structure du bois par des alcoxy-silanes diversement substitués**, 2006, Université de Bordeaux.

⁸⁰ Yackel. E.C, Kenyon. W.O, **Oxidation of cellulose by nitrogen dioxide**, *Journal of the American Chemical Society*, (1942), 64, p.121-127.

⁸¹ Jandura. P, Riedl. B, Kotka. B.V, **Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids.** *Polym. Degrad. Stab.*, (2000), 70, p.387-394,

⁸² Hon. D.N.S, Chao. W.Y, **Composites from benzylated wood and polystyrenes: Their processability and viscoelastic properties.** *J. App. Polym. Sci.*, (1993), 50, p.7-11.

Etat de l'art

Comme il a été souligné, toutes ces méthodes chimiques sont couramment utilisées. Elles font intervenir des réactifs et des solvants qui nécessitent le plus souvent une purification et un recyclage. De plus en plus d'études se tournent vers l'utilisation de moyens physiques pour l'activation des fibres et leur compatibilisation.

IV.2. Méthodes de modification par voie physique

Les procédés physiques peuvent être utilisés sur la surface du renfort ou de la matrice pour diverses raisons :

- Nettoyage et purification de la surface ;
- Oxydation et activation des sites sur la surface ;

Ces méthodes entraînent un changement physique et chimique des propriétés structurales du composé. On distingue les traitements par décharges diélectriques tels que le Corona et le plasma froid et par exposition aux rayonnements laser, ultra violet ou gamma. La plupart de ces traitements sont aussi des voies de greffage et de copolymérisation⁸³. Dans ce qui suit, nous présentons une description des différentes techniques ainsi que leur effet physico chimique sur la surface et leurs utilisations dans le domaine des composites.

IV.2.1. Le traitement corona

IV.2.1.1. Principe

Le traitement corona est défini comme une décharge lumineuse et sonore générée par l'application d'une haute tension entre deux électrodes séparées par une faible distance. Il est caractérisé par une émission de lumière violette qui peut être vue dans un environnement sombre. La partie sonore de l'effet corona est généralement un bruit crépitant faible qui augmente avec la différence de potentiel appliquée entre les électrodes. Celles-ci peuvent être de différentes géométries. De l'ozone, des électrons libres, des radicaux libres sont produits (en fonction de la nature du gaz) dans la zone de décharge et toutes ces espèces sont potentiellement disponibles pour des réactions physiques ou chimiques. Le support à traiter est positionné entre les électrodes et ses particules en surface sont activées par les espèces présentes dans la cellule du traitement.

⁸³ Bataille. P, Dufourd. M, Sapieha. S, **Copolymerization of styrene on to cellulose activated by Corona**. Polymer International, (1994), 24, 38 p.7-391.

Etat de l'art

IV.2.1.2. Effets physico chimiques

Comme déjà mentionné précédemment, l'adhésion fibres naturelles/matrice synthétique est liée à la nature physique et chimique des interactions entre les deux composants et aux caractéristiques de surfaces (acide-base, aire spécifique, énergie libre) de chaque matériau.

Le traitement corona sous air se traduit par une oxydation de la surface et une augmentation de la mouillabilité des substrats traités. Les espèces réactives créées à la surface du support sont des peroxydes qui se forment et se décomposent rapidement. Il y a aussi formation de groupes carbonyles, hydroxyles et carboxyles. Par conséquent, ce traitement entraîne une augmentation de l'énergie de surface du matériau⁸⁴.

La première utilisation de la décharge corona dans l'industrie textile date de 1974. W. J. **Thorsen**⁸⁵ a adapté un réacteur corona à l'échelle pilote pour traiter des rubans de coton. L'auteur a rapporté que le traitement corona a amélioré la résistance des matériaux fabriqués (fil, tissu). Il a étudié, par analyse au microscope électronique à transmission, la modification de la cuticule et de la paroi primaire du coton suite à un traitement corona. Selon l'auteur, l'analyse de la surface des fibres de coton traité n'a révélé aucun changement de la topographie de surface.

Uehara et Sakata⁸⁶ ont extrait la cellulose à partir du bois de hêtre par délignification (chlorite et traitement alcalin). La cellulose ainsi obtenue a été traitée sous une décharge couronne (sous air ou sous azote) à la température ambiante. Les modifications chimiques produites sur les fibres ont été étudiées par FTIR et par adsorption de bleu de méthylène et Orange II. Les spectres ont révélé la présence de groupes aldéhydes quand le traitement est effectué sous air tandis que des fonctions basiques ont été formées pendant le traitement sous azote.

Dans une autre étude, **Dong et al**⁸⁷ rapportent une diminution de la viscosité apparente du mélange de composites fibres de cellulose/PE si l'un des constituants ou les deux sont traités par corona.

Belgacem et al⁸⁸ ont utilisé d'autres techniques pour étudier les effets d'un traitement corona (sous air) sur les propriétés de surface de la cellulose : la spectroscopie de photoélectrons X, la chromatographie gazeuse en phase inverse, des mesures de pH et de conductivité électrique de

⁸⁴ Zhang. D, Sun. Q, Wadsworth. L.C, **Mechanism of Corona treatment on polyolefin films**. Polymer Engineering and Science, (1998), 38, p. 965-970

⁸⁵ Thorsen. W.J, **Modification of the Cuticle and Primary Wall of Cotton by Corona Treatment**, Textile Research Journal, (1974), 44, pp. 422-428,

⁸⁶ Uehara. T, Sakata. I, **Effect of corona discharge treatment on cellulose prepared from beech wood**, journal of Applied Polymer Science, (1990), 41, p.1695-1706.

⁸⁷ Dong. S, Sapieha. S, Schreiber. H. P, **Effect of Corona Discharge on cellulose polyethylene composites**. Polymer engineering and science, (1992).32, p.1737-1741.

⁸⁸ Belgacem. M.N, Czeremuskin. G, Sapieha. S, Gandini. A, **Surface characterization of cellulose fibers by XPS and inverse gas chromatography**, cellulose, (1995), 2, p.145-157

Etat de l'art

suspensions d'eau contenant des substrats bruts et traités. Comme l'oxydation de surface a lieu, le traitement corona a considérablement modifié la surface de la cellulose, comme indiqué dans **le tableau 9**. En effet et en fonction de l'intensité du traitement, ils ont constaté que le rapport O/C varie significativement (0,66 à 0,90) et que la composante dispersive de l'énergie de surface augmente. Ils ont pu remarquer aussi que l'acidité des suspensions augmentait.

Tableau 9: Caractéristiques de la surface de cellulose traitée par corona déterminée par différentes méthodes (Selon Belgacem et al⁸⁸, 1995)

Intensité du traitement (mA)	Rapport O:C	Composante dispersive(mJ.m ⁻²)	pH
0	0,66	31,9	6,1
15	0,74	40,2	3,9
32	0,93	42,2	4,6
40	0,90	46,3	5,0

IV.2.1.3. Application dans les composites

Dong et al⁸⁹ ont préparé quatre catégories de matériaux composites utilisant différentes combinaisons de fibres de bois (brutes ou traitées) avec du polyéthylène PE (pur ou traité). Les propriétés mécaniques des composites ont été étudiées en fonction de la teneur en fibres. Les auteurs ont constaté que la limite d'élasticité est nettement améliorée après le traitement de l'un des composés. L'augmentation de la ductilité a été observée pour les composites à base de 15 et 30% de fibres traitées.

De même, **Belgacem et al**⁵⁰ se sont intéressés aux propriétés mécaniques des composites obtenus par différentes combinaisons de fibres de cellulose brutes ou traitées avec une matrice polypropylène. Les propriétés mécaniques sont améliorées si l'un ou les deux constituants ont été traités corona (**figure16**).

⁸⁹ Dong. S, Sapieha. S. Schreiber. H. P, **Mechanical properties of corona-modified cellulose/polyethylene composites**, polymer engineering and science (1993), 33, p.343-346

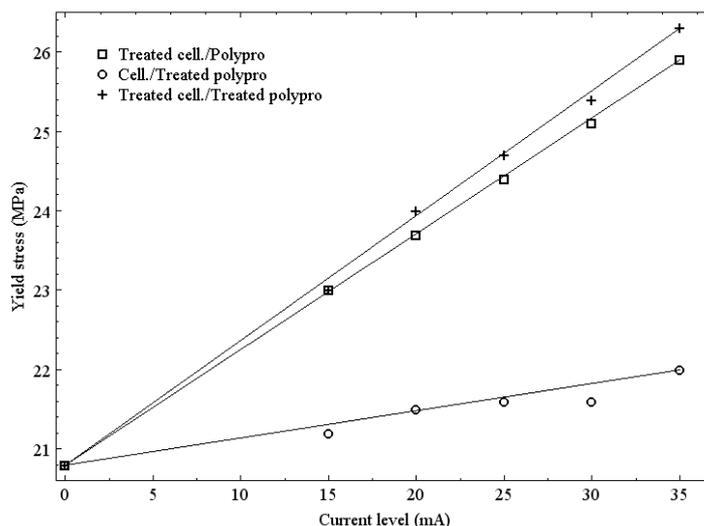


Figure 16: Evolution de la contrainte en fonction de l'intensité du courant du traitement Corona pour différents systèmes de composites (Selon Belgacem et al ⁵⁰, 1994).

Gassan et al ⁹⁰ ont utilisé le traitement corona pour fonctionnaliser des fibres de jute et les incorporer dans une matrice époxy. Ce travail met en évidence l'accroissement de la polarité des fibres par l'augmentation des groupes fonctionnels présents à la surface de la fibre. De plus, un traitement corona excessif des matériaux entraîne une ablation en surface ce qui diminue la ténacité.

D'autres travaux ⁹¹ mentionnent le traitement corona comme outil de greffage de styrène sur des fibres cellulosiques.

Zhang et al ⁸⁴ ont étudié l'influence du traitement Corona sous air sur des films de polyoléfines et les modifications physico chimiques résultantes. Ils affirment que le principal effet du traitement corona est l'oxydation superficielle qui génère des groupes polaires. Il en résulte un accroissement de l'énergie de surface ce qui améliore l'adhésion et la mouillabilité.

Cependant, le traitement corona est difficile à utiliser pour les objets 3D d'où le recours à d'autres techniques comme par exemple le plasma ou le rayonnement ultra violet.

⁹⁰ Gassan. J, Gutowski. V.S, Bledzk. A.K, **About the surface characteristics of natural fibres**, Macromolecular Materials and Engineering, (2000), 283, p.132-139.

⁹¹ Bataille. P, Dufourd. M, Sapeiha. S, **Copolymerization of styrene on to cellulose activated by Corona**. Polymer International, (1994), 24, p.387-391.

Etat de l'art

IV.2.2. Le plasma froid

IV.2.2.1. Principe

Le plasma est une phase distincte de la matière solide, liquide et gaz. Dans un plasma, à l'échelle macroscopique, un équilibre entre la densité des particules négatives et positives est établi. Comme les particules dans le plasma sont chargées électriquement, il est souvent décrit comme un "gaz ionisé". La décharge électrique est la plus simple et commune façon de produire du plasma pendant une longue période. Le plasma, comme le corona, est généralement associé à un phénomène thermique. Un plasma froid est généralement un plasma dans lequel le degré d'ionisation est faible, bien que la température des électrons soit 10-100 fois plus élevée que la température du gaz. Le plasma n'est pas chaud en raison des très faibles densités et capacité calorifique des électrons. Ainsi le plasma froid peut être utilisé pour le traitement de surface de polymères et de fibres⁹².

La technique consiste à placer un matériau dans une enceinte vide. Une décharge de gaz ionisé est appliquée et entretenue à l'aide d'un générateur de haute fréquence, à l'intérieur de l'enceinte. Un agrégat d'ions, de radicaux, d'électrons et de photons se créent, c'est la naissance du plasma. Ces entités actives interagissent avec les surfaces mises en jeu. Il en résulte, à la surface, la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée. On parle alors d'activation ou de fonctionnalisation de surface.

IV.2.2.2. Effets physico chimiques

L'action d'un plasma sur une surface a pour effet la modification de sa structure, le greffage de liaisons chimiques favorisant la mouillabilité et l'attraction interfaciale, voire la création de nouvelles liaisons chimiques par rupture des chaînes moléculaires. Il existe plusieurs sources de plasma :

- Les plasmas oxygénés : utilisés pour créer des hydroxyles, carbonyles et autres radicaux oxygénés. Les gaz les plus utilisés sont le CO₂, O₂ et H₂O ;
- Les plasmas azotés : l'azote (N₂), l'ammoniac (NH₃) gazeux sont les principales sources. Ceci donne lieu à la création de groupes hydrophiles (isocyanate -NCO, amines -NH et -NH₃, etc.) ;
- Les plasmas fluorés : contrairement aux azotés et oxygénés, ils sont plus utilisés pour convertir des surfaces hydrophiles en surfaces hydrophobes. Les gaz sont souvent le

⁹² Stefecka. M, Rahel. J, Cernak. M, Hudec. I, Mikula. M, Mazur. M, **atmospheric-pressure plasma treatment of ultrahigh molecular polyethylene fibers**, Journal of materials science letters, (1999), 18, p.2007-2008.

Etat de l'art

tétrafluorométhane CF_4 ou le trifluorométhane CHF_3 . Des groupements de type F, CF ou même CF_2 et CF_3 se créent à la surface des substrats suite à la décomposition des composés fluorés dans le plasma ;

- Les plasmas de gaz rares : les gaz rares (He, Ne, Ar, etc.) sont utilisés pour réaliser des ablations des surfaces de polymères et y créer des radicaux libres. Les radicaux libres créés peuvent réagir in-situ ou ex-situ avec d'autres molécules (O_2 , N_2 , vapeur d'eau, monomères organiques, ...) et en fonction de la nature de ces dernières, on a une activation, une copolymérisation ou un greffage des surfaces. Cette technique permet aussi de faire réticuler des couches superficielles des matériaux ou de films polymères préalablement déposés sur des substrats de nature différente.

Le traitement plasma a été l'objet de nombreuses recherches dans les domaines de la modification de surface et de ses applications⁹³. En 1962, le traitement plasma a été appliqué sur des fils de coton⁹⁴. En présence d'air, le traitement entraîne une augmentation de la résistance du coton et de sa capacité d'absorption vis-à-vis de l'eau.

Harmohinder et al⁹⁵, ont estimé la production de radicaux libres par résonance paramagnétique électronique (RPE) et les modifications chimiques à la surface de brins de jute (*Corchorus capsularis*) traités sous plasma d'argon. Les effets de la fréquence, du temps de traitement et de la pression du gaz ont été étudiés. La lignine présente dans la structure chimique des fibres se révèle être le site principal de la formation des radicaux libres.

IV.2.2.3.. Application dans les composites

Dans les années 70, **Coleman**⁹⁶ a étudié l'amorçage de réactions chimiques à la surface d'un polymère au moyen de la décharge plasma à pression atmosphérique. L'auteur a réussi le greffage de l'acide acrylique sur des substrats polymères par création de radicaux libres à la surface des matériaux traités (tissus de coton, films de polyéthylène, mélanges de coton et polyester).

⁹³ Pavlath. A.E, Slater R.F, **low temperature plasma chemistry, I. Shrink proofing of wool**, Appl. Polym. Symp, (1971), 18, p.1317-1324.

⁹⁴ Stone. R.B, Barrett. J.R, **Study Reveals Interesting Effects of Gas Plasma Radiations on Cotton Yarn**, Textile Bull. (1962), 88, 65-68.

⁹⁵ Sabharwal,H.S, Denes. F, Nielsen. L, Young. R.A, **Free-Radical Formation in Jute from Argon Plasma Treatment**, J. Agric. Food Chem, (1993), 41, p.2202-2207.

⁹⁶ Coleman. J.H, **Method of Grafting Ethylenically Unsaturated Monomer to a Polymeric Substrate**, U.S. Pat. (1971), 3, p. 600-122.

Etat de l'art

*Felix et al*⁹⁷ ont examiné l'effet du traitement plasma sur un mélange contenant de la cellulose (86%), des hémicelluloses (13%) et une faible quantité de lignine résiduelle. Le traitement plasma a consisté à soumettre les fibres à une décharge de 200 W sous un flux de gaz à 50 ml / min pour l'ammoniac et l'azote et 15 ml / min pour l'acide méthacrylique. Pour le plasma NH₃ et N₂, les analyses XPS ont révélé la présence de liaison C-N et C = N à la surface alors que dans le cas du plasma MMA, des groupes carboxyliques ont été identifiés. L'efficacité du traitement en termes de modification acido-basique a été également confirmée par l'analyse par chromatographie en phase inverse. Les fibres traitées ont été utilisées dans la fabrication de composites à base de polystyrène (PS), de polyéthylène chloré (CPE) et de polypropylène (PP). Selon les auteurs, les propriétés mécaniques des composites sont nettement améliorées et les températures de transition vitreuse des composites ont augmenté.

*Martin et al*⁹⁸ ont mené une étude sur l'effet du plasma froid sur le comportement des composites fibres de sisal/polyéthylène. Les fibres et le polymère ont été fonctionnalisés avec le dichlorosilane dans un réacteur à plasma. Les composites, obtenus par injection, où seule la matrice thermoplastique a été fonctionnalisée sont les plus performants. Le traitement plasma des fibres lignocellulosiques semble entraîner des processus de décomposition des couches superficielles et ne contribue pas à une amélioration significative du comportement mécanique des composites.

De même, *Marais et al*⁹⁹ ont fabriqué des tissus en lin et les ont introduits dans un réacteur à plasma d'hélium. Des matériaux composites ont été ensuite préparés en versant une résine polyester insaturée sur les tissus traités ou non. Les auteurs ont déduit que le traitement appliqué réduit la perméabilité à l'eau des fibres de lin dans les matériaux composites. Les essais mécaniques ont confirmé d'une part que l'adhésion matrice/fibres est améliorée et la rigidité du matériau composite augmente, et d'autre part, que la résistance des fibres est affaiblie par le traitement plasma et globalement la résistance à la rupture des composites diminue. Les auteurs affirment que le traitement génère des radicaux libres à la surface. Ces espèces conduisent à des réactions de réticulation et donnent des fonctionnalités en formant des peroxydes avec l'oxygène présent dans l'air. Ces peroxydes réagissent avec les insaturations de la résine polyester au cours de sa polymérisation radicalaire. En outre, il est bien connu que le traitement favorise l'effet gravure

⁹⁷ Felix. J, Gatenholm. P, Schreiber. H.P, **Plasma modification of cellulose fibers: Effects on some polymer composite properties**, Journal of applied polymer science, (1994), 51, pp. 285-295

⁹⁸ Martin. A.R, Denes. F.S, Rowell. R.M, Mattoso. L.H.C, **Mechanical behavior of cold plasma-treated sisal and high-density polyethylene composites**, Polymer Composites, (2003), 24, p 464 - 474

⁹⁹ Marais. S, Gouanve. F, Bonnesoeur. A, Grenet. J, Poncin-Epaillard. F, Morvane. C, Metayer. M, **Unsaturated Polyester Composites Reinforced with Flax Fibers: Effect of Cold Plasma and Autoclave Treatments on Mechanical and Permeation Properties**, Composites: Part A, (2005), 36, p. 975-986.

Etat de l'art

qui peut améliorer l'adhésion. Tous ces phénomènes contribuent à créer des interactions fortes et réduire le volume libre entre les éléments ce qui explique les résultats obtenus.

D'autres chercheurs se sont intéressés à la fonctionnalisation des matériaux de revêtement à base de papier. Par exemple, *Sahin et al*¹⁰⁰ ont développé un outil de traitement de surface à base de plasma pour fonctionnaliser la surface et améliorer les propriétés barrières et de revêtement du papier. Le traitement plasma au tétrafluorure de carbone (CF₄) a causé une intense fluoration de la surface du papier. Le taux en fluor est estimé à 51,3% (angle de contact = 147 °). Ces chercheurs ont démontré que même un temps de traitement de 30s peut générer des concentrations de fluor à la surface supérieures à 30%.

De même, *Carlsson et al*¹⁰¹ ont préparé des matériaux composites stratifiés de papier-filtre et de papier sulfurisé avec du polyéthylène. Ils ont mesuré la force d'adhérence entre les deux composants pour les papiers non traités ou traités plasma notamment sous hydrogène. L'analyse XPS a été utilisée pour déterminer la composition de la surface. Le traitement plasma sous hydrogène réduit les espèces à la surface de la cellulose et forme des produits de dégradation de faible poids moléculaire. Les auteurs ont montré que la réduction n'a aucune influence sur l'adhérence, mais que les produits de dégradation affectent fortement le pouvoir adhésif.

IV.2.3. Le traitement sous rayons Gamma

IV.2.3.1. Généralités

Le rayonnement gamma est de nature électromagnétique. Ces rayons sont souvent produits par la désintégration radioactive, la fusion, la fission, les interactions des particules atomiques. Ils ont généralement des fréquences supérieures à 10¹⁹ Hz, et ont donc des énergies supérieures à 100 keV et une longueur d'onde inférieure à 10 pico mètres. Il existe de nombreuses unités de mesure de l'exposition. Le gray (Gy) est l'unité SI (J / kg) de la dose absorbée, et correspond donc à la quantité de rayonnement nécessaire pour apporter une énergie de 1 joule dans 1 kg de matière. Le rad, unité 100 fois plus petite que le Gy, est aussi largement utilisé.

IV.2.3.2. Effets physico chimiques

A l'origine, les recherches sur l'exposition des matériaux fibreux à des radiations de haute énergie (rayons gamma, rayons X, électrons accélérés, faisceaux d'ions) s'appuient sur la capacité

¹⁰⁰ Sahin. H.T, Manolache. S, Young. R.A, Denes. F, **Surface fluorination of paper in CF₄-RF plasma environments**, Cellulose, (2002), 9, p.171–181,

¹⁰¹ Gilbert. C. M, Ström. C. G, **Adhesion between plasma-treated cellulosic materials and polyethylene**, Surface and Interface Analysis, (2004), 17, p.511 – 515.

de tels rayonnements à amorcer une polymérisation. Les domaines d'application ont été le greffage sur les fibres ou la création de films de finition¹⁰². En particulier, l'irradiation γ à haute énergie peut entraîner des modifications et peut être un moyen d'activation des substrats celluloseux. Ce traitement affecte considérablement la structure, la réactivité, et les propriétés physico-chimiques de la cellulose en favorisant la production de sites très réactifs de courte durée de vie (radicaux libres, ions et états excités)¹⁰³. La formation d'espèces radicalaires est suivie d'une déshydratation qui conduit à un radical allyle¹⁰⁴. À faible énergie d'irradiation, on observe une réticulation qui se traduit par une augmentation du poids moléculaire, tandis qu'à haute énergie, on observe une dégradation par scission qui s'accompagne d'une chute du degré de polymérisation (*figure 17*). Lorsque la cellulose est irradiée en présence d'air, les radicaux générés sur la surface du polymère réagissent avec l'oxygène formant des groupes peroxyde et carboxyle¹⁰¹. Les proportions de ces espèces sont plus élevées quand l'énergie d'irradiation augmente. Cependant, on ne note qu'une légère modification des propriétés mécaniques^{103, 104}. La structure cristalline de la cellulose ne semble pas être affectée par l'irradiation à des doses importantes et il n'y a aucun changement dans le ratio des régions cristallines et amorphes. Le traitement par rayonnements γ augmente la réactivité de la cellulose par la formation des groupes carbonyles et carboxyles très réactifs. En ce qui concerne d'autres substrats que la cellulose ou le bois, les interactions des rayonnements de haute énergie avec de l'amidon et de la pectine entraînent notamment une déshydratation, une oxydation par α monomère de base¹⁰³.

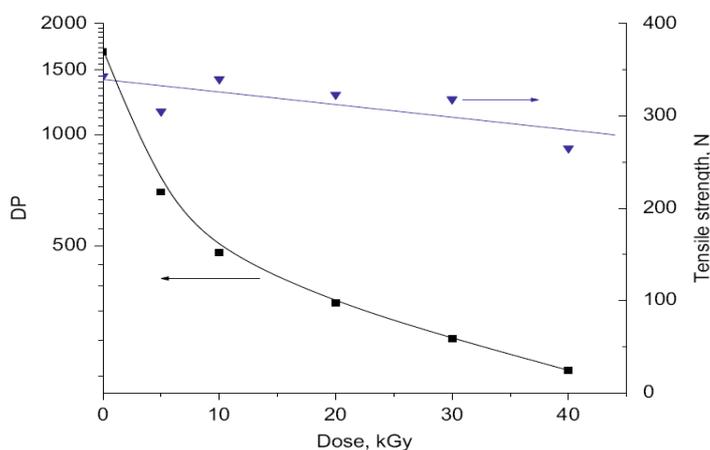


Figure 17. Degré de polymérisation et résistance à la traction de la cellulose du coton en fonction de l'énergie de traitement (Selon Takács et al¹⁰⁵, 1999).

¹⁰² Walsh. W.K, Oraby. W, **Radiation processing**. In: **Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II, Chemical Processing of Fibers and Fabrics**, Functional Finishing. Part B. Dekker, New York, (1984), p. 44

¹⁰³ Takács. E, Wojnárovits. L, Borsa. J, Papp. J, Hargittai. P, Korecz. L, **Modification of cotton-cellulose by preirradiation grafting**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, (2005), 236, p. 259–265

¹⁰⁴ Kuzina. S.I, Mikhailov. A.I, **The oxidation and thermal transformations of macroradicals in gamma irradiated cellulose**. Russ.J.Phys.Chem, (2006), 80, p. 1666–1670.

¹⁰⁵ Takács. E, Wojnárovits. L, Borsa. J, Földváry. Cs, Hargittai. P, Zöld. O, **Effect of γ -irradiation on cotton-cellulose**. Radiat. Phys .Chem. (1999), 55, p.663–666.

Etat de l'art

Takacs et al¹⁰⁶ ont étudié l'influence de l'irradiation γ de haute énergie sur la structure coton/cellulose. Le traitement provoque une dégradation de la cellulose avec la diminution du degré de polymérisation et une augmentation des groupes carbonyles. En plus, une transformation de la zone cristalline de la cellulose de type I en cellulose de type II a été observée. Ces mêmes chercheurs ont mené d'autres études consacrées au greffage de monomères sur du coton/cellulose par pré-irradiation γ .

IV.2.2.3. Application dans les composites

Sreekala et Thomas¹⁰⁷ ont utilisé les fibres de palmier comme renforts dans des matrices phénoliques. Ils ont étudié entre autres les propriétés mécaniques après différentes modifications de surface : revêtement par un latex, irradiation gamma et traitements chimiques (**tableau 10**). Les auteurs ont montré que les différents traitements réduisent la résistance des fibres à la rupture partielle de la structure à l'exception du traitement au silane.

Tableau 10: Propriétés mécaniques des fibres de palmier après différents traitements
(Selon Sreekala et Thomas¹⁰⁷, 2003)

Traitement	Résistance (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
brut	248 (12)	14(0.8)	6700 (25)
mercerisation	224 (11)	16 (0.9)	5000 (48)
latex	98 (3)	23(1.0)	1850 (14)
irradiation γ	88 (4)	25 (0.9)	1600 (14)
silane	273 (10)	16 (0.7)	5250 (60)

Remarque : les valeurs entre parenthèses sont les écarts-types.

Borysiak¹⁰⁸ a étudié les effets des radiations γ sur les propriétés physiques des fibres de jute et montré que le rayonnement à des doses élevées entraîne la fragmentation de molécules (anhydroglucoses, hémicelluloses, lignines) et la dégradation chimique. L'ablation de la

¹⁰⁶Takács. E, Wojnárovits. L, Földváry. C, Hargittai. P, Borsa. J, Sajó. I, **Effect of combined gamma-irradiation and alkali treatment on cotton±cellulose**, Radiation Physics and Chemistry(2000), 57, p.399-403.

¹⁰⁷ Sreekala. M.S, Thomas. S, **Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres**, Composites Science and Technology(2003), 63, p.861–869

¹⁰⁸ Borysiak, S. **A study of transcrystallinity in polypropylene in the presence of wood irradiated with gamma rays** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2010), 101, p. 439-445.

Etat de l'art

lignocellulose observée a été attribuée à la faiblesse des liaisons chimiques entre la lignine, les hémicelluloses et la cellulose. Le rayonnement γ réduit ainsi la résistance à la traction, l'allongement à la rupture. Dans le cas du bois, des radiations de haute énergie conduisent à des résultats similaires. Les propriétés mécaniques (résistance à la traction et à la compression) diminuent de façon significative en raison de la dégradation des fibres de cellulose. À faibles énergies de traitement ($\gamma < 120$ kGy), le taux de cellulose dans le bois semble rester constant. L'augmentation de l'énergie de rayonnement induit une décomposition de la cellulose par scission de chaîne. A de très fortes doses, la destruction du bois est atteinte.

Dans cette étude de *Borysiak*¹⁰⁸, la cristallinité des films de polypropylène en présence de bois traité par des rayons γ a été étudiée. Les fibres de bois ont été placées entre deux films de PP et le "sandwich" a été analysé par microscope chauffant polarisant. *Borysiak* a observé que le bois agit comme un agent nucléant et que les sites de nucléation sont plus localisés auprès des fibres irradiées par de faibles doses. Cela indique donc que la composition chimique du bois joue un rôle important dans le processus de nucléation pour le polypropylène. A fortes doses, le bois est dépourvu de cellulose et la capacité de nucléation est considérablement détériorée.

Dans une autre contribution, *Haydaruzzaman et al*¹⁰⁹ ont étudié l'influence du traitement γ sur les propriétés mécaniques d'un composite sandwich (quatre couches de tissus de jute intercalées entre cinq couches de feuilles de PP préchauffés à 190 ° C pendant 5 min, le tout placé entre deux plaques d'acier sous une pression de 5 tonnes). Après refroidissement et découpage, les éprouvettes de composite ont été soumises à des sollicitations mécaniques. Les auteurs ont observé que l'augmentation de l'énergie des rayons γ permet d'améliorer la résistance à la traction et à la flexion du matériau par rapport à la matrice (*figure 18*).

¹⁰⁹ Haydaruzzaman, Khan. R.A, Khan. M.A, Khan. A.H , Hossain. M.A, **Effect of gamma radiation on the performance of jute fabrics-reinforced polypropylene composites**, Radiation Physics and Chemistry, (2009), 78, p.986–993

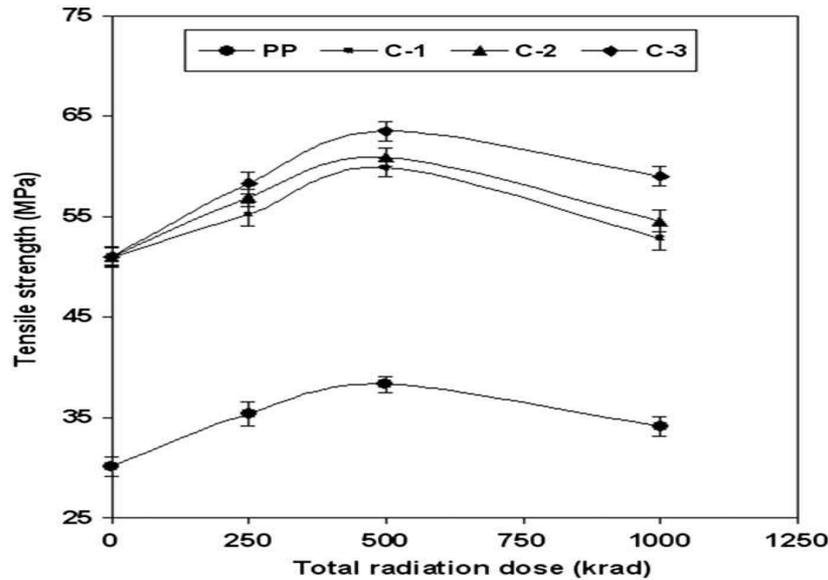


Figure 18 : Evolution de la résistance à la traction de différents matériaux en fonction de l'énergie d'irradiation (Haydaruzzaman et al¹⁰⁹, 2009)

IV.2.4. Le traitement sous rayonnement Ultraviolet

Le traitement sous rayonnement Ultra violet (UV) est une technique qui n'a pas été beaucoup utilisée dans les applications composites. Elle permet d'oxyder des surfaces et s'avère aussi efficace que les traitements d'oxydation classiques avec les acides chromique et nitrique¹¹⁰.

De nombreux scientifiques commencent à s'intéresser à ce type de traitement en vue de l'utiliser dans les matériaux composites. Ainsi Gassan et al¹¹¹ ont appliqué soit le traitement UV soit le traitement corona sur des fibres de jute (Tossa) pour fabriquer des composites à base d'époxy. Comme pour le traitement corona, ils ont montré que le traitement UV augmente la polarité des fibres et améliore les propriétés mécaniques des matériaux.

Néanmoins, une durée de traitement par rayonnement UV excessive peut conduire à la dégradation de la surface des fibres. Il est donc nécessaire de trouver un équilibre entre l'accroissement de la polarité et la diminution de la résistance. Dans les conditions optimales de traitement, une augmentation de la résistance à la flexion d'environ 30% a été atteinte.

Dans le but d'améliorer la polarité des fibres UHMPE, Oosterom et al¹¹² ont utilisé différentes techniques incluant le rayonnement UV. Les échantillons traités ont été examinés en mesurant leur énergie de surface et leur rugosité. Une augmentation de l'énergie de surface de plus de 100% ainsi

¹¹⁰ Kato. K, Vasilets. V.N, Fursa. M.N, Meguro. M, Ikada. Y, Nakamae. K, **Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation**, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, (1999), 37, p. 357-361.

¹¹¹ Gassan. J, Gutowski. V. S, **Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites**. Composites Science and Technology, (2000), 60, p. 2857-2863.

¹¹² Oosterom. R, Ahmed. T.J, Poulis. J.A, **Adhesion performance of UHMPE after different surface modification techniques**, Medical Engineering & Physics, 28, p.323-330.

Etat de l'art

qu'une augmentation de la résistance maximale au cisaillement de 0,12 à 0,40 MPa ont été observées en conséquence du traitement.

D'autres études suggèrent que l'irradiation UV peut être utilisée pour améliorer la réactivité des fibres naturelles. Le résultat final dépend évidemment du substrat et des conditions d'essai (longueurs d'onde, distance substrat/source, durée du traitement, conditions atmosphériques).

IV.2.5.. Le traitement laser

Les techniques lasers ont été tardivement utilisées en traitement de surface. Initialement, elles servaient à la découpe des matériaux, puis à la soudure. Le laser est particulier en ce sens qu'il permet de travailler sur des parties ciblées d'une surface.

Le traitement consiste à bombarder la surface du matériau avec un faisceau laser cohérent produit soit avec un gaz ou un mélange gazeux (KrF, XeCl, CO₂ + N₂ + He), soit avec un solide (grenat d'aluminium et d'yttrium-néodyme YAG-Nd). Au cours du traitement, des liaisons sont rompues, des radicaux libres et des ions sont créés à la surface du matériau d'où une fonctionnalisation de cette dernière. Par la suite, la surface traitée peut amorcer une réaction chimique ou provoquer la réticulation. Comparativement aux autres procédés de traitements de surface, le traitement laser est très coûteux mais il reste le plus précis.

Quelques effets du traitement laser sont reportés dans la littérature, *Kolar et al*¹¹³ ont travaillé à différentes longueurs d'onde sur la cellulose. Le degré de polymérisation a été déterminé par viscosimétrie. Selon les auteurs, l'irradiation laser à 1064 nm entraîne une augmentation du degré de polymérisation par formation de liaisons inter et intramoléculaires. Après traitement, une meilleure résistance semble être obtenue.

Le même dispositif a été utilisé pour le nettoyage de la cellulose et les matériaux en papier¹¹⁴. L'ampleur de la dégradation de la cellulose purifiée après traitement au laser a été déterminée à partir des changements dans le degré de polymérisation. Bien que l'irradiation du papier avec le laser à 308nm entraîne une dépolymérisation de la cellulose, aucun effet significatif n'a été constaté pour le laser à 532 nm. A notre connaissance, on ne trouve pas dans la littérature l'utilisation de traitement de ce type pour des applications dans les composites.

Les méthodes physiques présentées sont les plus répandues dans le domaine des composites avec un intérêt croissant pour les méthodes plasma et corona.

¹¹³ Kolar. J, Strlic. M, Pentzien. S, Kautek. W, **Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose**, Appl. Phys. (2000), 71, p. 87–90.

¹¹⁴ Kolar. J, Strlic. M, Müller-Hess. D, Gruber. A, Troschke. K, Pentzien. S, Kautek. W, **Near-UV and visible pulsed laser interaction with paper**, J. Cult. Heritage 1 (2000) S221–S224

V. Caractérisation de l'adhésion, de l'interface et des surfaces

Il existe différents techniques de caractérisation des propriétés interfaciales liées à l'adhésion des composés avant ou après traitement des surfaces¹¹⁵. Ils fournissent une information plus ou moins directe de l'efficacité du traitement. Parmi les techniques, on distingue entre autres les techniques microscopiques et spectroscopiques.

V.1. Les techniques microscopiques

Les techniques microscopiques nous renseignent sur la nature physique de l'adhésion. Il s'agit, pour partie, d'imagerie de l'interface (MEB, microscopie confocale, microscopie par fluorescence ou optique, microscopie à force atomique AFM). La microscopie confocale, par exemple, a permis de visualiser et quantifier la distribution d'une résine thermodurcissable sur des fibres de panneaux MDF¹¹⁶. Elle peut aussi, au même titre que l'AFM, donner une idée de la rugosité des surfaces^{117, 118}. La microscopie électronique est suffisamment puissante pour permettre une observation détaillée des fibres, de leur surface, de leur paroi, ainsi que de la morphologie de l'interface avec une très grande résolution. C'est certainement la technique la plus largement utilisée dans l'étude des composites à base de renforts fibreux^{119, 120, 121, 122, 123, 124}.

Les récents travaux de *Colom et al*¹²⁵ montrent au travers d'analyses MEB et FTIR que pour un composite HDPE/fibres lignocellulosiques, un agent comme le silane peut être globalement plus

¹¹⁵ Liu. F.P, Wolcott. M.P, Gardner. D.J, Rials. T.G, **Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix.** Compos. Interfaces , (1994), 2, p.419-432.

¹¹⁶ Xing. C, **Characterization of urea-formaldehyde resin efficiency affected by four factors in the manufacture of medium density fibre board.** Thèse de doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval, Québec, Canada, (2003).

¹¹⁷ Lange. D.A, Jennings. H.M, Shah. S.P, **Analysis of surface roughness using confocal microscopy.** J. Mater. Sci, (1993), 28, p.3879-3884.

¹¹⁸ Demarty. C-H, Grillon. F, Jeulin. D, **Study of the contact permeability between rough surfaces from confocal microscopy.** Microscopy, microanalysis, microstructures , (1996), 7, p.505-511.

¹¹⁹ Boeglin. N, Masson. D, Pizzi. A , **Interfacial mechanical bonding by SEM of wood and plastic composites.** Holz als Roh- und Werk, (1996), 54, p;48-53.

¹²⁰ Oksman. K, Clemons. C, **Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene-wood flour composites.** J. App. Polym. Sci, (1998), 67, p.1503-1513.

¹²¹ Aranguren. M.I, Marcovich. N.E, Reboredo. M.M, **Composites made from lignocellulosics and thermoset polymers.** Mol. Cryst. Liq. Cryst, (2000), 353, p.95-108.

¹²² Mahlberg. R, Paajanen. L, Nurmi. A, Kivistö. A, Koskela. K, Rowell. R.M, **Effect of chemical modification of wood on the mechanical and adhesion properties of wood fiber/polypropylene fiber and polypropylene/veener composites.** Holz als Roh- und Werk- , (2001)59, p.319-326.

¹²³ Sreekala. M.S, Jayamol. G, Kumaran. M.G, Jabu. T, **The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres.** Compos. Sci. Tech, (2002), 62, p. 339-353.

¹²⁴ Smith. M.J, Dai. H, Ramani. K, **Wood-thermoplastic adhesive interface-method of characterization and results.** Int. J. Adhesion & Adhesives, (2002), 22, p.197-204.

¹²⁵ Colom. X, Carrasco. F, Pagès. P, Canavate. J, **Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites,** Composites Science and Technology (2003), 63, p. 161-169.

efficace que du MAPP. C'est la présence prédominante de liens chimiques de type liaisons covalentes à l'interface avec le silane qui explique ces résultats.

IV.2. Autres techniques de caractérisation

D'autres techniques de caractérisation peuvent être mises en œuvre pour évaluer les propriétés d'interfaces. Par exemple, les techniques spectroscopiques (spectroscopie de photoélectrons X, spectroscopie RAMAN) donnent davantage d'informations sur la nature ou la composition chimique à l'interface^{126, 127, 128,129}.

La caractérisation des liaisons à l'interface peut aussi s'effectuer via des techniques plus spécifiques comme la mesure de l'angle de contact ou la chromatographie gazeuse en phase inverse IGC¹³⁰. Dans ce cas particulier, il s'agit de techniques de caractérisation de surface, pas d'interface. Les grandeurs mesurées sont très utiles pour déterminer les énergies de surface polaires et apolaires. Selon **Riedl et Matuana**¹³¹, l'IGC, bien que plus délicate à mettre en œuvre, se révèle plus précise et plus sensible que l'angle de contact, notamment en ce qui concerne les sites de haute énergie et les substrats très poreux ou poudreux.

Outre ces techniques, il existe aussi des méthodes de caractérisation thermomécanique, plus ou moins directes, de l'adhésion. Les essais comme la traction uniaxiale, ou le « single fibre pull out test » sont les plus courants. Le « single fibre pull out test » permet de déterminer l'adhésion d'une fibre prise dans une matrice. Toutefois, **Beckert et Lauke**¹³² mettent en avant le fait qu'il n'est pas évident que ce test mesure réellement l'adhésion puisque des effets de non linéarité, comme la friction ou l'inélasticité de la matrice, risquent d'interférer. Néanmoins l'association de l'imagerie microscopique et de ce test autorise l'observation de la surface de rupture entre deux

¹²⁶ Kazayawoko. M, Balatinecz. J.J, Matuana. L.M, **Surface modification and adhesion mechanisms in wood fiber-polypropylene composites.** J. Mater. Sci, (1999), 34, p.6189-6199.

¹²⁷ Timar. M.C, Maher. K, Irle. M, Mihai. M.D, **Preparation of wood with thermoplastic properties. part 1 : Classical synthesis.** Holzforschung, (2000), 54, p.71-76.

¹²⁸ Matuana. L.M, Balatinecz. J.J, Sodhi. R.N.S, Park. C.B, **Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy.** Wood Sci. Tech, (2001)35, p.191-201.

¹²⁹ Jandura. P, Kotka. B.V, Riedl. B, **Fibrous Long-Chain Organic Acid Cellulose Esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid state CP/MAS 13C-NMR and X-ray diffraction.** J. App. Polym. Sci, (2000), 78, p.1354-1365.

¹³⁰ Schreiber. H.P, Lloyd. D.R, **Overview of inverse gas chromatography.** ACS Symposium series, American Chem. Soc., chap1, 1-10, Washington DC, USA, (1989)

¹³¹ Kamdem. D.P, Riedl. B. **Inverse gas chromatography of lignocellulosic fibers coated with a thermosetting polymer: Use of peak maximum and conder and young methods.** Journal of Colloid And Interface Science, (1992), 150, p.507-516.

¹³² Beckert. W, Lauke. B, **Critical discussion of the single-fibre pull-out test: Does it measure adhesion?.** Compos. Sci. Tech, (1997),57, p.1689-1706.

Etat de l'art

matériaux¹³³. Les analyses thermiques de type DSC, TG, TMA ou DMA sont aussi précieuses en ce qui concerne l'évaluation des liaisons pour donner des informations qualitatives sur des phénomènes d'interface^{134, 135, 136}.

¹³³ Simonsen. J, Jacobsen. R, Rowell. R, **Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers.** J. App. Polym. Sci, (1998), 68, p.1567-1573.

¹³⁴ Kamoun. C, Pizzi. A, Garcia. R, **The effect of humidity on cross-linked and entanglement networking of formaldehyde-based wood adhesives.** Holz als Roh- und Werk-, (1998), 56, p.235-243.

¹³⁵ Frazier. C.E, Jianwen. N, **On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interface.** Int. J. Adhesion & Adhesives, (1998),18, p.81-87.

¹³⁶ Park. B-D, Wang. X-M, Moffet. A, Riedl. B, **Medium density fibreboard bonded with cure-accelerated phenol-formaldehyde adhesives.** Third European Panel Products Symposium , Llandudno, 77-88, oct 5-8 (1999)

IV. Conclusion

Tout au long du 2^{ème} chapitre, nous avons présenté les différents aspects physico chimiques qui se manifestent à l'interface fibre/matrice et leur influence sur les performances des matériaux composites. Une description des méthodes de modifications de la surface des composés, (le renfort ou le polymère), a également été faite. Malgré la diversité et la complexité de ces méthodes, leur objectif principal réside dans la compatibilisation et l'accroissement de l'affinité entre les composés.

Dans le cadre de notre thèse, notre choix s'est porté sur le traitement sous décharge couronne « Corona » parce qu'il répond aux critères suivants :

- (i) il s'agit d'un traitement propre contrairement aux autres traitements qui nécessitent l'utilisation, au moins, d'un produit chimique,
- (ii) il peut être utilisé de façon continue et donc son intégration (pression atmosphérique) dans une chaîne industrielle ne requiert pas d'installation appropriée,
- (iii) d'un point de vue général, c'est un traitement qui entre dans un contexte de développement durable et pourrait être très utile pour les PME émergentes dans le domaine de l'ingénierie des matériaux éco composites et bio composites.

D'un point de vue scientifique, comme nous l'avons signalé, dans certaines conditions, ce traitement entraîne des effets physicochimiques à la surface des substrats traités notamment :

- (i) une oxydation de la surface,
- (ii) un accroissement de la mouillabilité accompagné d'une augmentation de l'énergie de surface (composante polaire et dispersive),
- (iii) une amélioration des propriétés mécaniques des composites fibres/matrice attribuées essentiellement dans la littérature à ces effets chimiques. Ce point peut paraître contradictoire dans le cas de l'association de fibres (hydrophiles) /matrice (hydrophobe).

L'originalité de ce travail est de vérifier et montrer l'efficacité de ce traitement en termes de compatibilisation des composants fibre/matrice. Le critère de réussite de cette approche sera basé sur la caractérisation des performances mécaniques et thermiques des composites élaborés ainsi que leur conservation après vieillissement humide.

Avant de présenter les principaux résultats, on donnera une description détaillée des différents matériels et méthodes utilisés au cours de cette thèse dans le 3^{ème} chapitre.

Partie expérimentale :

Partie Expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

Partie expérimentale :

I. Présentation des substrats

I.1. Les renforts fibreux

I.1.1. Fibres de chanvre

Les fibres de chanvre ont été fournies par le centre d'essais textile Lorrain CETELOR et proviennent de la société BAFA (producteur de chanvre en Allemagne). Chimiquement, les fibres de chanvre contiennent 55% de cellulose, 16% d'hémicelluloses, 18% de pectines, 4% de lignine et 7% d'autres composés. Elles ont été broyées à l'aide d'un broyeur à boulet de marque **SIEB TECHNIK**. Après broyage, les fibres ont été tamisées et ne sont récupérées que les fibres dont la taille est comprise entre 1,5 et 2 mm (*cf. figure 19.a*).

I.1.2. Fibres de miscanthus

Les fibres de miscanthus ont été récoltées au printemps 2008 à Trèves (Allemagne). Du point de vue de leur composition chimique, les fibres de miscanthus contiennent 37% de cellulose, 36% d'hémicelluloses, 25% de lignine et 2% d'autres composés. Après broyage, avec un broyeur à lames **RETSCH SK100**, les fibres ont été tamisées pour obtenir des fibres homogènes de 2 à 10 mm (*cf. figure 19.b*).



Figure 19: Aspect des fibres de chanvre (a) et miscanthus (b) avant et après broyage

I.1.3. Fibres de lin

Les fibres de lin ont été fournies par le centre d'essai textile Lorrain CETELOR et se présentent sous la forme d'un tissu reps 2X2. Ce dernier a été soigneusement défibré pour faciliter l'échantillonnage sous forme de pastille. La composition chimique se rapproche de celle du chanvre à l'exception de la cellulose (64%), et des pectines (1,8%). Contrairement aux fibres précédents, le lin n'a pas été employé pour mettre en œuvre des composites mais pour examiner l'influence du traitement sur ces propriétés intrinsèques.

L'humidité est un point crucial qui évolue et intervient tout au long de la vie d'un composite par l'intermédiaire du renfort. Les fibres naturelles sont, à l'origine, très sensibles

Partie expérimentale :

aux conditions hygroscopiques. Cette sensibilité joue un rôle important dans l'adhésion, mais aussi dans les caractéristiques mécaniques et physiques du produit. Le gonflement, la résistance à l'eau ou au feu sont fortement dépendants du renfort. En conséquence, qu'elles soient traitées ou non, les fibres sont séchées pendant 1 heure à l'étuve à 80°C avant leur utilisation dans la mise en œuvre du composite.

I.2. les matrices polymères

Au cours de cette étude, nous avons choisi d'étudier deux types de matrices thermoplastiques :

- **Le polypropylène**, fourni par BIHR S.A. (Uriménil), se présente sous la forme de granulés sphériques de 3 à 4 mm de diamètre. Excepté le traitement de décharge couronne pour la préparation de certains échantillons, il est utilisé tel quel, sans attention particulière ;
- **L'acide polylactique**, fourni par Scopus S.A (Merignac, France) se présente sous la forme de granulés sphériques de 3 à 4 mm de diamètre. Il est utilisé sans aucun traitement particulier.

II. Le traitement Corona

Le principe du traitement Corona consiste à appliquer un champ électrique de haute tension au travers d'un matelas gazeux (généralement de l'air) situé entre deux électrodes distantes de quelques millimètres. La **figure 20** donne une représentation schématique de l'équipement mis au point au laboratoire.

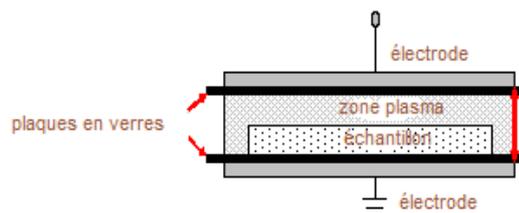


Figure 20 : Principe du traitement Corona

Le système comprend une cellule de traitement, un transformateur et un générateur de courant, une pompe à vide et une bouteille de gaz.

Partie expérimentale :

La cellule de traitement, représentée sur la **figure 21**, est constituée d'un flacon cylindrique en pyrex de 14 cm de diamètre fermé par des embouts à rodage plan sec avec, à ses extrémités, trois rodages coniques et des robinets permettant l'introduction ou l'évacuation du gaz de traitement.

A l'intérieur se trouvent les électrodes se composant de deux plaques d'inox de dimensions 100 x 80 mm écartées de 5 mm et recouvertes du côté intérieur par des plaques de verre de dimensions 130 x 110 mm et d'épaisseur 1,5 mm. Ces dernières jouent le rôle d'isolant et empêchent la formation d'arcs électriques. La plaque de verre inférieure est amovible ce qui permet une introduction aisée des échantillons à traiter au sein du réacteur.

Lors du traitement, nous avons travaillé en cellule ouverte, c'est-à-dire sans utilisation de pompe à vide ou de bouteille de gaz puisque la décharge électrique était générée à la pression atmosphérique.

Le générateur est relié au secteur (220 V, 50 Hz) et à un transformateur haute tension. Grâce à un alternostat, nous pouvons ajuster la tension de sortie et l'amplifier jusqu'à 17 kV au maximum. Les bornes du transformateur sont directement reliées aux électrodes. Le traitement par effet corona se fait uniquement à basse fréquence fixe et haute tension variable. Pour nos expériences, cette tension a été fixée à 15 kV.

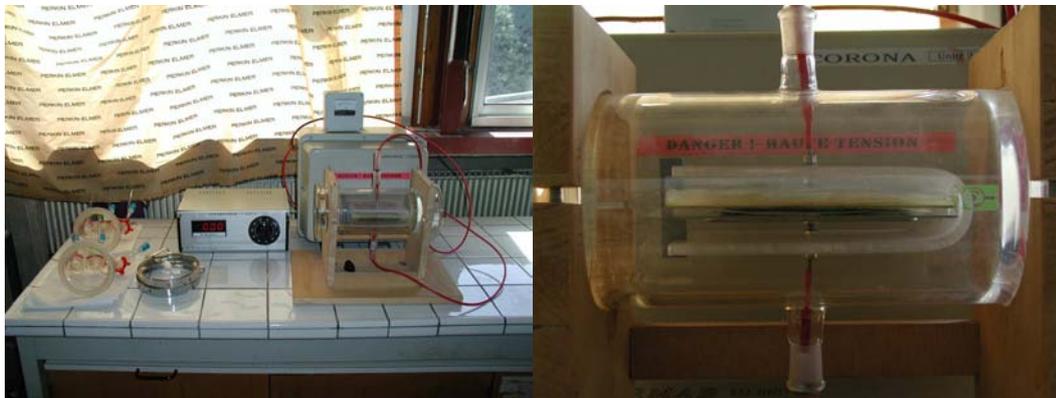


Figure 21 : Cellule du traitement Corona

III. Procédé de mise en forme des matériaux composites

III.1. Préparation des mélanges

Au cours de notre étude, les matériaux composites ont été fabriqués à partir de polypropylène ou acide poly lactique renforcés par des fibres de chanvre ou de miscanthus. Les mélanges à différentes proportions massiques (10 à 40 %) ont été soigneusement préparés par pesée et placés dans une étuve à 80°C pendant une heure.

Partie expérimentale :

III.2. Extrusion monovis

Les mélanges précédents vont alimenter une extrudeuse. Celle-ci comporte une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température par des systèmes de chauffe et de refroidissement (*figure 22*).

La principale fonction de l'extrudeuse est de convoier, de fondre et de mettre en pression, la matière introduite dans la trémie pour qu'elle puisse franchir la filière.

Les étapes de fabrication lors de l'extrusion sont décrites dans la *figure 22*. L'état du mélange polymère dans la machine permet de distinguer trois zones :

- (i) la zone d'alimentation, dans laquelle le mélange est entièrement solide et préchauffé,
- (ii) la zone d'homogénéisation, dans laquelle coexistent le polymère ramolli et le polymère déjà fondu,
- (iii) la zone de compression, dans laquelle la matière est totalement fondue et forcée vers la filière.

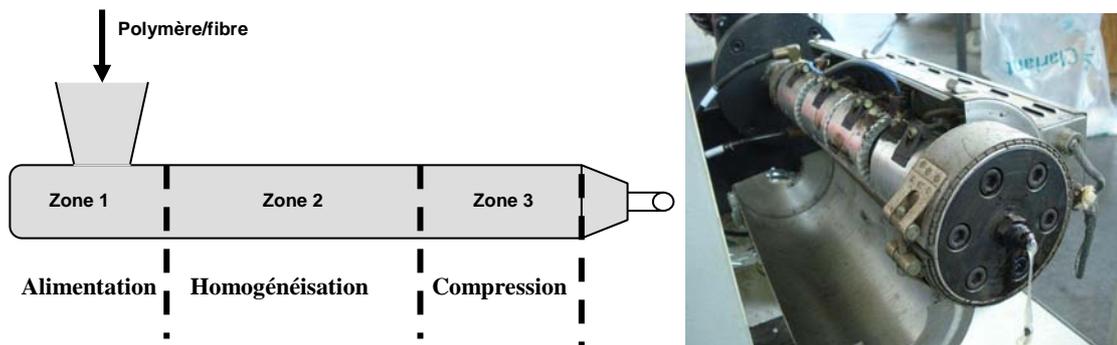


Figure 22: Principe du procédé d'extrusion

Les températures maximales ont été maintenues entre 175 et 220 °C selon la zone considérée (*Tableau 11*) et la vitesse de rotation de la vis est fixée à 63 tours / minute.

Tableau 11: Températures au sein de l'extrudeuse

	T min °C	T max °C
Zone 1	165	175
Zone 2	190	200
Zone 3	210	220

III.3. Moulage des composites

Partie expérimentale :

Pour mouler nos échantillons, nous utilisons une presse chauffante. Elle est constituée de deux plaques dont les températures sont asservies par un régulateur et ajustées comme suit :

- température plaque inférieure : 220 °C
- température plaque supérieure : 165 °C

Différents types de moules en laiton ont été utilisés au cours de cette étude (*figure 23*). Les deux premiers conduisent à des éprouvettes de forme parallélépipédique de dimensions 100x10x10 mm³ ou 100x10x4 mm³ (échantillons a et b sur le cliché ci-dessous) pour les tests de traction. Le troisième moule (échantillon c) conduit à des composites sous forme de plaques d'épaisseur 4 mm et de dimensions 100x100 mm². Ces plaques sont ensuite découpées selon la largeur, la hauteur ou en diagonale. Le quatrième moule conduit à des composites de géométrie cylindrique (échantillon d : diamètre 30 mm, hauteur 30 mm). Ces cylindres sont adaptés à la mesure des propriétés mécaniques en mode compression.

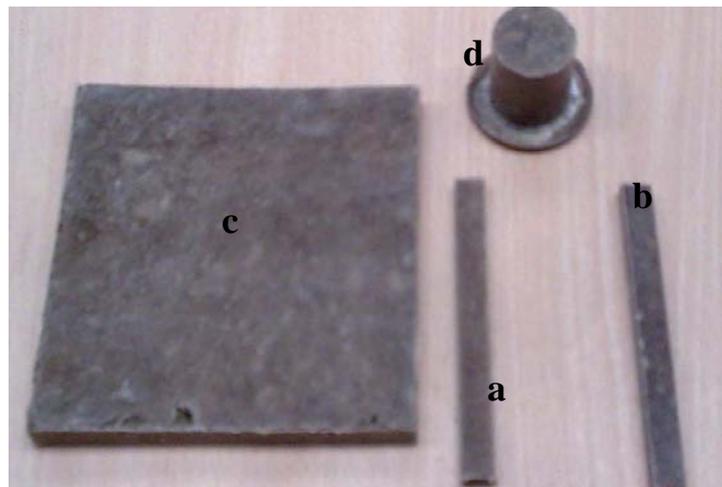


Figure 23 : Echantillons de composites préparés

Le moulage des composites s'effectue alors de la façon suivante : Une fois le moule rempli, il est placé sur la plaque inférieure de la presse chauffante et reçoit son couvercle. La plaque supérieure est ensuite descendue lentement jusqu'à fermeture et maintenue en pression pendant 30 secondes. Ensuite, le moule est retiré de la presse puis refroidi par trempage avant démontage et extraction de l'éprouvette de composite.

IV. Techniques de caractérisation physicochimique

IV.1. Le goniomètre : mesure de l'angle de contact

Partie expérimentale :

Afin d'étudier la mouillabilité des différents substrats fibreux, nous avons utilisé la méthode de la goutte sessile en mesurant les angles de contact au moyen d'un goniomètre KRÜSS DSA 10. Le principe consiste à déposer une goutte d'un solvant (6 μ l) sur la surface d'un échantillon sous forme de pastille (*figure 24*). Pour nos expériences, le glycérol a été sélectionné en raison de sa viscosité adéquate. Il n'est pas pratique de mener cette étude sur des fibres brutes. Les échantillons sont donc préalablement conditionnés sous forme de pastille (e=2 mm, D=10 mm) pour limiter l'absorption du solvant. Ces pastilles sont mises en forme à l'aide d'une pastilleuse utilisé au laboratoire pour la préparation des échantillons destinés à des analyses par infra rouge.

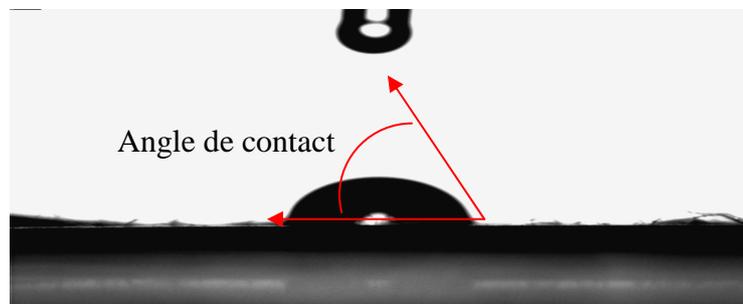


Figure 24 : Angle formé entre une goutte de glycérol et une pastille en lin

IV.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS est l'une des techniques de référence pour l'étude des surfaces car la profondeur d'analyse est de quelques nanomètres. Les spectres donnent une information sur la composition chimique de la surface des matériaux.

Nos analyses XPS, réalisées sur différents types de fibres lignocellulosiques, ont été effectuées à l'aide d'un appareil KRATOS AXIS ULTRA (Kratos Analytical, Royaume-Uni). La source équipant le dispositif est une source à rayons X à double anode aluminium/magnésium réglée en température et dont la tension appliquée est fixée à 15 kV pour un courant de 20 mA. Les surfaces des fibres brutes ou traitées ont été irradiées par des photoélectrons X (source Mg K α à 1253,6 eV, largeur mi-hauteur de 0,7 eV) sous vide à 10⁻⁹ mbar. Les spectres généraux présentent une résolution de 0,5 eV. Dans ce cas aussi, pour faciliter les mesures, les échantillons se présentent sous forme de pastille.

IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Partie expérimentale :

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type HITACHI S-4800 équipé d'une platine Peltier motorisée ($-5^{\circ}\text{C} + 55^{\circ}\text{C}$), une caméra infra rouge, un micro injecteur et un micromanipulateur. Avant analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images. Les caractéristiques techniques sont les suivantes : résolution de 1 nm à 15 kV ; faible énergie permettant d'avoir un faisceau quasi monochromatique ; échantillons jusqu'à 50 mm de diamètre.

IV.4. Tomographie X à haute résolution

La tomographie à rayons X est une technique non destructive qui permet d'obtenir des images 2D et 3D de l'intérieur d'un matériau selon le principe de la radiographie (**figure 25**). Ce type d'analyse nous éclaire sur l'état de dispersion des fibres et le volume des défauts (pores, vides, micro-cavités).

Un appareil NANOTOM PHOENIX à rayons X est utilisé pour établir la cartographie de nos matériaux composites. Cet outil est principalement composé de quatre parties: une source de rayons X, un système d'acquisition généralement constitué d'un détecteur de rayons X, un écran fluorescent CCD (Charge Coupled Device) et une plate-forme sur laquelle est disposé l'échantillon parallélépipédique d'environ 2cm^3 . La résolution de l'analyse est de $6\mu\text{m}$.

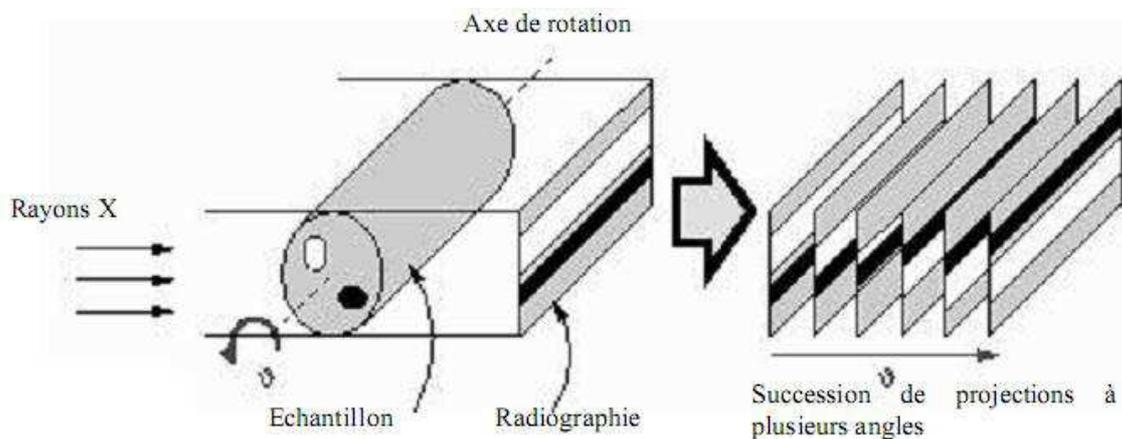


Figure 25: Tomographie à rayons X selon le principe de la radiographie

IV.5. Analyse mécanique

Pour nos tests, une machine de traction Instron équipée avec une cellule de 10 kN pour les essais de traction ou 80kN pour les essais de compression a été utilisée. La vitesse du

Partie expérimentale :

déplacement a été fixée à 5mm/min. Pour l'essai de traction, le déplacement est mesuré à l'aide d'un extensiomètre.

IV.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une thermobalance SETARAM SETSYS a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de nos échantillons (polymère seul, fibres seule, et matériaux composites). Les échantillons (m=60 mg), placés dans une nacelle, ont été soumis à un programme de température de 20 à 700°C (10°C/min) sous un flux d'azote (35ml/min). Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, 5 analyses ont été effectuées par échantillon. Une étape de combustion est nécessaire entre deux analyses pour éliminer les particules résiduelles dans le dispositif.

IV.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre un échantillon (E) et une référence (R), lors d'un chauffage ou d'un refroidissement en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme DSC.

Le bilan thermique s'écrit donc :

$$Q = m C_p \Delta T$$

Q : quantité de chaleur échangée en joule (J) ;

m : masse de l'échantillon en gramme (g) ;

ΔT : différence de température en Kelvin (K).

C_p : capacité calorifique (J/g.K)

Nos analyses ont été effectuées sur une DSC de type THERMAL ANALYSIS TA. Une quantité d'échantillon d'environ 12 mg a été pesée, puis placée dans une capsule en aluminium que l'on a introduite dans le four. Le cycle d'analyse complet comporte une première montée en température de 20 °C à 180 °C pour gommer l'histoire thermique du matériau, suivie d'une descente de 180 °C à 20 °C, avant une nouvelle montée jusqu'à 180 °C. Les balayages s'effectuent à 10°C/min sous un débit d'azote de 35ml/min.

IV.8. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Partie expérimentale :

L'analyse mécanique dynamique consiste à mesurer la réponse d'un matériau suite à une sollicitation dynamique en fonction de la fréquence et de la température. Elle donne des renseignements utiles sur les modules de conservation (E') et de perte (E'') ainsi que la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$.

- Le module de conservation E' représente la rigidité et la composante élastique du matériau. Il exprime la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique de la sollicitation et à la restituer intégralement sous forme de déformation élastique;
- Le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau. La viscosité traduit sa capacité à dissiper l'énergie mécanique (irréversiblement perdue sous forme de chaleur). Ce phénomène est associé à la friction des chaînes de molécules et à leur écoulement ;
- Le facteur de perte, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

Lors de nos travaux, nous avons utilisé le dispositif NETZSCH 242C. Les conditions de mesure sont :

- Vitesse de chauffe : 2 ° C/min
- Gamme de température : -50 à 150°C
- Gaz de balayage : Azote
- Fréquence : 1 Hz
- Mode : flexion 3 points.

IV.9. Diffraction à rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X sur nos échantillons ont été réalisées sur un diffractomètre θ/θ de marque PANALYTICAL MPD. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X au cuivre, monté verticalement en θ/θ et équipé d'un détecteur rapide X'Ceerator. Il s'agit d'un montage en réflexion où l'échantillon est déposé horizontalement sur un porte-échantillon plan réglable en hauteur.

La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions et elle est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ . La direction du faisceau monochromatique diffracté est donnée par la **loi de Bragg** :

$$2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda$$

Partie expérimentale :

où λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n , l'ordre de diffraction et d , la distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant, θ étant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et il est caractéristique de la distance inter planaire ou inter réticulaire d .

IV.10. Vieillessement des composites

Des échantillons de matériaux composites ont été soumis à un vieillissement accéléré de type extérieur. Le vieillissement a été conduit sur un appareillage de type QUV de la société Q-Panel muni d'un système d'aspersion en eau. La source d'éclairage du QUV consiste en des lampes de type UVA-340nm calibrées pour un éclairement énergétique de $0,68\text{W/m}^2$ à 340 nm. Une description du cycle de vieillissement est présentée dans le **tableau 12**. La durée d'un cycle complet est de 168 heures. Les échantillons ont séjourné 360 h dans l'enceinte climatique (15 jours).

Tableau 12 : Cycle de vieillissement humide

Étape	Fonction	Température	Durée	Remarques
1	Condensation	45°	24 h	
2	Sous cycle		48 fois	
	UV		2,5 h	UVA-340nm
	Aspersion		0,5 h	6 à 7 litres/mn, lampes UV éteintes
3	Aller étape 1			

Partie expérimentale :

Partie Expérimentale

Partie Expérimentale

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction

Dans la première partie de ce chapitre dédié à la présentation et discussion des résultats, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du traitement corona sur la surface des fibres. Différentes méthodes d'analyse ont été utilisées (mesure d'angles de contact, XPS, MEB).

Dans la deuxième partie, nous nous sommes focalisés sur la mise en forme de matériaux composites à base de ces renforts fibreux (bruts ou traités corona) par extrusion couplée à la thermo-compression et sur leur caractérisation microstructurale et thermomécanique. L'effet du traitement corona sur les propriétés interfaciales a été étudié sous l'angle des propriétés mécaniques et thermiques.

Dans une troisième partie, le vieillissement accéléré de ces matériaux dans des conditions définies a été également abordé.

Partie A : Analyse des propriétés physico-chimique des substrats fibreux

L'objectif ici est d'examiner les propriétés de surface des différents substrats fibreux cellulosiques et mettre l'accent sur l'apport du traitement corona en utilisant diverses différentes techniques de caractérisation chimique et microstructurale.

I. Mesure de l'angle de contact

Pour étudier l'effet du traitement corona et de la durée du traitement sur les propriétés physicochimiques des fibres de lin, chanvre et miscanthus, nous avons déterminé l'angle de contact selon la méthode de la goutte Sessile comme décrit dans chapitre "Matériels et méthodes"

I.1. Effet du traitement

La **figure 26** montre l'évolution de l'angle de contact du glycérol en fonction de la durée du traitement corona (15 kV) pour la fibre de lin (A), de chanvre (B) et de miscanthus (C) respectivement.

Comme on peut le voir, les valeurs d'angles de contact mesurées aussitôt après traitement diminuent significativement lorsque le temps de traitement augmente. Par exemple, après 30 minutes de traitement, ces valeurs passent de 104° à 64°, de 118° à 74° et de 122° à 82° pour la fibre de lin, de chanvre et de miscanthus respectivement. Si la tension superficielle est affectée, c'est que les groupements de surface ont été modifiés au cours du traitement. Cette diminution de l'angle de contact traduit une mouillabilité accrue au solvant utilisé. Cette augmentation de la mouillabilité, et par conséquent de la polarité de la surface peut être attribuée à la présence de nouveaux groupements chimiques probablement formés à la suite d'une oxydation de la surface.

Suite à ces résultats, nous avons envisagé de mettre en œuvre une technique permettant d'accéder aux composantes de l'énergie de surface à savoir la chromatographie gazeuse à phase inverse. La nature de nos supports ne nous a pas permis d'obtenir des résultats reproductibles et concluants quant aux variations des deux composantes (dispersive et polaire). En effet, l'analyse chromatographique nécessite de dégazer la colonne préparée à partir des substrats étudiées et le traitement thermique tend à gommer l'effet du traitement corona (100°C, 12h).

Partie expérimentale :

Quoi qu'il en soit, ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature¹³⁷. *Sakata et al*¹³⁸, qui ont utilisés des échantillons en bois fonctionnalisés par traitement corona, ont confirmées que le traitement corona sous air génère l'oxydation de surface.

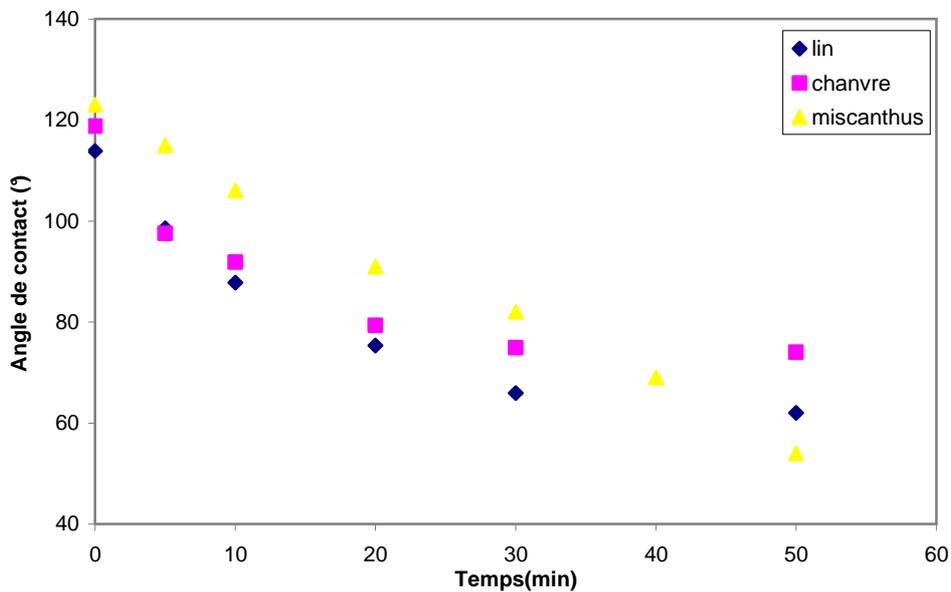


Figure 26: Evolution de l'angle de contact pour différentes fibres en fonction du temps de traitement

1.2. Pérennité du traitement

Dans le but d'examiner si les propriétés obtenues après traitement perdurent, nous avons laissé reposer un échantillon ayant subi un traitement et mesuré régulièrement l'angle de contact (*figure 27*). Il apparaît que la surface retrouve ses caractéristiques initiales après environ 6 jours pour les différentes fibres.

¹³⁷ Carneiro. N, Souto. A.P, Silva. E, Marimba. A, Tena. B, Ferreira. H, **Dyeability of corona treated fabrics**, Color. Technol. (2001), 117, p.298-302.

¹³⁸ Sakata. I, Morita. M, Tsuruta. N, Morita. K, **Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding**, Journal of Applied Polymer Science, (1993), 49, p. 1251-1258.

Partie expérimentale :

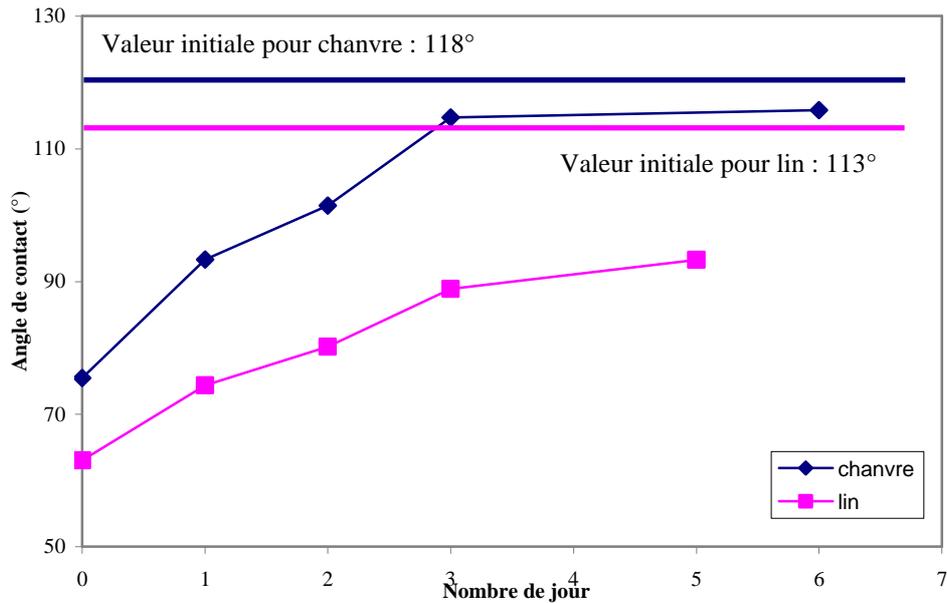


Figure 27 : Influence du vieillissement du traitement sur les angles de contact mesurés sur du lin et du chanvre traités sous 15 kV pendant 30 minutes

Comme indiqué précédemment, le traitement corona a pour effet une modification chimique de la surface. Il est probable, et nous le confirmerons par la suite que ce traitement entraîne une oxydation et la formation de groupements hydroxyles et carboxyles. Ces groupements sont stables chimiquement et on ne peut expliquer les résultats par leur disparition à long terme. Toutefois, si l'énergie de surface retrouve sa valeur initiale après 6 jours de repos, c'est que ces groupements ont disparu à la surface de la fibre. On peut supposer que celle-ci s'est réorganisée et que les groupes polaires se sont retrouvées progressivement enterrés dans le volume de la fibre ce qui est en accord avec les conclusions de *Garbassi et al*¹³⁹. Ce résultat met en évidence la nécessité d'utiliser les fibres traitées assez rapidement à l'issue du traitement si l'on souhaite profiter de l'oxydation de surface.

II. Analyse par spectroscopie de photos électrons X

II.1. Fibres de chanvre

La *figure 28* présente le spectre XPS complet de fibres de chanvre brutes et traitées. Un examen rapide montre essentiellement deux pics l'un à 284,6 eV et l'autre à 532,6 eV attribués respectivement aux signaux du carbone C_{1s} et de l'oxygène O_{1s}. On note également

¹³⁹ Garbassi. F., Morra. M., Barino. L. **Dynamics of macromolecules: A challenge for surface analysis.** Surface and Interface Analysis. (1989), 14, p. 585-589.

Partie expérimentale :

la présence d'autres composés comme Ca, N et K mais à faibles proportions. Compte-tenu de la nature végétale du substrat, il semble naturel de penser que ces éléments proviennent de la plante dont sont issues ces fibres.

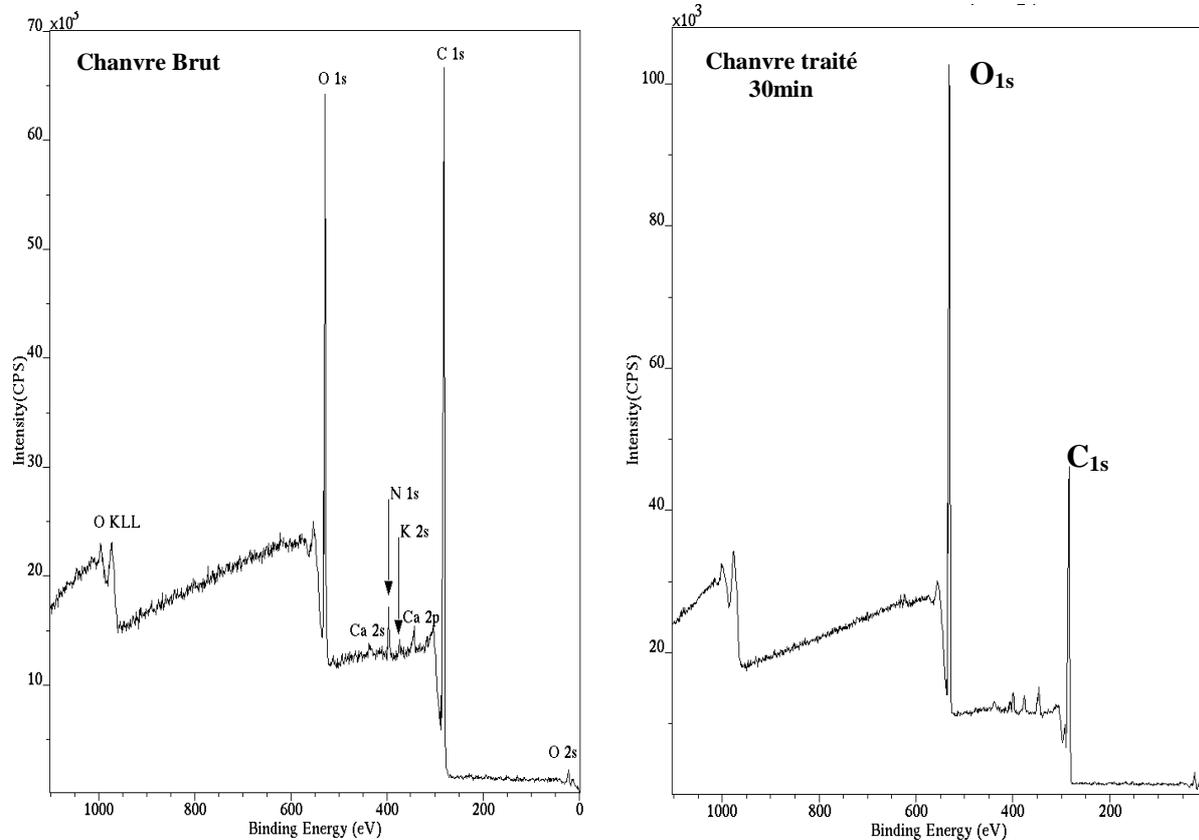


Figure 28 : Spectre XPS complet de fibre de chanvre (a) brut, (b) traité à 30min

Le fait marquant de ces analyses est que les proportions en carbone diminuent nettement tandis que celles en oxygène augmentent après traitement de la surface de la fibre (*cf. tableau 13*). Ces variations mettent en évidence une oxydation de la surface.

Afin de connaître plus en détails les résultats de cette oxydation, une analyse plus fine des pics du carbone et de l'oxygène a été entreprise. À haute résolution, le spectre du C_{1s} est composé de quatre pics principaux : C-C ou C-H à 284.5 eV, C-OH à 286.2 eV, O-C-O ou C=O à 287,69 eV, O-C=O à 289 eV alors que le spectre O_{1s} est composé de trois pics : O=C à 531.5 eV, O-H à 532.5 eV et H_2O à 533 eV.

La *figure 29* montre la déconvolution des pics de l'oxygène et des pics de carbone avant et après traitement. Dans la plupart des conditions du traitement, il y a augmentation des aires des pics du carbone C=O ou O-C-O, C-OH, O-C=O, alors que l'aire des pics O-H, C-C et C-H diminuent.

Partie expérimentale :

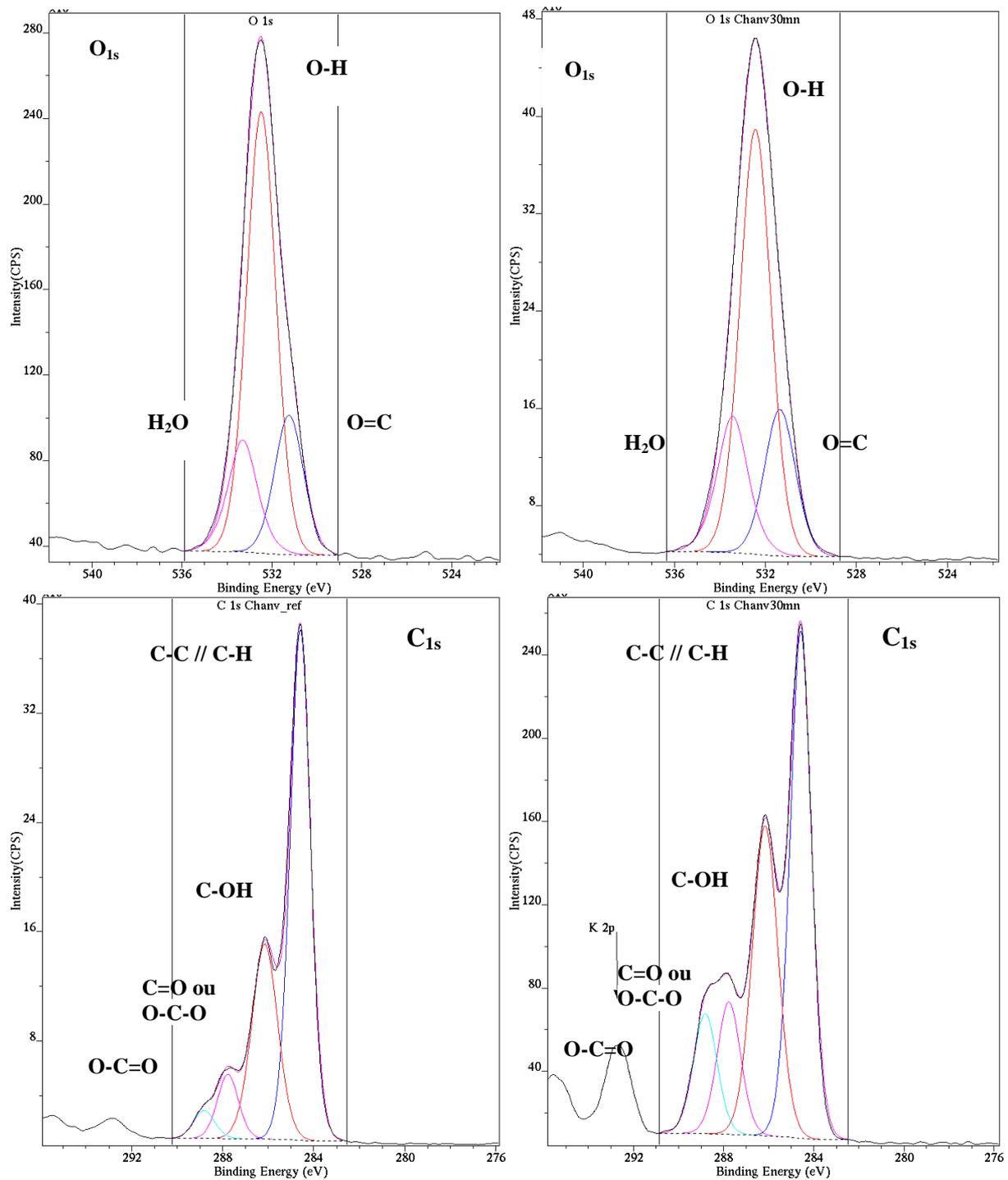


Figure 29 : Déconvolution des pic O_{1s} et C_{1s} pour les fibres de (a) chanvre brut (b) chanvre traité pendant 30min

Dans le **tableau 13**, nous avons reporté la contribution de chacune de ces liaisons dans le signal total du carbone C_{1s} et de l'oxygène O_{1s} (en %). On y trouve également le ratio O/C obtenu durant ces analyses. On observe que le traitement conduit à un changement significatif du rapport O/C (on passe de 0,23 à 0,51). En outre, après 30 min de traitement corona, le pourcentage de liaisons C-C ou C-H passe de 59,89% à 43,79%. Les carbones investis dans

Partie expérimentale :

les liaisons O-C-C ou C=O ont presque doublé (passage de 7,7 à ~12,58%) tandis que ceux appartenant aux groupements O-C=O ont plus que triplé. En contrepartie, la proportion de carbones impliqués dans les liaisons C-OH ont légèrement augmenté (29,09 à ~32,22%).

Ces résultats apportent la preuve que le traitement corona sous air produit des groupes fonctionnels oxygénés à la surface des fibres. Cette oxydation est attribuée à la formation de groupes hydroxyles sur les carbones investis initialement dans les liaisons C-C ou C-H et d'acides carboxyliques qui probablement résultent d'une oxydation plus poussée. Ces constatations ont été aussi confirmées par les travaux de *Ward et Jung*¹⁴⁰. On retrouve dans la littérature d'autres exemples mettant en évidence cette oxydation de surface notamment sur des fibres de jute⁹⁰ ou de laine¹³⁷. A titre d'exemple, *Gassan et al*⁹⁰ ont affirmé que le traitement sous décharge corona des fibres de jute augmente leurs polarités par un mécanisme d'oxydation de surface. Ils considèrent aussi que la composante non dispersive de l'énergie de surface reste constante et que la polarité est accrue suite à l'augmentation des groupes hydroxyles et carboxyles à la surface des fibres.

Tableau 13: Contribution des différentes liaisons dans les spectres d'oxygène et de carbone avant et après traitement corona

Fibres de chanvre	brutes	Traitées 15min	Traitées 30min	Traitées 45min
% O	18.14	32.23	31.31	31.89
O=C	19.95	20.30	20.51	22.90
O-H	63.35	62.18	59.50	57.63
H₂O	16.70	17.52	19.91	19.47
% C	78.04	61.12	63.22	62.37
C-C or C-H	59.89	38.31	43.79	44.11
C-OH	29.09	36.45	32.22	31.74
C=O	7.70	14.90	12.58	12.03
O-C=O	3.35	10.26	11.41	12.12
O/C	0.23	0.53	0.50	0.51

II.2. Fibres de Miscanthus

Les spectres XPS obtenu pour les fibres de miscanthus sont similaires aux précédents avec deux pics principaux caractéristiques de l'oxygène et du carbone.

¹⁴⁰ Ward. T. L., Jung. H.Z. **Characterization and Use of Radio Frequency Plasma Activated Natural Polymer**. Journal of Applied Polymer, (1979), 23, p.1987-2003.

Partie expérimentale :

La **figure 30** présente la variation des pics de l'oxygène et du carbone en fonction de la durée du traitement corona. Nous notons, comme pour la fibre de chanvre, une augmentation de la proportion d'oxygène alors que celle de carbone diminue (le ratio O/C passe de 0,69 à 0,83 après 30 minutes de traitement).

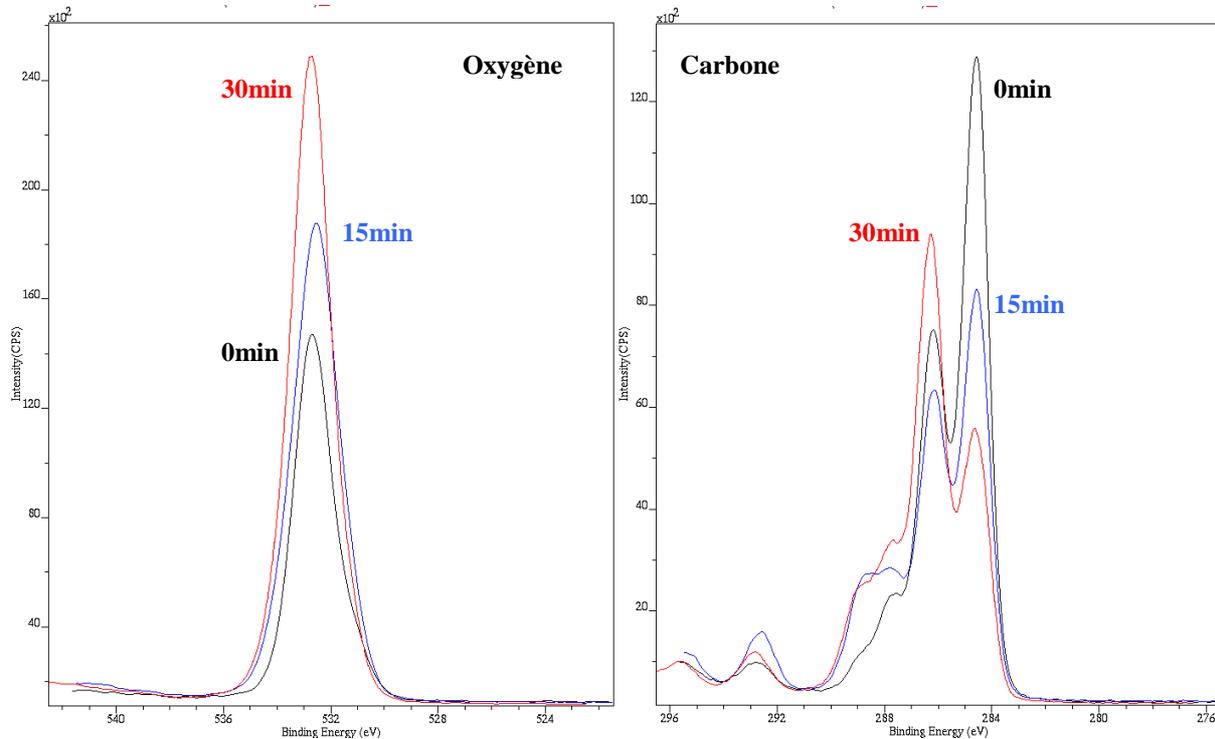


Figure 30: Variation des proportions d'oxygène et de carbone en fonction du temps de traitement

Le **tableau 14** regroupe les proportions des différentes liaisons comportant l'oxygène et le carbone et leur évolution en fonction de la durée du traitement. Les résultats sont assez semblables à ceux obtenus pour les fibres de chanvre avec une variation moindre dans le ratio O/C. On remarque également et c'était le cas précédemment qu'au-delà de 15 minutes de traitement, le rapport O/C ne semble plus varier mais on observe des variations significatives dans les différentes contributions. Les réactions qui se produisent sont probablement très complexes mais il a été montré que le traitement corona ou plasma, quand il est pratiqué dans des conditions drastiques (forte tension, durée d'exposition importante) peut conduire à l'ablation en surface de molécules de faibles masses moléculaires⁸⁴. Ces phénomènes pourraient expliquer les variations que l'on observe.

Partie expérimentale :

Tableau 14 : Proportions des différentes liaisons dans les spectres d'oxygène et de carbone avant et après traitement

Fibres de miscanthus	Brutes	Traitées 15min	Traitées 30min	Traitées 45min
% O	40.10	43.80	44.90	43.62
O=C	15.40	18.34	18.77	17.78
O-H	76.50	71.10	70.83	73.75
H ₂ O	7.05	9.55	10.39	8.47
%C	58,00	54.12	53.94	55.47
C-C or C-H	52.20	28.05	23.85	23.97
C-OH	37.20	48.46	50.03	49.48
C=O	7.70	17.66	19.09	18.57
O-C=O	2.80	5.83	6.53	7.07
O/C	0.69	0.81	0.83	0.79

II.3. Fibres de Lin

La fibre de lin soumise à une modification de surface par corona a également été analysée. Le **tableau 15** donne les proportions des différentes liaisons dans les spectres à base d'oxygène et de carbone à partir de la décomposition des pics et leur évolution en fonction de la durée du traitement. Une augmentation du ratio O/C est constatée lorsque l'échantillon est traité. Les résultats obtenus sont similaires à ceux des fibres de chanvre. Nous constatons qu'une oxydation de la surface (le ratio O/C passe de 0,39 à 0,69) à lieu après traitement. Quelque que soit la durée du traitement, il y a augmentation des aires des pics C=O, C-OH, OC=O, alors que l'aire des pics O-H, C-C et C-H diminue.

Tableau 15 : Proportions des différentes liaisons dans les spectres comportant de l'oxygène et du carbone avant et après traitement corona

Fibres de lin	bruts	Traitées 15min	Traitées 30min	Traitées 45min
% O	27.25	40.58	37.64	40.12
O=C	7.47	13.14	8.77	12.78
O-H	81.82	73.30	72.83	69.75
H ₂ O	10.71	13.55	18.39	17.47
%C	70.51	58.12	60.94	57.97
C-C or C-H	43.60	21.05	23.85	24.78
C-OH	45.05	49.46	48.03	48.58
C=O	9.49	22.66	19.59	17.57
O-C=O	1.87	6.83	8.53	9.07
O/C	0.39	0.70	0.62	0.69

Partie expérimentale :

Ces constatations valables pour les 3 fibres choisies ici, montrent que des liaisons C-C ou C-H se sont rompues au profit de la formation de C=O de façon générale.

Si l'on se contente d'examiner les évolutions relatives au carbone, l'échantillon le plus riche en cet élément est le chanvre, viennent ensuite le lin puis le miscanthus. Au bout de 15 minutes de traitement, l'écart sur le % de carbone se resserre et il est difficile d'avancer ici une interprétation mais on peut tout de même relever que plus la fibre est carbonée, plus ce carbone est affectée par le traitement. Ainsi le % de carbone dans le chanvre diminue de 22% contre 18% pour le lin et 7% pour le miscanthus.

Pour conclure et en termes de modification de surface des fibres, l'apport du traitement corona est quasi-identique pour l'ensemble des échantillons. A ce stade, nous confirmons que le traitement conduit à une augmentation de la polarité et de l'oxydation de la surface. Toutefois, les proportions des groupes fonctionnels et le rapport O/C dépend fortement de la composition chimique des substrats. En se reportant aux travaux de *Belgacem et al*⁸⁸, les variations des différentes contributions peuvent être expliquées par la formation de groupes fonctionnels comme des esters, des carboxyles et des carbonyles par réaction des atomes de carbone présents sur la surface de la cellulose avec les espèces générées par le traitement dans l'air. Le traitement corona est un traitement de surface qui conduit à la rupture des liaisons C-C et C-H et l'oxydation partielle de la cellulose.

III. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage illustrent d'une façon générale la morphologie de la surface de nos fibres avant et après traitement.

III.1. Fibres de chanvre

Comme le montre la *figure 31*, la surface apparaît propre et lisse à l'état brut mais après traitement, la rugosité de surface augmente en fonction de la durée du traitement avec une tendance à créer des trous.

Partie expérimentale :

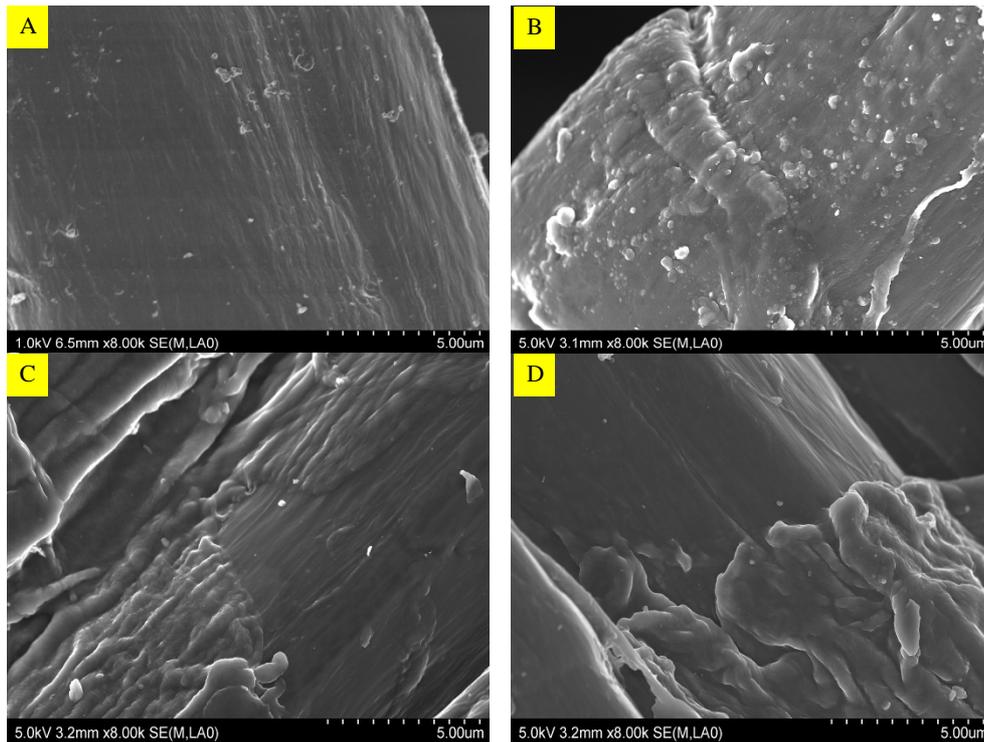
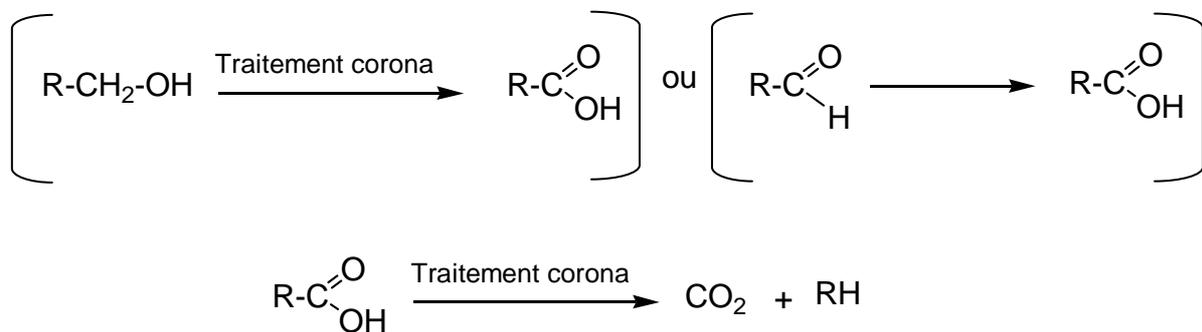


Figure 31: Effet du traitement sur la morphologie de la surface des fibres de chanvre (a) brutes et traitées (b) 15min, (c) 30min, (d) 40min

Ces trous ne peuvent se former que si de la matière a été dégradée et s'est détaché de la surface. D'après les résultats des analyses XPS, lorsque les fibres sont traitées corona, la cellulose et les différents constituants sont oxydés. Cette oxydation conduit à la formation d'acides carboxyliques en surface.

Sur ce type d'espèces, on peut imaginer que la poursuite du traitement conduit à une décarboxylation, avec une possibilité de réitération comme suit :



Ce retrait de matière entraîne la formation de cavités et un effet gravure sur la fibre. Par ailleurs, le fait que ces ablations soient relativement localisées pourrait mettre en évidence

Partie expérimentale :

l'existence sur la surface de la fibre de sites préférentiels : défauts de cristallinité, composition chimique altérée par la présence d'impuretés (Ca, K,...).

Quoi qu'il en soit, ces interprétations sont en bon accord avec les travaux de *Zheng et al*¹⁴¹ et *Wang et al*¹⁴². Dans une autre étude, *Sun et al*¹⁴³ ont constaté le même effet sur la surface d'un tissu traité par plasma sous oxygène et ont avancé des interprétations voisines de nos conclusions.

Dans notre mécanisme, la formation du RH ne veut évidemment pas signifier que la surface est réduite puisque nous avons observé que l'oxydation demeurerait quasi inchangée lorsque l'on poursuit le traitement au-delà de 15 minutes.

III.2. Autres fibres :

Pour les fibres de lin et de miscanthus, les mêmes effets que ceux observés sur les fibres de chanvre ont été constatés comme le montrent les *figures 32 et 33*.

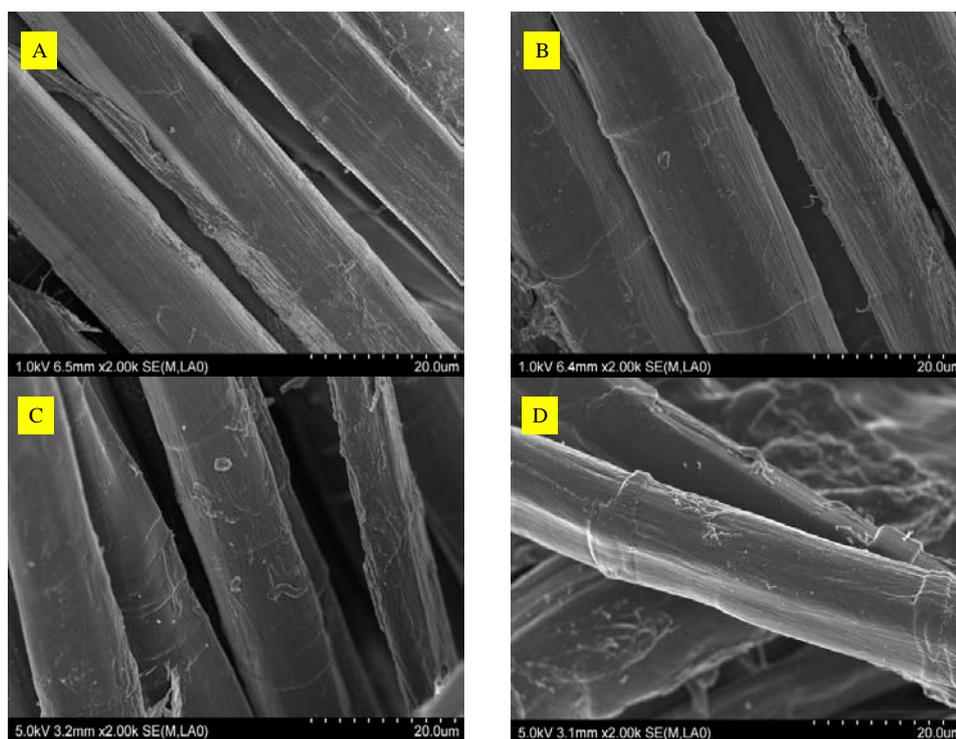


Figure 32 : Effet du traitement sur la morphologie de surface des fibres de lin (a) brutes et traitées (b) 15min, (c) 30min, (d) 40min

¹⁴¹ Zheng. Z, Tang. S.M, Zhou. G, **A Study of the influence of controlled corona treatment on UHMWPE fibers in reinforced vinylester composites.** Polymer. International. (2003), 52, p.1833-1838.

¹⁴² Wang. C. X, Qiu. P. **Two sided modification of wool fabrics by atmospheric pressure plasma jet: Influence of processing parameters on plasma penetration.** Surface and Coatings Technology. (2007), 201, p.6273-6277.

¹⁴³ Sun. D, Stylios. G. K., **Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment.** Journal of Materials Processing Technology, (2006), 173, p.172.

Partie expérimentale :

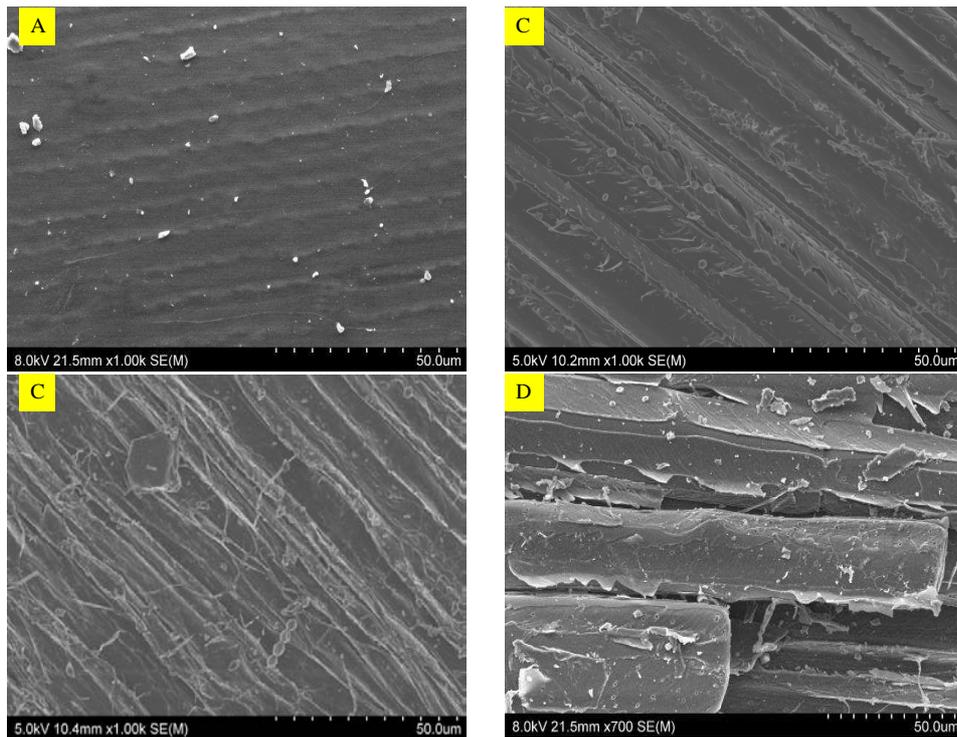


Figure 33: Effet du traitement sur la morphologie de surface des fibres de miscanthus (a) brutes et traitées (b) 15min, (c) 30min, (d) 40min

Pour des fibres courtes et très fines, comme dans notre cas (chanvre, lin), on remarque que l'effet du traitement corona est quasi identique. L'effet gravure est bien visible et remarquable sur la surface des fibres. Cet effet n'apparaît pas homogène mais plutôt localisé à la surface des fibres (effet électrostatique). S'agissant de la fibre de miscanthus (fibre épaisse), elle semble montrer une particularité : elle présente à sa surface une juxtaposition de faisceau de fibre striées qui se soulèvent progressivement en fonction de la durée du traitement et finissent par éclater après une longue exposition.

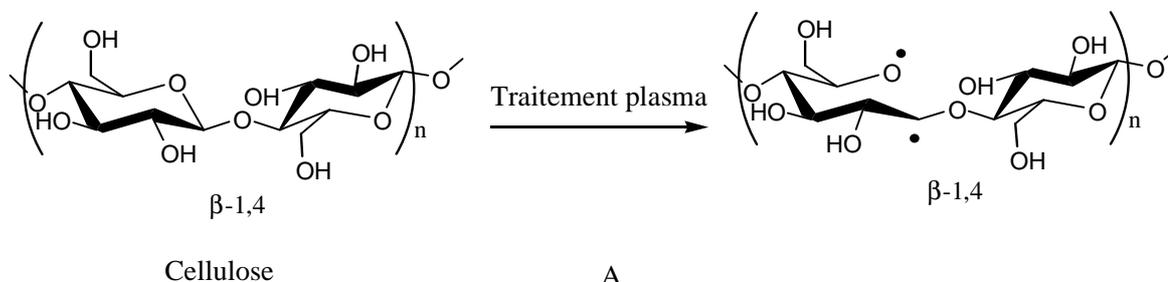
IV. Conclusion partielle

L'étude de l'impact du traitement corona sur les propriétés physicochimiques des différents substrats fibreux met en évidence deux effets principaux:

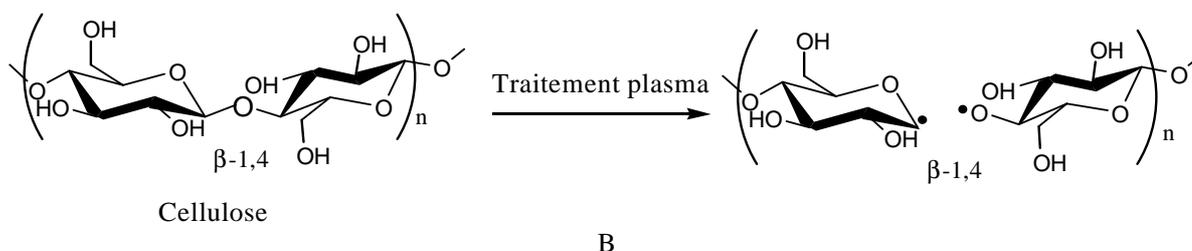
- (i) Chimique : augmentation de la polarité essentiellement due à l'oxydation de la surface (tendance confirmée par XPS) qui provient d'une augmentation de la teneur en oxygène et une diminution de la teneur en carbone. Il s'avère que le traitement corona favorise la création de groupes carboxyles et hydroxyles à la surface des fibres ce qui justifie l'augmentation du ratio O/C.

Par ailleurs, même si nous n'avons pas mené au cours de notre travail des expériences complémentaires, on peut affirmer que le traitement corona conduit à un autre effet du point de vue physique. La thèse de Mme BENHADI Siham, menée dans notre laboratoire a mis en évidence que notre dispositif générait aussi des radicaux libres sur la surface du coton. En se référant aux travaux de *Ward et al*¹⁴⁰, on peut supposer que les effets du traitement corona sont presque les mêmes que ceux observés après traitement plasma sous oxygène. En effet, les auteurs rapportent que la formation des sites réactifs à la surface de la fibre cellulosique est due principalement à :

- 1) une rupture de la liaison entre l'atome de carbone C₁ et l'atome d'oxygène du glucose,

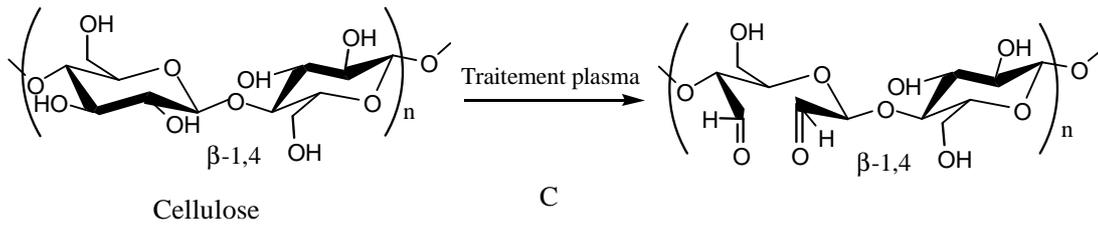


- 2) une rupture de la liaison entre l'atome de carbone C₁ et l'atome d'oxygène de la liaison glucosidique,



Partie expérimentale :

3) une coupure de la liaison entre le C₂ et C₃ du glucose provoque une oxydation et la formation de dialdéhyde, qui se manifeste sous la forme d'un triplet,



(ii) Physique : En plus, le choc de la surface par les électrons favorise l'augmentation de la rugosité et l'effet gravure (généralisé par un phénomène d'ablation en surface). Il est probable que l'utilisation des conditions extrêmes du traitement (haute tension, durée prolongée) accentue cet effet.

Partie B : Evaluation des propriétés mécaniques des composites

La caractérisation des matériaux composites constitue la deuxième partie de ce chapitre. Quatre familles de composites ont été préparées sur la base d'un jeu de deux fibres (chanvre, miscanthus) et un jeu de deux matrices (PP, PLA).

Dans un premier temps, nous avons vérifié la validité du procédé de mise en forme de nos matériaux à partir du système chanvre/PP.

Dans un second temps, les grandeurs mécaniques caractéristiques de l'ensemble des matériaux ont été évaluées avec une attention toute particulière sur l'apport du traitement corona et sur l'influence du taux de renforts dans les composites.

A l'issue de l'étude complète des quatre familles, nous dresserons un bilan des résultats importants en nous focalisant sur l'impact du facteur de forme des fibres et de la nature chimique de la matrice.

De façon générale, et dans un souci d'alléger le texte, nous utilisons les notations suivantes :

NTF/M : fibres non traitées/matrice

TF/M : fibres traitées/matrice

NTF/TM : fibres non traitées/ matrice traitée

Avec F= C pour chanvre, M pour miscanthus ;

M= PP pour polypropylène et PLA pour l'acide polylactique.

I. Composites à base de fibres de chanvre-polypropylène PP

I.1. Validation du procédé de mise en forme

Pour étudier la dispersion des fibres et juger si le procédé de mise en œuvre des composites conduit à des matériaux homogènes, nous avons effectué deux types d'analyses :

- (i) Observations microscopiques des matériaux à l'aide d'un tomographe à rayons X qui nous renseigne sur l'état de dispersion du renfort ;
- (ii) Test de traction sur des éprouvettes découpées selon deux directions (0, 90°) dans un matériau massif. Ce test, ne nécessitant pas de traitement spécifique des constituants, a été réalisé à partir de composites NTC/PP.

Partie expérimentale :

I.1.1. Analyse par Tomographie à rayons X

Cette technique simple d'utilisation et non destructive permet d'établir une cartographie de n'importe quel échantillon par le principe de la radiographie. Elle nous a données des renseignements sur l'orientation des fibres et l'état de dispersion du renfort au sein de la matrice.

La **figure 34** présente les clichés bi-dimensionnels des matériaux composites à base de 10 ou 20% de renforts massiques traités ou non par corona.

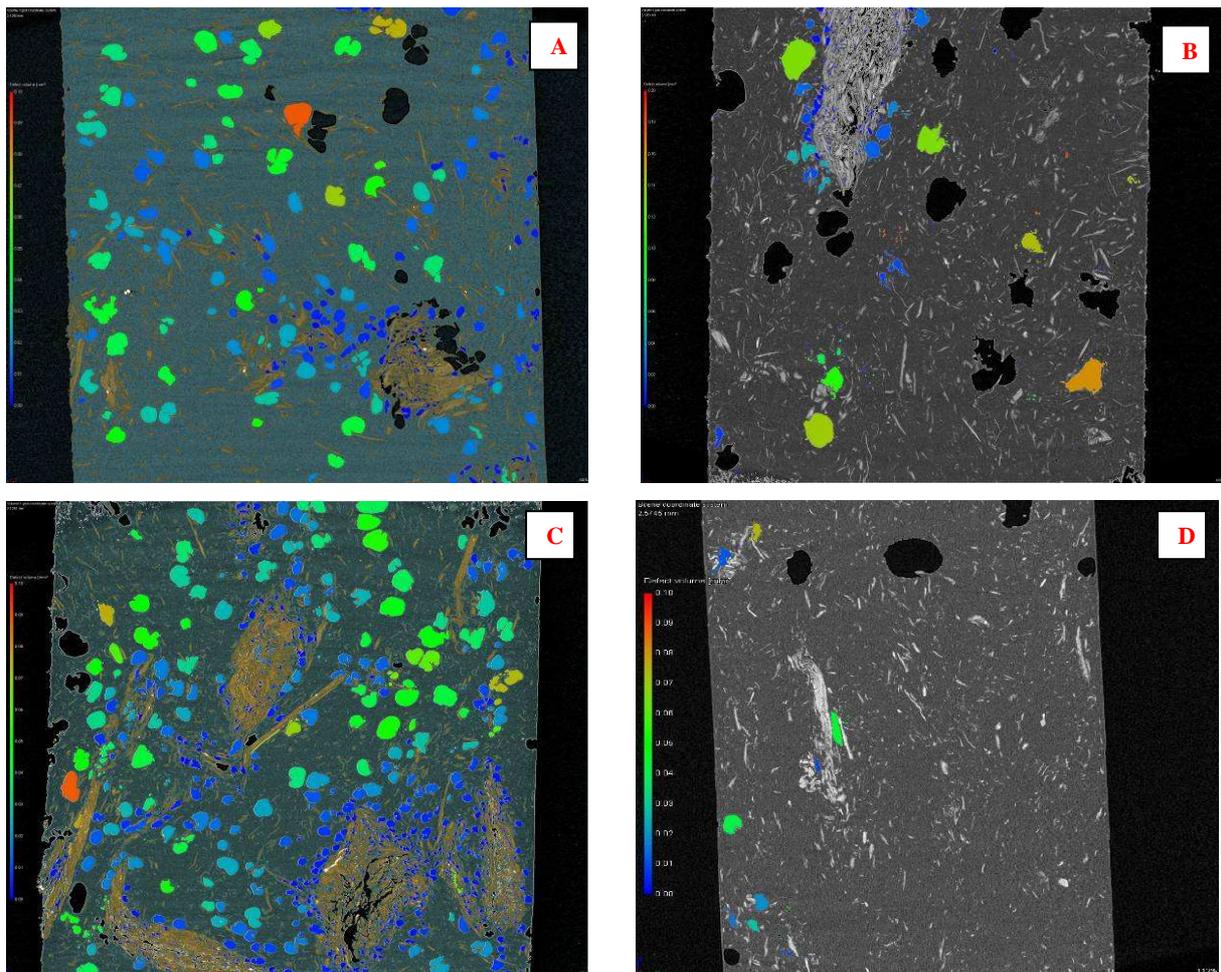


Figure 34 : Tomographie de composite : (a) 10% NTC/PP, (b) 20% NTC/PP, (c) 10% TC/PP, (d) 20% TC/PP.

Quel que soit le taux de renfort, les fibres semblent se répartir au hasard et de façon relativement homogène. Pour des fractions massiques élevées de l'ordre de 30 et 40% (clichés non présentés ici), les fibres ont tendance à former des agrégats. Sur les clichés présentés ici, malgré cette bonne répartition, on constate la présence de pores de forme sphérique et de différentes tailles au sein de la matrice et au voisinage de l'interface fibre/polymère. Ces pores sont d'autant plus apparents que la teneur en fibres est élevée et proviennent probablement de :

Partie expérimentale :

- (i) la faible affinité entre la matrice et les fibres,
- (ii) le procédé de mise en œuvre des matériaux,

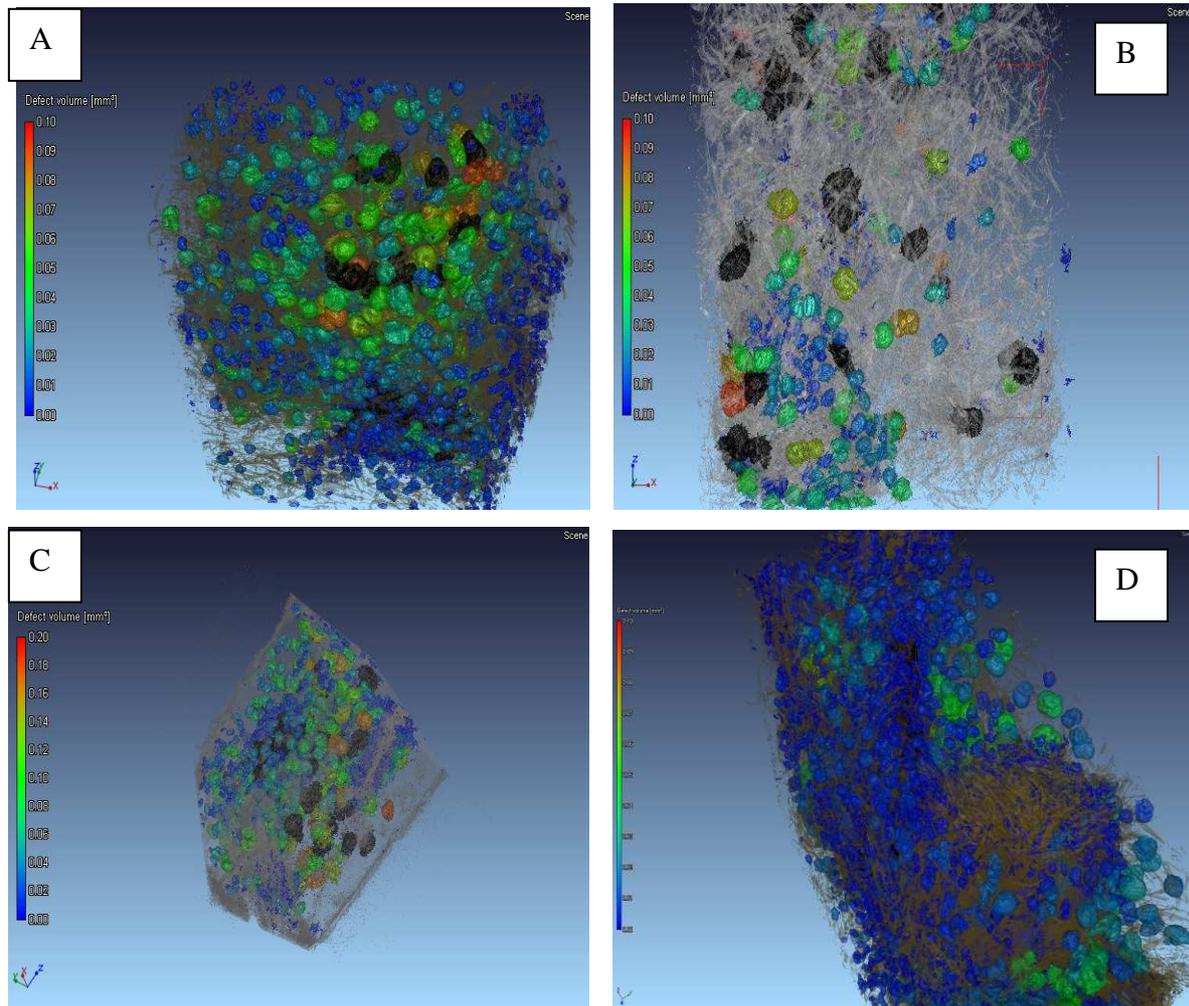


Figure 35: Photos 3D de composites : (a) 10% NTC/PP, (b) 20% NTC/PP, (c) 10% TC/PP, (d) 20% TC/PP.

En considérant les photos 3-D des composites précédents (*figure 35*), on distingue deux populations de pores : pores de petite taille et cavités étendues. Les petits pores semblent principalement localisés à l'interface entre la matrice et le renfort. La densité de ces pores semble diminuée si les renforts sont traités, ce qui tendrait à montrer que le traitement contribue à améliorer la compatibilité interfaciale. Les cavités étendues, sont quant à elle situées dans la matrice et les bords de l'éprouvette, probablement à cause d'un phénomène de cisaillement au cours du processus de fabrication.

Ces expériences nous ont permis d'approcher le taux de porosité. Il passe de 9 à 12% lorsque la teneur en fibres brutes passe de 10 à 40% respectivement. Ce résultat semble être logique compte tenu de la formation d'agrégats. Le traitement corona diminue sensiblement la porosité puisque dans ce cas elle passe de 2 à 5 % pour les mêmes teneurs. C'est la traduction

Partie expérimentale :

d'une diminution de la concentration des bulles d'air et de leur taille. Tout porte à croire que le traitement des fibres améliore l'adhésion des composites.

I.1.2. Test de traction

La **figure 36** présente les résultats obtenus en traction pour un échantillon découpé selon deux directions différentes. Cette façon de procéder est classique pour vérifier l'homogénéité et l'isotropie des composites¹⁴⁵.

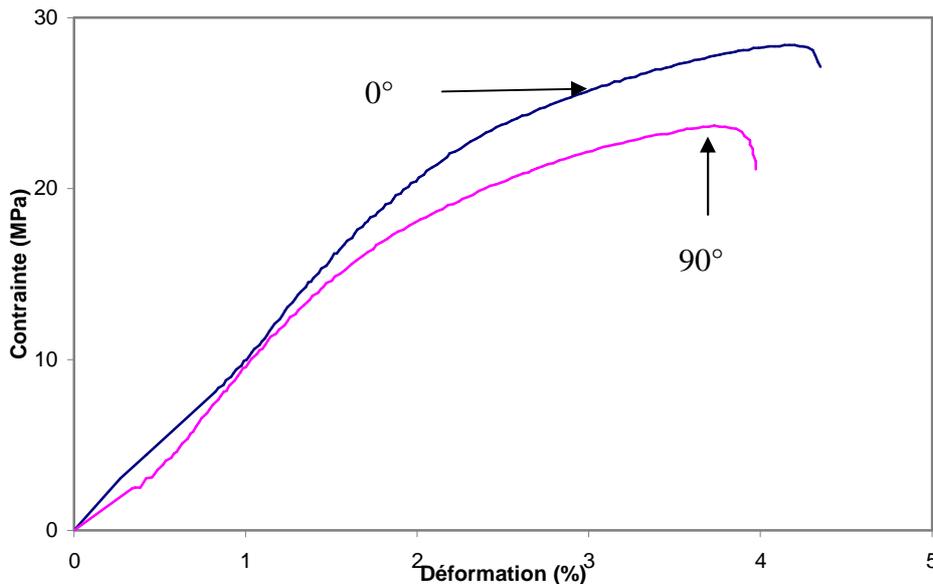


Figure 36: Courbe de traction pour des composites 20% NTC/PP (0° et 90°)

Comme on peut le constater, pour les deux directions de prélèvement d'éprouvette, les résultats obtenus sont très semblables. Dans les deux cas, on retrouve l'allure générale d'une courbe contrainte/déformation avec une croissance linéaire (correspondant au domaine de déformation élastique) suivie d'une zone de déformation plastique qui s'étend jusqu'à la rupture du matériau. On observe cependant une contrainte à la rupture légèrement différente d'un matériau à l'autre. Les pentes dans le domaine élastique sont équivalentes et par conséquent les modules d'Young sont égaux.

Que ce soit par tomographie ou par un test de traction, les résultats obtenus en termes de porosité et de module d'élasticité montrent que le procédé de préparation des matériaux étudiés peut être validé car il conduit à des composites homogènes pour lesquels les fibres sont correctement dispersées au sein de la matrice.

¹⁴⁵ Reiter. A, Stanzl-Tschegg. S, **Compressive behaviour of softwood under uniaxial loading at different orientations of the grain.** Mechanics of Materials. (2001), 33, 705-715.

Partie expérimentale :

I.2. Propriétés mécaniques des composites chanvre/PP

La **figure 37** montre le comportement en traction de deux éprouvettes: l'une constituée de polypropylène pur, l'autre d'un composite à 20% de fibres de chanvre.

Ces tests mettent en évidence que l'addition de 20% de fibres augmente très sensiblement la contrainte à la rupture et diminue la déformation à la rupture (près de 50% de réduction): la zone de plasticité du matériau est donc particulièrement restreinte. Par conséquent, la rigidité des matériaux augmente suite à la réduction du volume libre au sein de la matrice seule. **Belgacem et al**⁵⁰ ont observé le même comportement pour des systèmes fibres de cellulose/PP et ont attribué l'amélioration des propriétés mécaniques à une augmentation des interactions de nature dispersive.

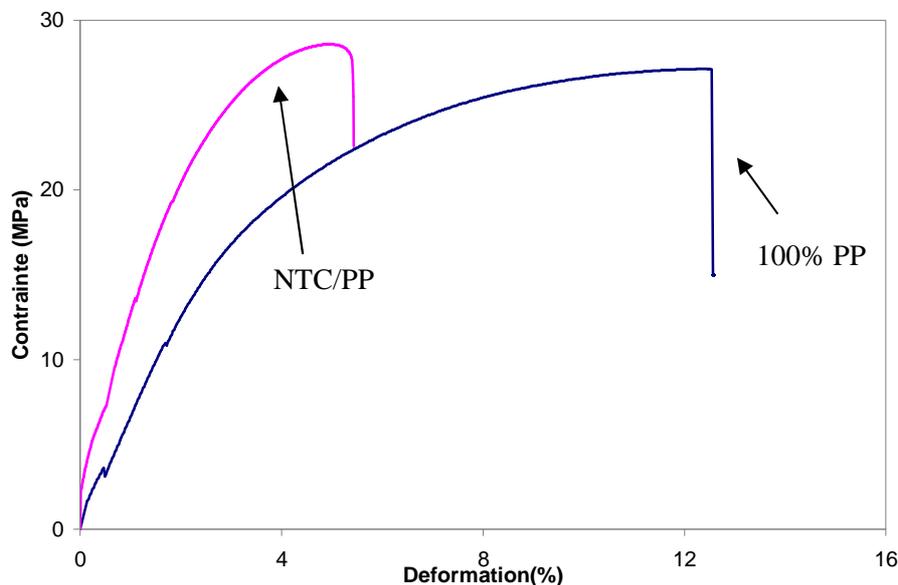


Figure 37 : Courbe contrainte-déformation (a) PP pur (b) 20% NTC/PP

I.2.1. Effet de la teneur en fibres et du traitement

L'historgramme de la **figure 38** présente la contrainte à la rupture des composites en fonction de la teneur massique en fibres (fibres traitées ou non).

Quelle que soit la teneur en renfort, l'ajout des fibres brutes résulte en une baisse des performances mécaniques des composites notamment la contrainte et la déformation à la rupture, exception faite pour un taux de 20%.

Les caractéristiques mécaniques des composites sont fortement dépendantes de l'adhésion et de la compatibilité des polymères en mélange. Lors de la traction des composites polymères/fibres brutes, la rupture du matériau est attribuée à la défaillance d'adhésion entre

Partie expérimentale :

la matrice et la phase dispersée qui conduit à une concentration des contraintes autour des défauts et des hétérogénéités dans la structure du matériau.

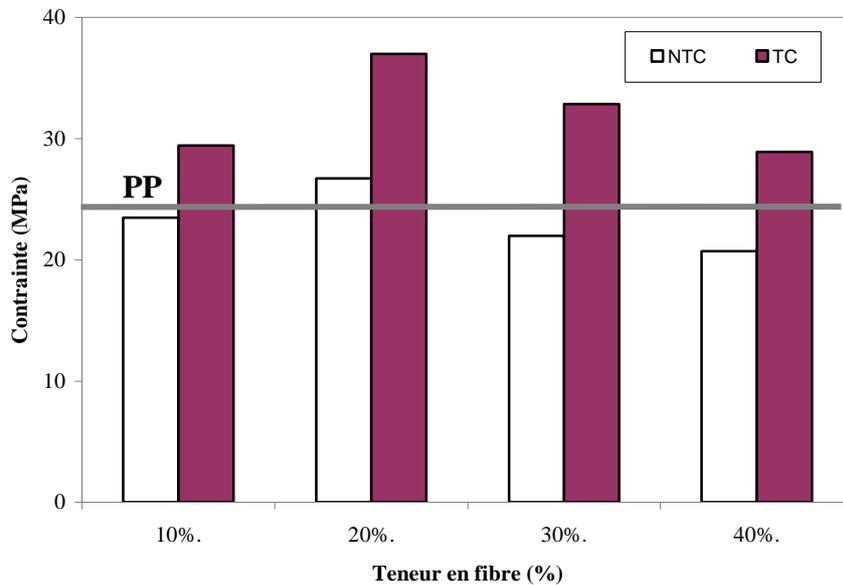


Figure 38 : Contrainte à la rupture maximale des composites chanvre/PP à bases de fibres traitées ou non traitées.

Quant aux matériaux à base de fibres traitées, ils présentent de meilleures propriétés mécaniques (contrainte et résistance à la rupture) par rapport à la matrice et aux composites NTC/PP. Ces résultats confirment que le traitement corona contribue à augmenter de façon significative l'adhésion entre les constituants et qu'il en résulte une meilleure cohésion du matériau dans une large gamme de concentration en renfort.

Le **tableau 16** regroupe les propriétés mécaniques des différents systèmes chanvre/PP préparés. Pour notre matrice PP, le module d'Young obtenu (887 MPa) est légèrement inférieur à ce qu'on trouve souvent dans la littérature (de 900 à 1200 MPa). Comme on l'a précisé dans le chapitre *Matériels et méthodes*, il s'agit d'un polypropylène industriel et il contient probablement des additifs ce qui explique nos valeurs.

De façon générale (fibres brutes ou traitées), les performances mécaniques des composites semblent passer par un maximum pour une teneur en fibres de l'ordre de 20%. Une trop grande quantité de fibres implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performance. Ces phénomènes sont bien connus dans le domaine des WPC (wood plastic composites). Il est assez peu fréquent de trouver dans la littérature des composites WPC fabriqués par des techniques plasturgistes contenant un pourcentage de bois supérieur à 50 %. A cette teneur, apparaissent des difficultés majeures lors du moulage et ces difficultés

Partie expérimentale :

sont croissantes dans l'ordre compression-extrusion-injection. A partir de 50%, le matériau devient rugueux et la surface se fissure. Dans notre cas, les fibres utilisées ont un facteur de forme (rapport longueur/section) beaucoup plus important que dans le cas des WPC, ce qui accroît les difficultés de mise en œuvre : à fortes teneurs en fibres, les constituants se mélangent difficilement et le matériau est hétérogène.

Tableau 16: Propriétés mécaniques des composites fibres de chanvre/PP

	Echantillons	E (MPa)	σ (MPa)	F (N)	Dr (%)
Polymère	PP	887 ± 43	26,8	1123	12,5
Composites à base de renforts bruts	10%	928± 62	23,4	960	6,4
	20%	1079± 39	28,1	1148	5,5
	30%	1013 ± 89	21,9	943	5,2
	40%	943± 56	20,7	890	4,7
Composites à base de renforts traités	10%	1055± 19	29,4	1205	5,7
	20%	1215 ± 41	36,9	1479	5,2
	30%	1159 ± 112	32,8	1347	5,3
	40%	1037 ± 79	28,8	1183	5,0

E : module d'Young, σ : contrainte à la rupture, *F* : résistance à la rupture, *Dr* : déformation à la rupture

I.2.2. Influence du traitement corona

Afin d'examiner l'influence du traitement corona et tenter d'expliquer les résultats précédents, nous avons préparés un jeu de 3 composites : NTC/PP, TC/PP, NTC/TPP. La **figure 39** présente les résultats des tests en traction conduits sur les différents matériaux élaborés. L'allure générale des courbes obtenues est similaire à celle qui a déjà été observée (*cf. figure 37*). La contrainte maximale augmente lorsque l'un des composés est traité pendant que la déformation diminue significativement par rapport à la matrice. Le traitement sous décharge couronne des constituants du composite (polypropylène ou fibres) augmente visiblement les propriétés mécaniques du matériau final :

- la valeur de la contrainte à la rupture est nettement accrue, plus particulièrement dans le cas où ce sont les fibres qui ont subi le traitement.

Partie expérimentale :

- dans le cas du composite TC/PP, le module d'élasticité augmente de plus de 30% par rapport au matériau NTC/PP.

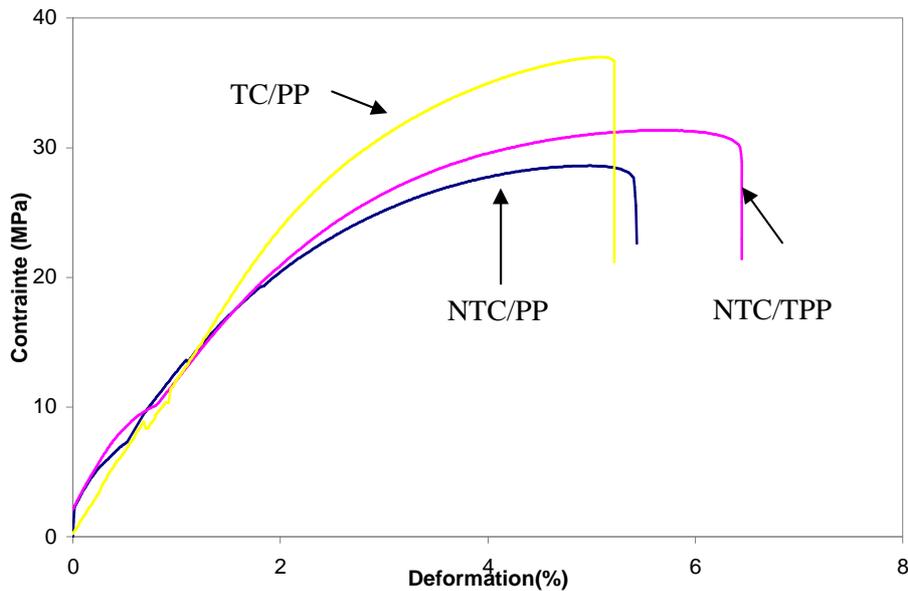


Figure 39: Courbe contrainte –déformation des composites chanvre/PP à 20% de renforts.

Ces améliorations des propriétés mécaniques sont clairement dues à une meilleure énergie de cohésion au sein du matériau. Cette énergie est directement liée à un accroissement de l'adhésion interfaciale entre les composés après traitement. Dans le cas du composite NTC/TPP, les groupements hydroxyles, carbonyles et carboxyles créés sur la surface du polypropylène par oxydation interagissent (interactions secondaires ou liaisons hydrogène) avec les fonctions hydroxyles des chaînes cellulosiques du chanvre ce qui favorise l'adhésion interfaciale des deux composés.

En ce qui concerne le composite TC/PP, l'oxydation de la surface des fibres de chanvre ne peut expliquer l'amélioration des interactions renfort/matrice. On s'attendrait d'ailleurs à ce que le composite ait des propriétés mécaniques diminuées par rapport au système NTC/PP puisque le propylène demeure hydrophobe et on accentue le caractère hydrophile des fibres par le traitement. L'explication ne trouve pas sa source dans une théorie se basant sur la modification chimique de la fibre mais relève de la mécanique et de l'effet physique qu'entraîne le traitement corona. Nous avons observé que le traitement accroît la rugosité, crée des cavités et a un effet « gravure » sur les fibres. La surface de contact entre les constituants du composite est alors augmentée et le polypropylène a, à sa disposition, des cavités qui lui permettent de s'insérer. Matrice et renfort se trouvent alors véritablement « emboîtés » comme les pièces d'un puzzle. Ce phénomène mécanique à l'échelle

Partie expérimentale :

microscopique confère au matériau, à l'échelle macroscopique, une énergie de cohésion plus importante et donc des propriétés mécaniques accrues.

1.2.3. Comportement en compression

De façon générale, les courbes obtenues pour nos matériaux suite au test en compression présentent une allure classique (*figure 40*). Après une partie quasi linéaire correspondant au domaine élastique, on observe un pseudo plateau puis, dans des domaines de compression plus importants, la contrainte croît fortement et rapidement avant l'écrasement (voir également photos d'illustration).

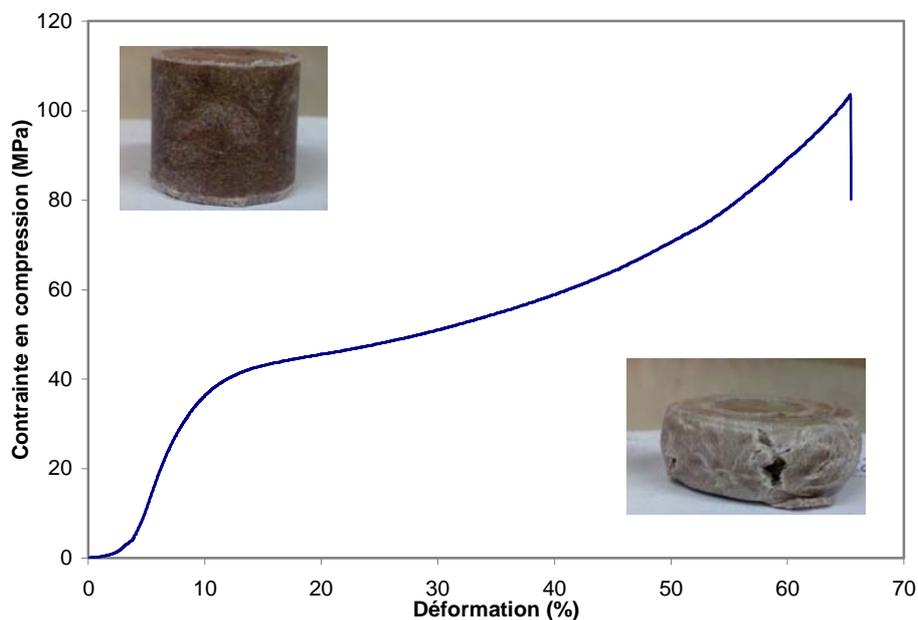


Figure 40 : Courbe contrainte-déformation pour les composites NTC/PP

Tout comme précédemment, les propriétés mécaniques en compression ont été évaluées pour des composites préparés à partir de teneurs en fibres différentes. Les résultats obtenus sont tout à fait similaires à ceux observés en traction : quelle que soit la teneur en renforts, les propriétés mécaniques, en termes de module d'élasticité, sont accrues (6 à 10 %) par rapport à la matrice et la teneur optimale en fibres avoisine 20% (*figure 41*). Sur la figure apparaît également les résultats pour les composites à base de renforts traités. Ces matériaux présentent de meilleures propriétés mécaniques par rapport à ceux à base de renforts bruts. On peut supposer que le traitement corona favorise l'adhésion entre les constituants du polymère et améliore donc l'énergie de cohésion du matériau.

Partie expérimentale :

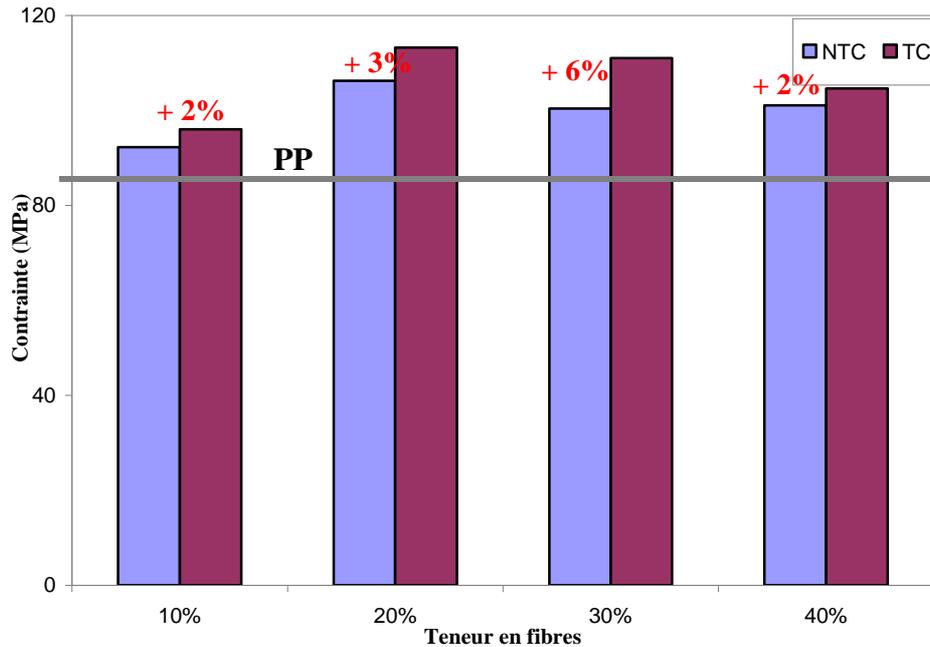


Figure 41: Evaluation de la contrainte à l'éclatement en fonction de la teneur en fibres et du traitement pour des composites chanvre/PP (l'apport du traitement est donné en %).

1.2.4. Analyse des facies de rupture

A l'issue des tests mécaniques en traction, nous avons examiné les surfaces de rupture par microscopie électronique à balayage. La *figure 42a* montre les résultats obtenus dans le cas du composite 20% NTC/PP.

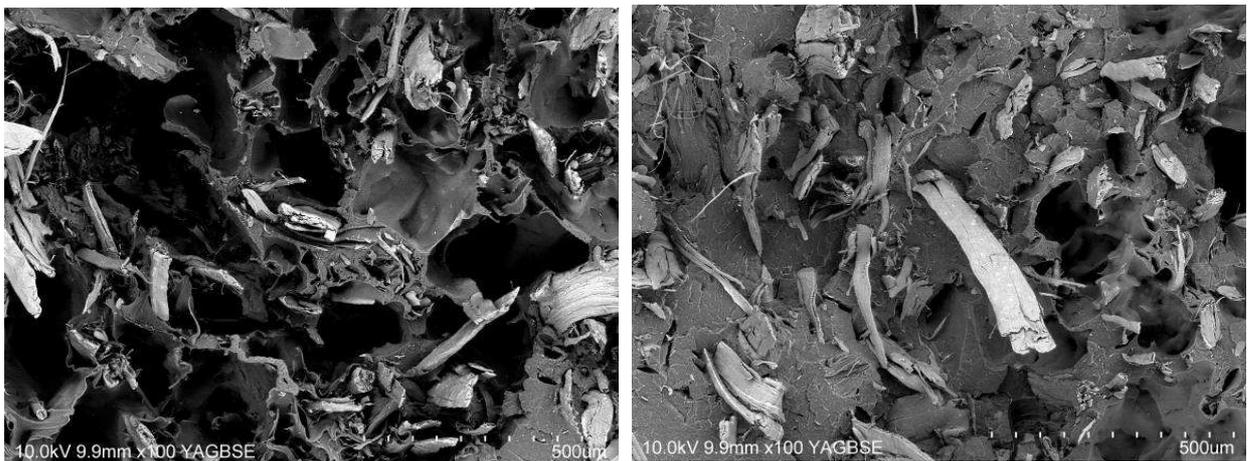


Figure 42a : Facies de rupture des composites 20% NTF/PP

Comme le montrent les clichés, lors de la rupture du matériau, les fibres semblent demeurer intactes : elles ne sont pas brisées mais ont plutôt eu tendance à glisser dans la matrice dans le sens de la sollicitation et dépassent en surface. En outre, ces fibres protubérantes ne montrent aucun signe d'adhésion du polypropylène puisqu'elles apparaissent

Partie expérimentale :

lisses et propres. On observe également de nombreuses cavités ce qui met en évidence la porosité du composite. Cette porosité peut résulter de la présence d'air résiduel ou de micro bulles d'eau gazeuse dégagées par les fibres et piégées dans le matériau au cours de sa mise en œuvre. La rupture du matériau est causée par la rupture du polypropylène qui cède lorsque la traction est trop importante.

La **figure 42b** est relative au composite 20% TC/PP. Les clichés montrent que les fibres traitées sont, cette fois-ci, recouvertes de traces de polypropylène. En outre, on n'observe aucune fibre protubérante, signe qu'elles sont associées à la matrice et qu'elles se rompent avec le thermoplastique. Ces analyses au microscope mettent clairement en évidence que pour des composites à base de fibres traitées, l'adhésion à l'interface renfort/matrice est de bonne qualité puisque la rupture est de nature cohésive.

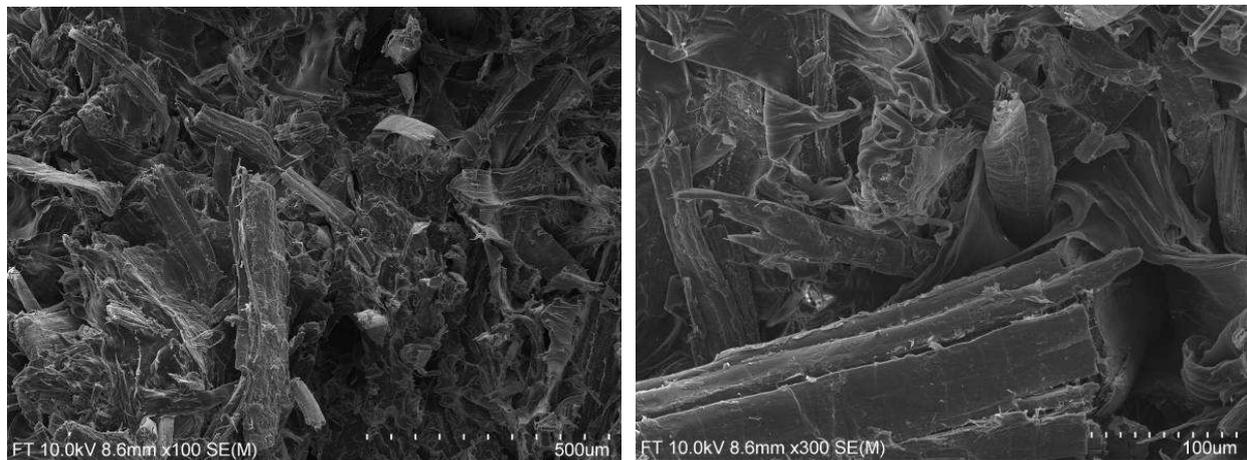


Figure 42b: Facies de rupture des composites 20% TC/PP

Partie expérimentale :

Pour la deuxième famille de composites testés, nous avons remplacé la fibre de chanvre par celle de miscanthus et conservé les mêmes conditions de mise en œuvre, de traitement et d'analyses.

II. Composites à base de fibres de miscanthus-polypropylène PP

II.1. Homogénéité de la dispersion du renfort.

La **figure 43** montre l'aspect général des matériaux à différentes proportions en fibres. Aucune différence significative ne peut être détectée par une simple analyse visuelle. Malgré la taille des fibres, la distribution du renfort apparaît aléatoire et homogène.

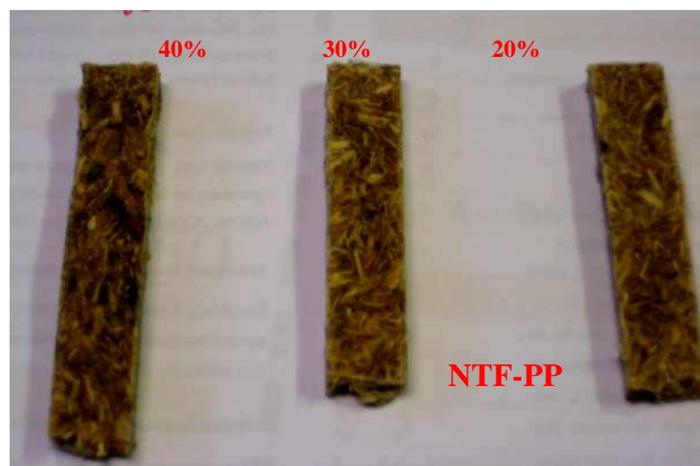


Figure 43: Apparence générale des composites NTF/PP à différentes teneurs en fibres.

Pour déterminer plus finement l'état de dispersion du renfort au sein de la matrice, les composites à base de miscanthus ont été examinés par tomographie à rayons X.

La **figure 44** montre un cliché 3-D de la distribution des fibres au sein de la matrice PP pour un composite 20% NTM/PP. Comparés aux systèmes précédents, il apparaît ici que ces renforts ont une orientation préférentielle qui correspond à l'axe d'extrusion. Ceci peut être attribué au diamètre de la buse de sortie (8 mm) qui n'est pas suffisamment grand par rapport à la taille des fibres (jusqu'à 10 mm). Nous remarquons également une quantité plus faible de fibres sur les bords de l'échantillon, parce que le renfort tend à se regrouper dans le centre. Ce phénomène correspond à un effet peau (matrice)/cœur (renforts)¹⁴⁶.

¹⁴⁶ Sahoo, S, Nakai, A., Misra, M, Mohanty, A.K, Hamada, H., **Characterization of novel biocomposites developed through sandwich injection molding**, International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings) 52

Partie expérimentale :

Remarque : Pour des fractions élevées (40%), les fibres tendent à former des agrégats de fibres ce qui accroît probablement la porosité, même si nous n'avons pas pu la déterminer pour ce jeu d'échantillons.

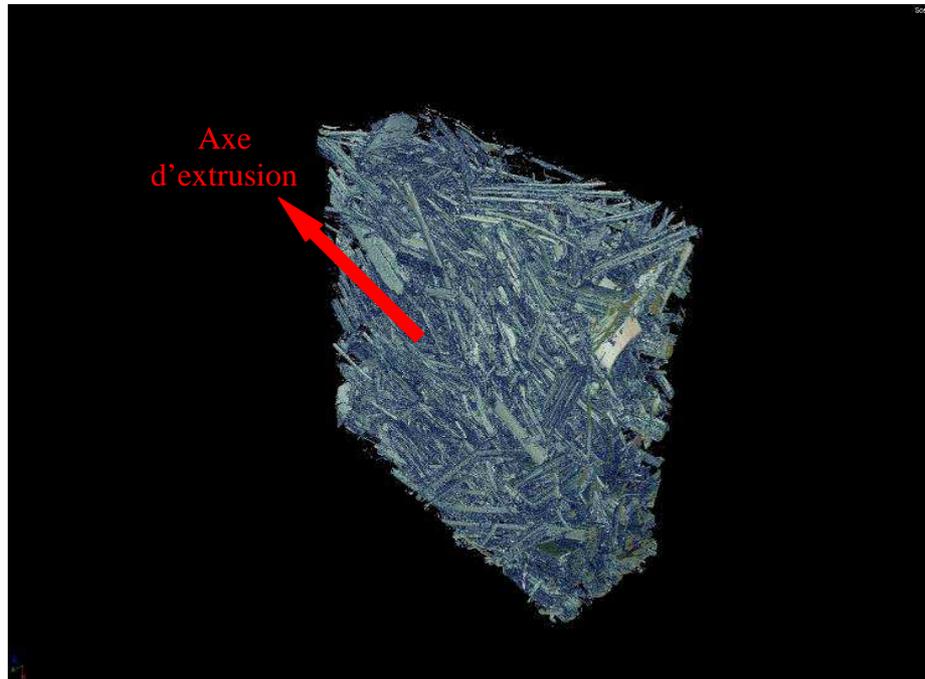


Figure 44: Dispersion du renfort au sein de la matrice pour un composite NTM/PP à 20% de fibres.

La *figure 45* montre un cliché bidimensionnel du même composite NTM/PP à 20% de fibres. Nous notons la présence de défauts en volume (pores et cavités). Comme pour les éprouvettes de composites à base de chanvre, les petits pores sont particulièrement localisés à l'interface fibre/matrice tandis que les cavités sont généralement observées au sein de la matrice et leur proportion s'accroît quand la proportion en fibres augmente. Pour les systèmes précédents, nous avons mis en avant deux facteurs : le cisaillement au cours de l'extrusion et la présence d'eau. Ces explications sont encore valables mais, compte-tenu de la taille et de la morphologie des fibres de miscanthus utilisées, on peut aussi évoquer :

- (i) une viscosité du mélange très élevée quand la teneur en fibres augmente,
- (ii) un phénomène de retrait possible pendant la phase de refroidissement,

Partie expérimentale :

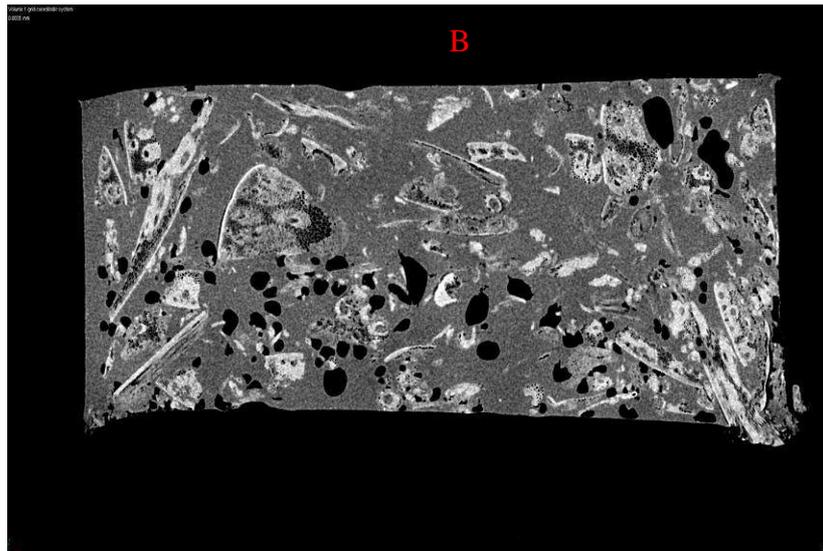


Figure 45: Coupe transversale d'un composite NTM/PP 20% de renforts.

II.2. Propriétés mécaniques des composites miscanthus/PP

L'historgramme de la **figure 46** montre l'évolution du module d'Young pour les différents composites en fonction de la teneur en fibres traitées ou non. Comme attendu, le module d'Young augmente après ajout des fibres de miscanthus : l'incorporation de renforts au sein des polymères contribue à une amélioration de la réponse mécanique du système, tendance largement illustrée dans la littérature^{147, 148}.

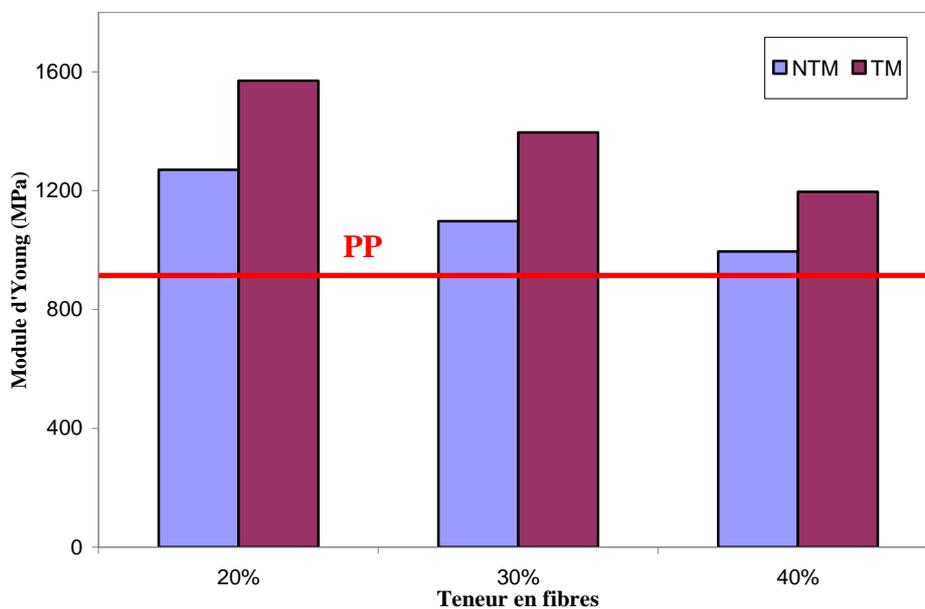


Figure 46: Evolution du module d'Young des composites miscanthus/PP en fonction de la teneur et du traitement.

¹⁴⁷ Mutje. P, Lopez. A, Vallejos. M.E, Lopez. J.P, **Full exploitation of cannabis stavia as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials.** Compo A: appl sci Manuf, (2007), 38, p.369-77.

¹⁴⁸ Bledzki. A. K, Jaszkiwicz. A, Scherzer. D, **Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres,** Composites : part A (2009), 40, p.404-412.

Partie expérimentale :

Pour des proportions en fibres similaires et des systèmes identiques, *Bourmaud et Pimbert*¹⁴⁹ ont reporté un accroissement du module d'élasticité de 1051 à 1630 MPa. Pour nos matériaux, nous avons observé un accroissement du module d'élasticité de 887 à 1270 MPa. Le facteur de forme est le paramètre le plus influent sur le comportement mécanique des composites¹⁵⁰ et il pourrait être à l'origine de la différence observée. On pourrait aussi évoquer les caractéristiques du polymère et la nature des renforts utilisés (origine, propriétés mécaniques et composition chimique).

L'incorporation de renforts bruts (20 et 30%) résulte en un accroissement du module d'Young de 43 et 23% respectivement comparé à la matrice seule : une meilleure dispersion des renforts permet un meilleur transfert de la contrainte de la matrice aux fibres. Pour des fractions massiques élevées (40%), on remarque une légère diminution du module d'élasticité qui reste toutefois supérieur à celui de la matrice seule. Cet abaissement est forcément lié à la formation d'agrégats et à l'entassement des fibres les unes contre les autres, phénomènes qui favorisent la formation des défauts. A des proportions en fibres élevées, le mélange fondu est très visqueux et apparaît comme «asséché» et cela favorise la friction inter fibres et contribue à la création des pores et des cavités à l'interface. Par conséquent, la surface de contact fibres/matrice est réduite d'où un transfert de contrainte moins bon. Le *tableau 17* récapitule les propriétés mécaniques des différents matériaux composites.

Tableau 17: Propriétés mécaniques des composites Miscanthus/PP

	Echantillons	E (MPa)	σ (MPa)	F (N)	Dr (%)
Polymère	PP	887 ± 43	26,8	1123	12,5
Composites à base de renforts bruts	20%	1270 ± 39	25,6	1100	5,9
	30%	1097 ± 89	24,3	1040	5,4
	40%	1000 ± 56	23,9	1009	5,0
Composites à base de renforts traités	20%	1490 ± 86	35,9	1543	6,2
	30%	1399 ± 112	34,8	1494	5,9
	40%	1147 ± 79	34,5	1440	5,3

E : module d'Young, σ : contrainte à la rupture, *F* : résistance à la rupture, *Dr* : déformation à la rupture

¹⁴⁹ Bourmaud. A, Pimbert. S, **Investigations of mechanical properties of polypropylene and poly lactic acid reinforced by miscanthus fibers.** Composites: part A (2008), 39, p.1444-1454

¹⁵⁰ Kelly. A, Tyson. W.R, **Tensile properties of fibre-reinforced metals copper/tungsten and copper/molybdenum.** J Mech Physics Solids, (1965), 13, p.329-38.

Partie expérimentale :

Suite à l'incorporation des fibres brutes et à l'augmentation de leur taux, la contrainte ainsi que la déformation à la rupture diminuent essentiellement à cause d'une mauvaise affinité entre le renfort et la matrice comme cela a pu être reporté par ailleurs^{151, 152} Par conséquent, la rigidité des matériaux augmente significativement, résultats en accord avec ceux de *Belgacem et al*⁵⁰.

Après traitement corona, les propriétés mécaniques (module d'Young et contrainte à la rupture) sont améliorées. Le module d'élasticité atteint son optimum, 1490 MPa, pour 20% de fibres, valeur nettement supérieure à celle relevée pour la matrice seule et pour des systèmes à base de fibres non traitées. Nous notons un accroissement du module d'élasticité de 17 %, 27 % et 15 % pour les matériaux à 20, 30, 40% en fibres traitées respectivement par rapport aux systèmes à base de fibres non traitées. Ces constatations sont en accord avec celles faites par *Dong et al*⁸⁷.

La nature chimique et le caractère hydrophobe du polypropylène PP reste inchangé tandis que l'énergie de surface des fibres a été modifiée suite au traitement corona. Comme dans le cas des systèmes chanvre/PP, l'amélioration des propriétés d'interface n'est pas attribuée à des interactions chimiques (interactions secondaires, liaisons -H-) mais principalement à un effet d'ancrage mécanique qui est lié à l'effet de gravure généré par le traitement.

Les mélanges fibres de miscanthus/PP présentent de meilleures caractéristiques mécaniques (module d'élasticité et résistance à la rupture) par rapport au système précédent. Les fibres de miscanthus utilisées sont longues et épaisses. Elles agissent comme de réels renforts et leurs propriétés mécaniques intrinsèques tendent à nettement améliorer les propriétés de la matrice. Les fibres de chanvre, quant à elles, sont courtes et fines. Bien qu'améliorant les propriétés mécaniques, leur contribution relève davantage du domaine des charges que des renforts. Pour les deux familles de composite, la fraction massique 20% semble être optimale puisqu'on obtient les meilleures propriétés mécaniques. Le passage par un maximum est la conjonction de deux facteurs liés à l'ajout de renforts qui:

- (i) augmente les propriétés mécaniques,
- (ii) augmente les défauts intrinsèques au sein du matériau,

¹⁵¹ Pracella, M., Chionna, D., Anguillesi, I., Kulinski, Z., **functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres**. *Compo Sci technology*, (2006), 66, p.2218-30.

¹⁵² Garkhail, S. K., Heijenrath, R. W. H., Peijs, T. **Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene**. *Appl. Compos. Mater.* (2000), 7, p.351-372.

Partie expérimentale :

II.3. Analyse des facies de rupture:

Les facies de rupture des matériaux sont présentés sur la **figure 47**. Dans le cas de composites à base de renforts bruts (**47a**), nous remarquons que les fibres apparaissent lisses et non recouvertes de matrice, preuve que le polypropylène n'adhère pas à la surface. L'affinité matrice/fibre brute est quasi inexistante et la rupture survient par décollement de la fibre et fracture de la matrice.

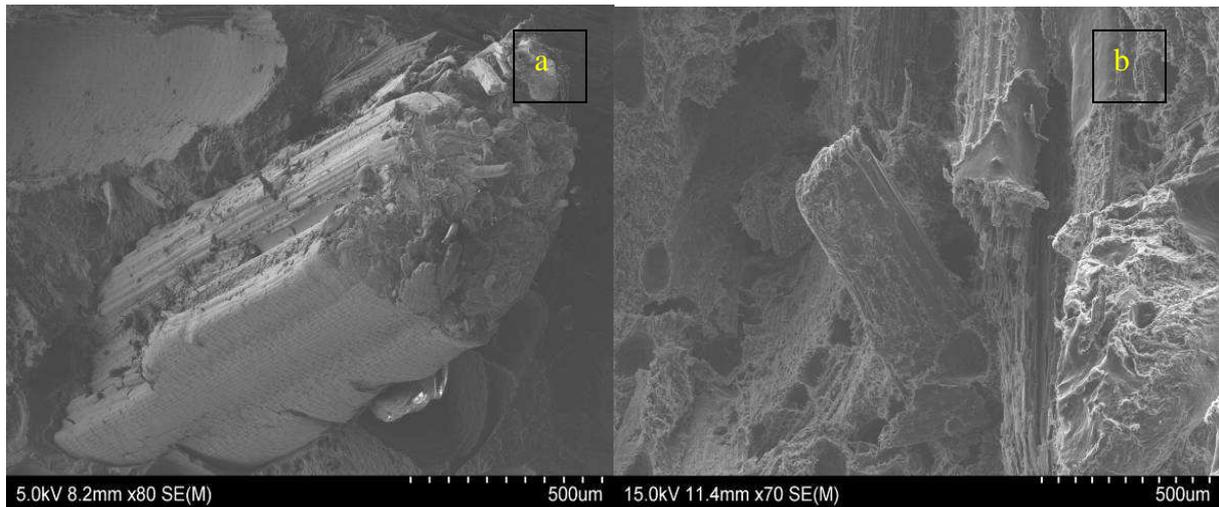


Figure 47: Facies de rupture des composites Miscanthus/PP : (a) NTM/PP, (b) TM/PP

Dans le cas de composites à base de renforts traités (**47b**), les fibres sont a priori bien recouvertes de matrice. La rupture est atteinte par un phénomène de cisaillement local entre la fibre et la matrice, résultat en accord avec la littérature^{99, 153, 154}.

L'analyse des facies de rupture par microscopie MEB confirme que le traitement corona contribue à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibre/matrice et va dans le sens d'un accroissement des propriétés mécaniques.

¹⁵³ Beckermann. G. W, Pickering. K.L, **Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites : fibre treatment and matrix modification**. Composites part A : Appl. Sci and Manufacturing. (2008), 39, p.979-988.

¹⁵⁴ Mukhopadhyay. S, Figueiro. R, **Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites - a review**. Journal of thermoplastic composite materials. (2009), 22, p. 135-162.

Partie expérimentale :

Pour les deux familles à venir, la matrice PLA a été employée en place de la matrice PP. Afin de faciliter la compréhension avec les matériaux précédents, nous commencerons par exposer les résultats concernant les systèmes fibres de miscanthus/PLA.

III. Composites à base de fibres de miscanthus- acide polylactique PLA

III.1. Homogénéité de la dispersion du renfort

L'analyse visuelle des composites à différentes proportions en fibres ne révèle aucune différence et les renforts montre une répartition qui semble aléatoire malgré la taille des fibres (*figure 48*).

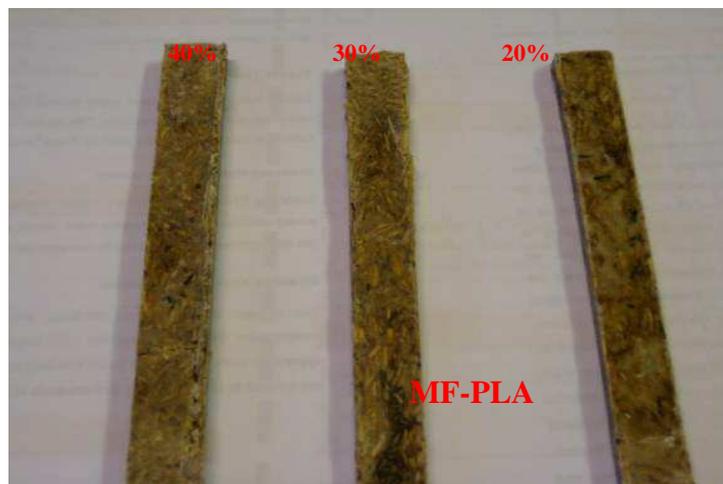


Figure 48: Apparence générale des composites NTM/PLA à différentes teneurs en fibres

La *figure 49* montre deux clichés (2D et 3D) de l'état de répartition des fibres au sein de la matrice PLA. Les commentaires relatifs aux composites à base de polypropylène sont aussi valables ici :

- les renforts ont une orientation préférentielle selon l'axe d'extrusion,
- les fibres tendent à se regrouper dans le centre,
- à taux élevés, quelques agrégats se forment,

Les interprétations sont similaires à celles déjà avancés.

Partie expérimentale :

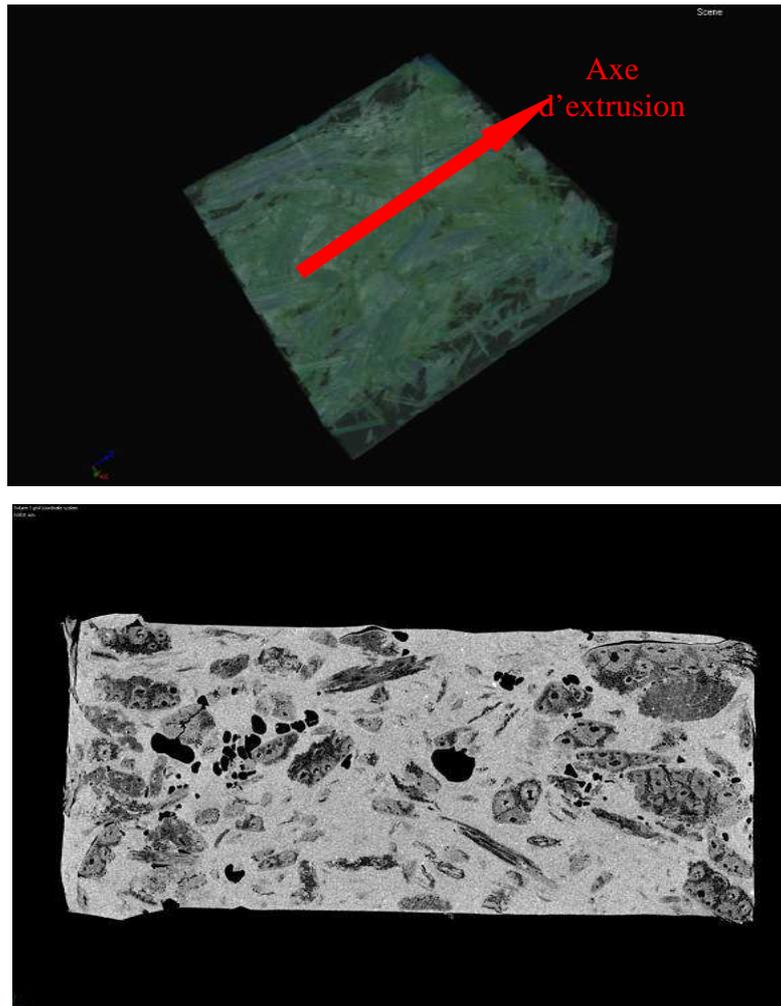


Figure 49 : Photos 3D et 2D de la répartition du renfort au sein d'une matrice pour un composite 20% NTM/PLA

II.2. Propriétés mécaniques des composites miscanthus/PLA

Le **tableau 18** résume l'ensemble des propriétés mécaniques des matériaux qui ont été déterminées à l'issue des tests de traction. Quant à la **figure 50**, elle présente l'évolution du module d'Young en fonction du taux de fibres pour des composites à base de fibres traitées ou non.

Dans le cas de la matrice PLA, les valeurs obtenues, en termes de contrainte à la rupture, sont proches de celles reportées dans la littérature¹⁴⁹, tandis que les valeurs du module d'élasticité sont légèrement inférieures. Comme dans le cas du polypropylène, nous avons utilisé un polymère d'origine industrielle. A ce titre, il contient probablement des additifs qui contribuent globalement à améliorer certaines propriétés mais abaissent ses propriétés mécaniques. Quoiqu'il en soit, l'ajout du renfort fibreux brut conduit à une

Partie expérimentale :

augmentation du module d'élasticité par rapport à celui de la matrice seule, résultat en accord avec celui de *Bourmaud et Pimbert*¹⁴⁹.

Tableau 18 : Propriétés mécaniques des composites Miscanthus/PLA

	Echantillons	E (MPa)	σ (MPa)	F (N)	Dr (%)
Polymère	PLA	2422 ±106	55,0	2200	6,6
Composites à base de fibres brutes	20%	2900 ±97	51,2	2050	5,3
	30%	2726 ±77	50,9	2036	5,0
	40%	2354 ±100	50,6	2024	4,7
Composites à base de fibres traitées	20%	3184 ±78	59,1	2367	5,1
	30%	3110 ±109	58,3	2335	4,9
	40%	2397 ±75	55,8	2232	4,7

E : module d'Young, σ : contrainte à la rupture, *F* : résistance à la rupture, *Dr* : déformation à la rupture

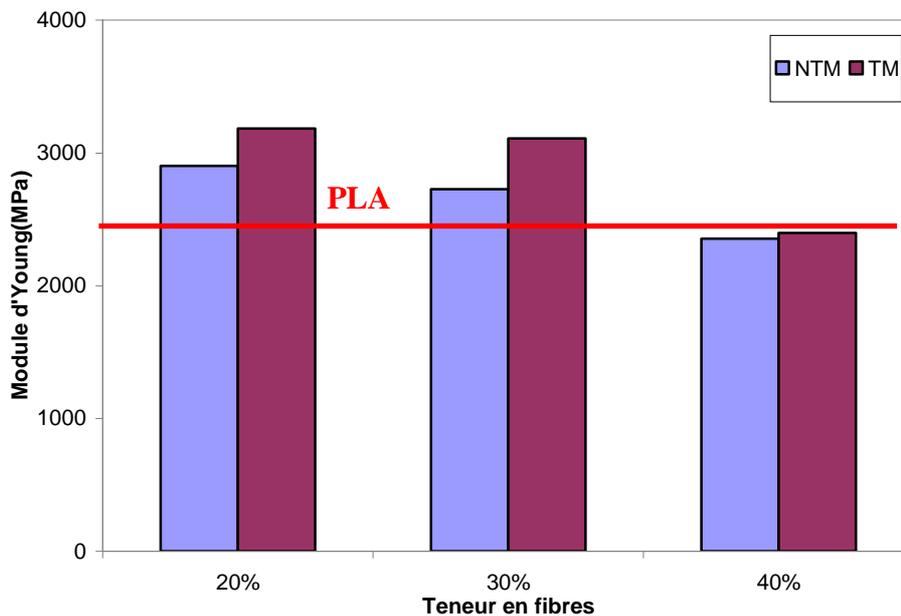


Figure 50: Evolution du module d'élasticité des composites miscanthus/PLA en fonction de la teneur et du traitement des fibres

A 20 et 30 % de renforts, comme nous l'avons déjà constaté pour les matériaux miscanthus/PP, la distribution du renfort au sein de la matrice PLA est à l'origine de cette amélioration. A 40% de charges, la présence de pores et la formation de paquets de fibres très

Partie expérimentale :

enchevêtrées empêchent le transfert de la contrainte de la matrice à la fibre et par conséquent le module d'élasticité reste presque inchangé.

S'agissant de la contrainte et la résistance à la rupture, elles sont légèrement abaissées après introduction des charges fibreuses. Cette tendance, souvent reportée dans la littérature¹⁵⁵, peut être expliquée par l'absence d'affinité matrice/fibre brute. L'augmentation du taux de renfort conduit aussi à une réduction de la déformation à la rupture. Ceci est principalement dû à la rigidité de la fibre de miscanthus qui conduit à une perte de ductilité des matériaux composites : le matériau devient progressivement moins plastique et plus résistant que la matrice¹⁵⁶.

Après traitement des fibres, quelle que soit la teneur, les propriétés mécaniques sont améliorées (module d'élasticité, contrainte et résistance à la rupture). Pour les teneurs de 20 et 30%, le module d'élasticité s'accroît de 10% et 14% respectivement par rapport à celui des composites à base de renforts non traités. Le résultat trouve son explication dans l'effet d'ancrage mécanique.

A 40% en fibres, la valeur faible du module n'est pas très surprenante du fait que ces matériaux présentent énormément de porosité et de cavités.

III.3. Analyse des facies de rupture

Les observations des facies de rupture par MEB (*figure 51*) conduisent à des interprétations très similaires à celles formulées pour les systèmes précédents :

- (i) En l'absence de traitement, les renforts apparaissent non recouverts de polymère et de nombreuses cavités entourent la fibre.
- (ii) Pour les matériaux à renforts traités, ces derniers apparaissent bien imprégnés par la matrice. On observe cependant quelques petits pores et bulles d'air à l'interface fibre/matrice.

¹⁵⁵ Oksman. K, Skrifvars. M, Selin. J-F, **Natural fibres as reinforcements in polylactic acid (PLA) composites**. *Compo sci technology*, (2003), 63, p.1317-1324.

¹⁵⁶ Petinakis. E, Yu. L, Edward. G, Dean. K, Liu. H, Scully. A.D, **Effect of matrix particle interfacial adhesion on the mechanical properties of poly(actic acid)/wood flour micro composites**, *Journal of Polymers and the Environment* (2009), 17, p. 83-94.

Partie expérimentale :

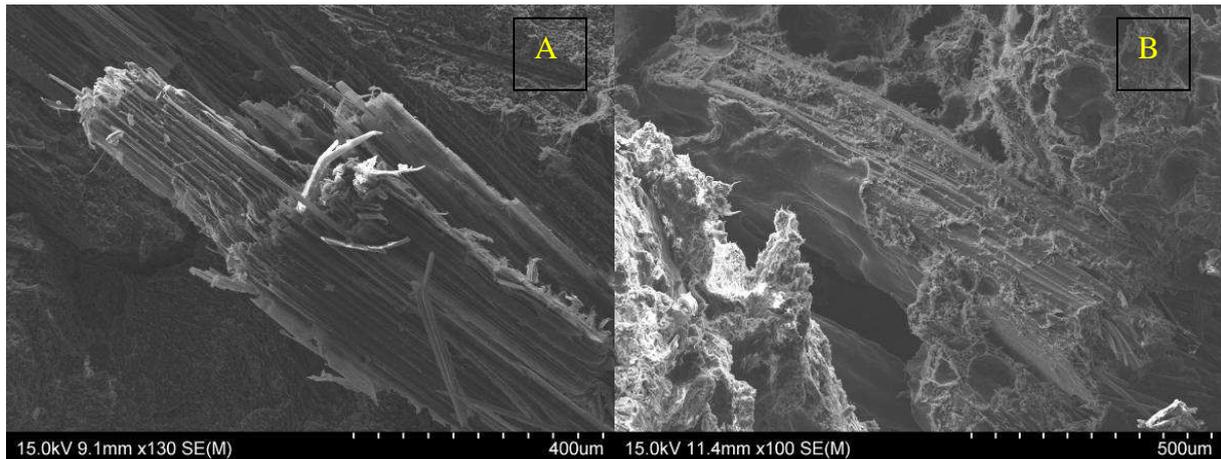


Figure 51: Facies de rupture des composites Miscanthus/PLA : (a) NTM/PLA, (b) TM/PLA

Voyons maintenant les résultats relatifs à la dernière famille de composites préparés.

IV. Composites à base de fibres de chanvre-acide polylactique PLA

Pour ces systèmes, nous avons utilisé un taux de fibres de 20, 30 et 35% (au lieu de 40% par manque de matière d'un même lot). Les techniques de caractérisation sont identiques à celles utilisées précédemment.

IV.1. Propriétés mécaniques des composites chanvre/PLA

La **figure 52** illustre la réponse mécanique des matériaux composites PLA/fibres de chanvre brutes (**52a**) ou traitées (**52b**) lors du test de traction. Le comportement général des matériaux est similaire à celui des systèmes déjà étudiés.

L'ajout de renforts fibreux bruts produit deux effets :

- (i) Une diminution de la contrainte à la rupture maximale,
- (ii) Une diminution de l'allongement à la rupture,

qui peuvent être attribuées à la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires et à la "rigidification" des matériaux. De ce fait, le module d'élasticité s'accroît légèrement.

Partie expérimentale :

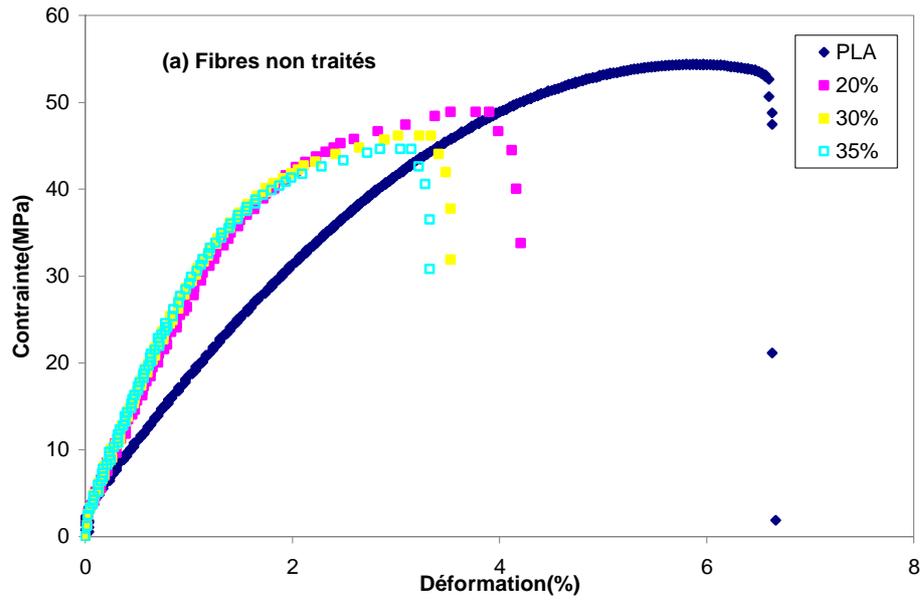


Figure 52.a : Courbe contrainte-déformation des composites chanvre brut/ PLA

La modification de la surface des fibres par traitement corona entraîne une légère amélioration des propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, module d'élasticité) de nos systèmes. Les effets chimiques et physiques induits par le traitement expliquent ce léger accroissement de la réponse mécanique.

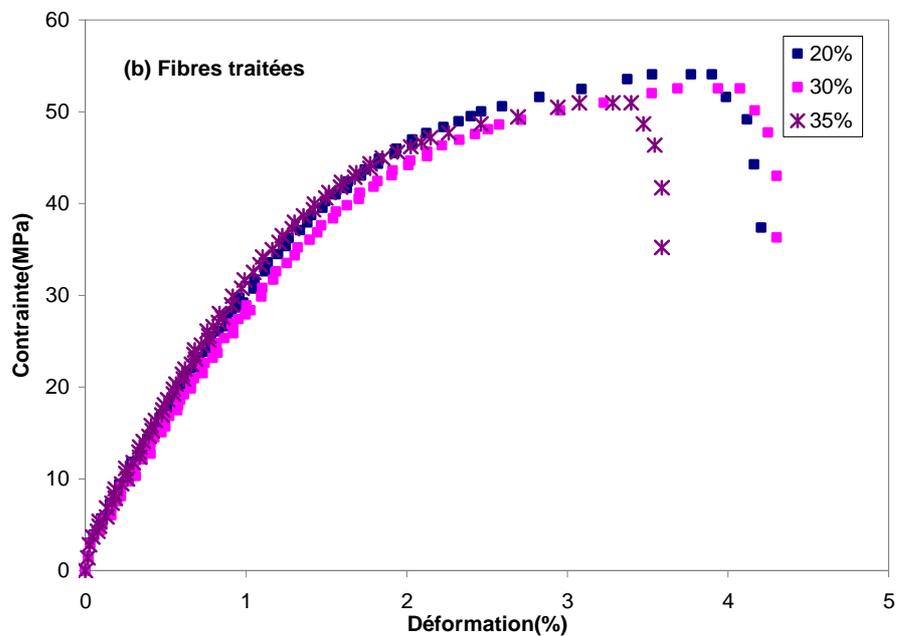


Figure 52.b : Courbe contrainte-déformation des composites chanvre traité/ PLA

Partie expérimentale :

Le **tableau 19** résume l'ensemble des propriétés mécaniques des matériaux composites chanvre/PLA.

Tableau 19 : Propriétés mécaniques des composites chanvre/PLA

	Échantillons	E (MPa)	σ (MPa)	F (N)	Dr (%)
Polymère	PLA	2422 \pm 106	55,0	2200	6,6
Composites à renforts bruts	20%	2600 \pm 97	48,8	1986	4,2
	30%	2690 \pm 77	46,0	1905	3,5
	35%	2694 \pm 100	44,6	1901	3,3
Composites à renforts traités	20%	2849 \pm 78	56,0	2467	4,2
	30%	2793 \pm 109	52,4	2356	4,2
	35%	2797 \pm 75	51,5	2318	3,6

E : module d'Young, σ : contrainte à la rupture, *F* : résistance à la rupture, *Dr* : déformation à la rupture

IV.2. Analyse des facies de rupture

Les observations des facies de rupture par MEB conduisent aux mêmes commentaires que précédemment. Au vu de ces photos, l'adhésion fibre/matrice est nettement améliorée après traitement corona des renforts (**figure 53**).

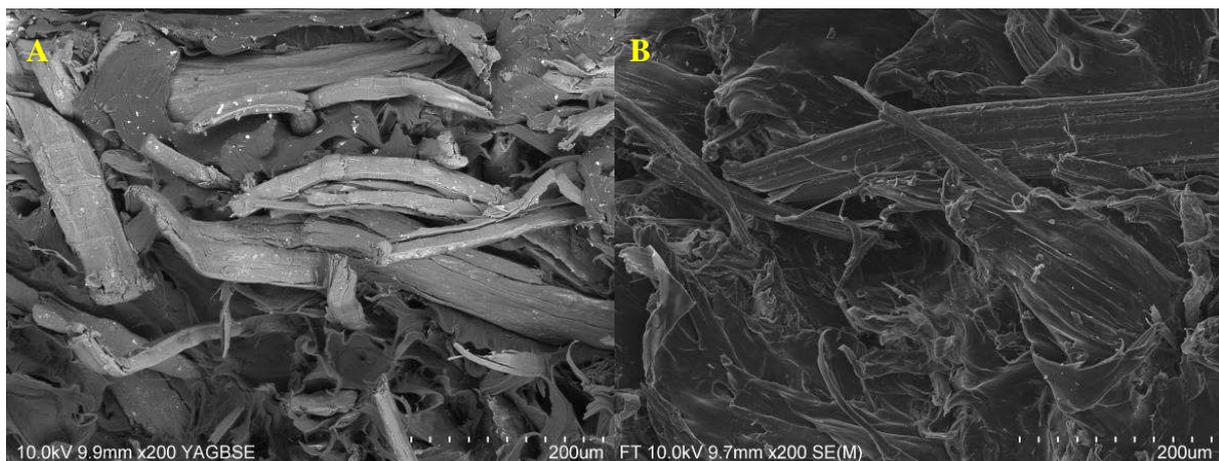


Figure 53: Facies de rupture des composites fibres de chanvre (a) brutes, (b) traitées/ PLA

V. Synthèse et bilan des propriétés mécaniques

Tout au long de cette partie nous avons examiné la validité du procédé de fabrication des matériaux, étudié le comportement en traction des systèmes de composites et l'influence du traitement corona sur leurs propriétés mécaniques.

D'un point de vue procédé et quel que soit le facteur de forme des renforts, il s'est avéré que le procédé d'extrusion permet d'obtenir des matériaux quasi isotrope. La dispersion des renforts au sein de la matrice est aléatoire et homogène pour les faibles taux de fibres. Pour les fortes teneurs en fibres (40%), les matériaux obtenus sont anisotropes. Ce constat est toutefois logique, puisque de multiples phénomènes (fort cisaillement, friction et agglomération des fibres) se produisent. Ces phénomènes, en plus de la phase de refroidissement des matériaux, contribuent à augmenter le taux de porosité. Les pores créés sont majoritairement concentrés à l'interface fibre/matrice et au sein de la matrice polymère et en moindre proportion sur les bords des matériaux.

D'un point de vue comportement en traction et quelle que soit la nature des renforts (bruts ou traités) ou de la matrice, les meilleures propriétés mécaniques sont obtenus pour des teneurs en fibres ne dépassant pas 30%. Les *figures 54 et 55* présentent un récapitulatif des caractéristiques mécaniques (essentiellement le module d'Young E et la contrainte à la rupture σ_r) des matériaux composites élaborés. Pour faciliter la lecture, les valeurs ont été normalisées en prenant comme base 100 les valeurs relatives à la matrice.

Pour les composites à base de PLA et quelle que soit la nature du renfort, nous remarquons que les matériaux sont plus résistants et rigides que la matrice seule, plus particulièrement, les matériaux à base de miscanthus. Ce constat est principalement attribué à la différence de facteur de forme entre les deux renforts (chanvre et miscanthus). Après traitement, les propriétés mécaniques des matériaux composites sont nettement accrues. Pour le module d'Young et par rapport à la matrice PLA, on note une augmentation de 18 et 31% après traitement, respectivement pour le chanvre et le miscanthus. L'effet majeur de cet accroissement est lié à l'effet d'ancrage mécanique que génère le traitement corona. Outre l'effet d'ancrage mécanique, on peut aussi imaginer que des interactions puissent avoir lieu entre la fibre et la matrice, toutes les deux hydrophiles, ce qui contribuerait à améliorer l'adhésion interfaciale.

Partie expérimentale :

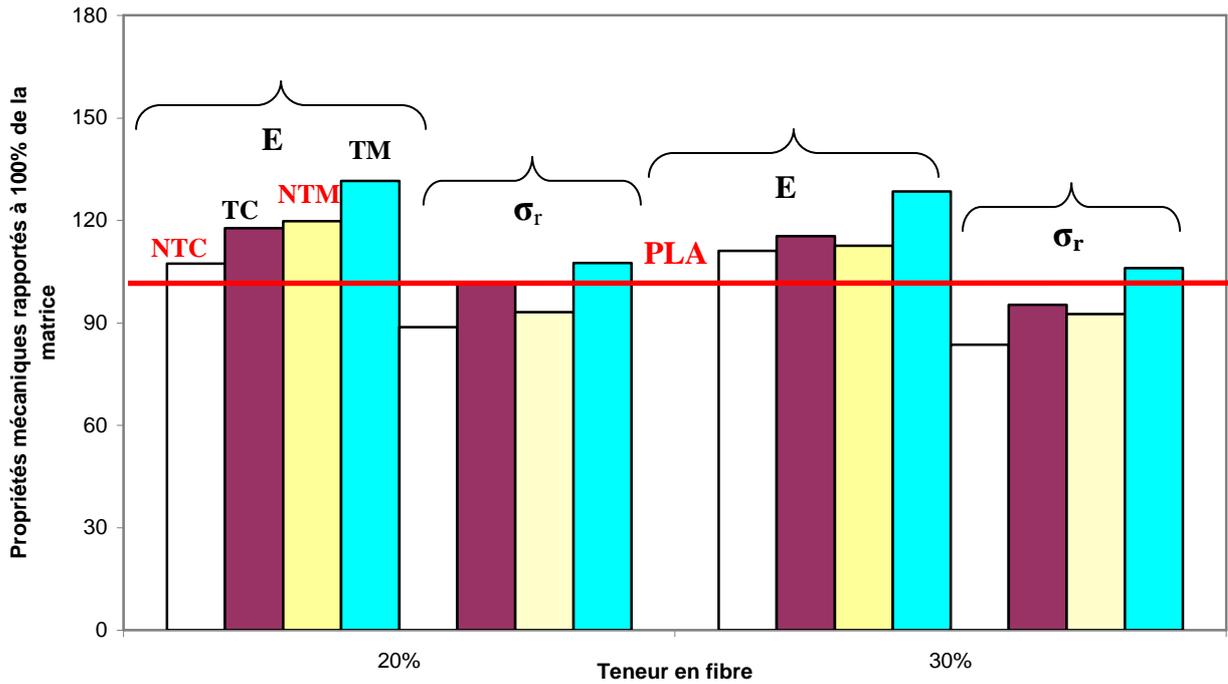


Figure 54: Module d'Young et contrainte à la rupture normalisés des composites à base de PLA à 20 et 30% en fibres. □ NTC; ■ TC ; ■ NTM ; ■ TM.

Ces commentaires sont aussi valables pour les composites à base de PP et quelle que soit la nature du renfort utilisé. Les propriétés mécaniques des composites augmentent après l'ajout des renforts par rapport à la matrice, et s'améliorent d'autant plus après le traitement des renforts. Pour le module d'Young et par rapport à la matrice PP, on note une augmentation de 37 et 68% après le traitement respectivement pour le chanvre et le miscanthus. Vu le caractère hydrophobe de la matrice, nous pouvons affirmer que l'amélioration du comportement mécanique des composites après traitement est exclusivement attribué à l'effet d'ancrage mécanique.

Partie expérimentale :

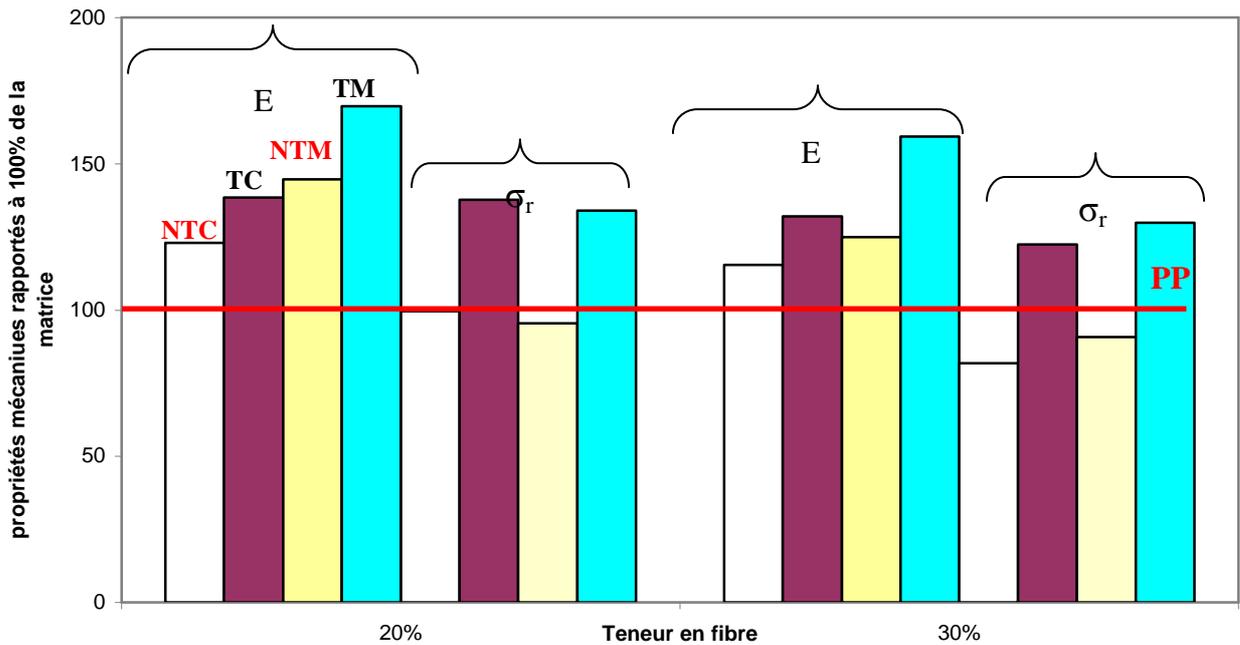


Figure 55: Module d'Young et contrainte à la rupture normalisés des composites à base de PP à 20 et 30% en fibres. □ NTC ; ■ TC ; ■ NTM ; ■ TM.

Afin de tenter de mettre en avant un effet potentiel de la nature de la matrice, nous avons représenté nos résultats sous une autre forme (*figure 56*).

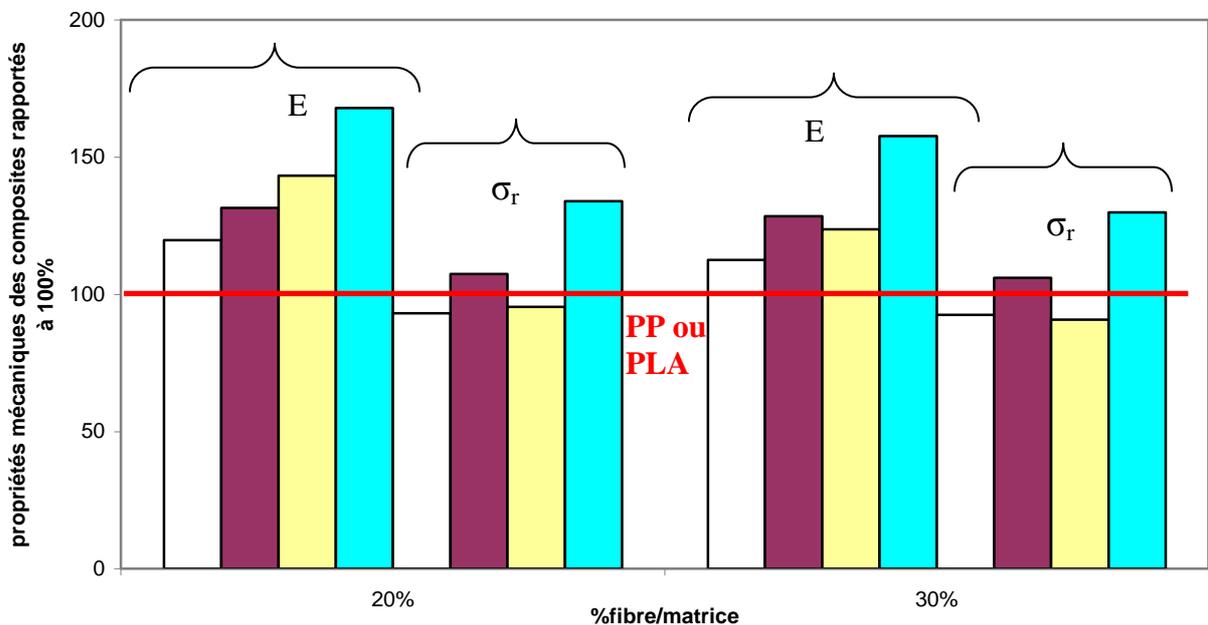


Figure 56: Module d'Young et contrainte à la rupture normalisés des composites à base de miscanthus à 20 et 30% en fibres. □ NTM/PLA ; ■ TM/PLA ; ■ NTM/PP ; ■ TM/PP.

Que ce soit pour la contrainte ou le module, l'effet du traitement est significatif dans le cas de la matrice PP et reste moins marqué dans le cas du PLA. C'est un résultat curieux car on

Partie expérimentale :

s'attendrait à un double effet pour les systèmes à base de PLA : un effet chimique (oxydation des fibres et donc modification de l'énergie de surface et de la mouillabilité) renforcé par un effet physique (création de cavités et formation d'écailles). Le résultat trouve probablement son explication dans les conditions de mise en œuvre des matériaux. Pour tous les systèmes étudiés, nous avons délibérément choisi de conserver les conditions opératoires de l'extrusion, cela afin que les fibres soient altérées à degré comparables. Contrairement aux mélanges fluides à base de polypropylène, nous avons constaté que les mélanges à base de PLA paraissent secs et pâteux. Par conséquent on peut supposer que le contact fibre/matrice est nettement moins bon dans ce cas.

VI. Conclusion partielle

Au cours de cette étude, nous avons caractérisé, d'un point de vue mécanique, des matériaux composites préparés par extrusion/moulage/thermocompression.

Dans le cas des matériaux à base de fibres brutes, la rupture du matériau est attribuée à la défaillance d'adhésion entre la matrice et le renfort. Bien que l'incorporation des renforts fibreux permette dans l'ensemble d'accroître la rigidité des matériaux et un meilleur transfert de la contrainte, l'adhésion interfaciale est d'autant moins importante que la présence de défauts en volume dans la structure du matériau est grande. Le comportement en traction est donc très fortement dépendant de l'adhésion et de la compatibilité des polymères en mélanges.

La modification des renforts celluloseux par traitement corona conduit à une nette amélioration des propriétés des composites. Le traitement des renforts permet d'obtenir de meilleures caractéristiques (module d'Young, rigidité) principalement à cause d'un effet d'ancrage mécanique (effet physique) favorisé par l'augmentation de la rugosité de surface. L'ablation et le phénomène de gravure augmente la surface de contact avec la matrice et favorise son insertion dans la majeure partie des fibres et dans les cavités.

Partie expérimentale :

Partie C : *Evaluation des propriétés thermomécaniques,
microstructurales et vieillissement des matériaux composites*

I. Introduction

Dans cette partie, nous avons cherché à caractériser les propriétés thermiques et structurales des systèmes précédemment élaborés. Pour cela, nous avons eu recours à différentes techniques :

- l'analyse thermogravimétrique ATG, pour déterminer notamment la température de dégradation maximale de nos systèmes ;
- l'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC, pour évaluer le taux de cristallinité et les températures de transition de premier ordre (fusion T_f , cristallisation T_c) et de second ordre (transition vitreuse T_g) ;
- l'analyse dynamique mécanique DMA, pour différencier les phénomènes de relaxation et étudier les propriétés viscoélastiques (module de conservation E' et facteur de perte $\tan \delta$) ;
- la diffraction des rayons X, pour identifier les différentes phases cristallines et leur évolution en fonction de la teneur en fibres et du traitement corona ;

Avant d'entrer dans les discussions, nous revenons sur quelques notions essentielles à la compréhension de nos résultats.

➤ *La transition vitreuse*

La transition vitreuse est la zone de température qui sépare l'état vitreux de l'état caoutchoutique d'un matériau polymère. Dans cette zone, les propriétés du polymère dépendent largement de la masse moléculaire et du taux de cristallinité du fait d'une variation importante du volume libre.

➤ *La fusion*

La fusion représente le phénomène pour lequel les phases solide et liquide coexistent en équilibre. Elle correspond à une caractéristique physique constante pour chaque polymère.

Partie expérimentale :

Lors de la fusion, les cristaux absorbent de l'énergie (phénomène endothermique) et cette énergie correspond à l'enthalpie de fusion (ΔH_f).

Le taux de cristallinité des polymères χ_r (%) est déterminé à partir de leur enthalpie de fusion. L'expression permettant de l'évaluer est la suivante:

$$\chi_r (\%) = 100 * (\Delta H_M / \Delta H)$$

ΔH : enthalpie spécifique de fusion du cristal parfait (valeur tirée de la littérature)

ΔH_M : enthalpie spécifique de fusion du polymère, déterminée par intégration du pic de fusion pour le polymère. Dans le cas des composites, la fraction massique du polymère est égale à $(1 - X)$ où X est le taux des fibres. Il est donc nécessaire de corriger cette valeur par la fraction du polymère.

➤ *La cristallisation*

La cristallisation, comme la fusion, est un phénomène étroitement lié à l'arrangement ordonné des macromolécules et a lieu à une température supérieure à celle de transition vitreuse. L'aptitude d'un matériau polymère à cristalliser dépend de:

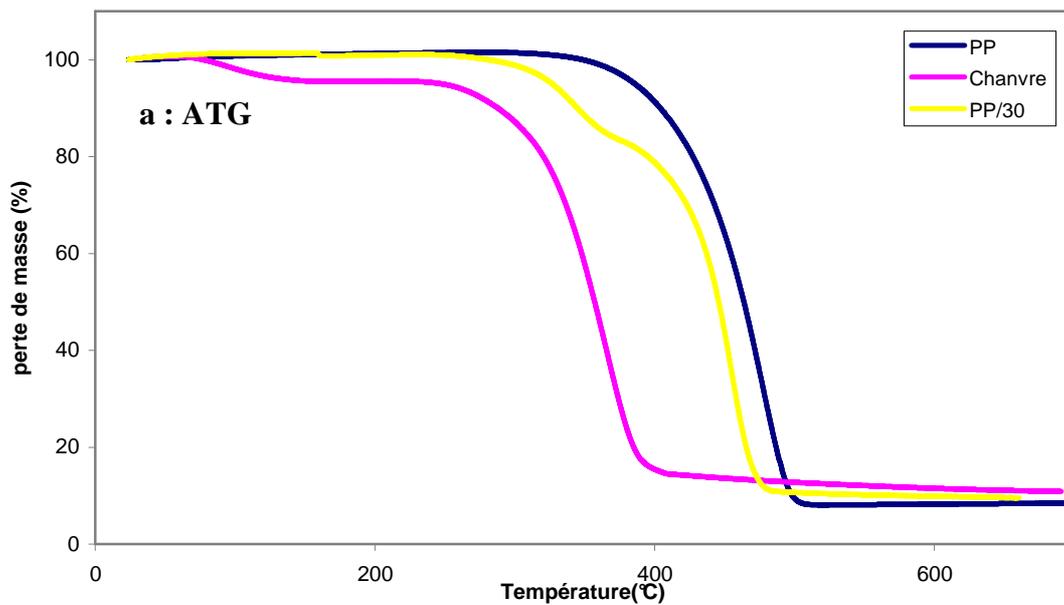
- sa structure,
- sa masse molaire,
- la présence ou non d'additifs (plastifiants) qui tend à diminuer la capacité à cristalliser;

II. Composites à base de fibres de chanvre-Polypropylène PP

II.1. Analyse thermogravimétrique ATG

Comme cela a été décrit dans le chapitre "Matériels et Méthodes", l'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau. Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée (DTG) de l'ATG. Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics. On perd toutefois une information essentielle : la masse résiduelle de l'échantillon en fin d'expérience.

La **figure 57** montre le comportement thermogravimétrique ATG (a) et DTG (b) du polypropylène PP, de fibres de chanvre et à titre de comparaison d'un système NTC/PP à 30% en fibres.



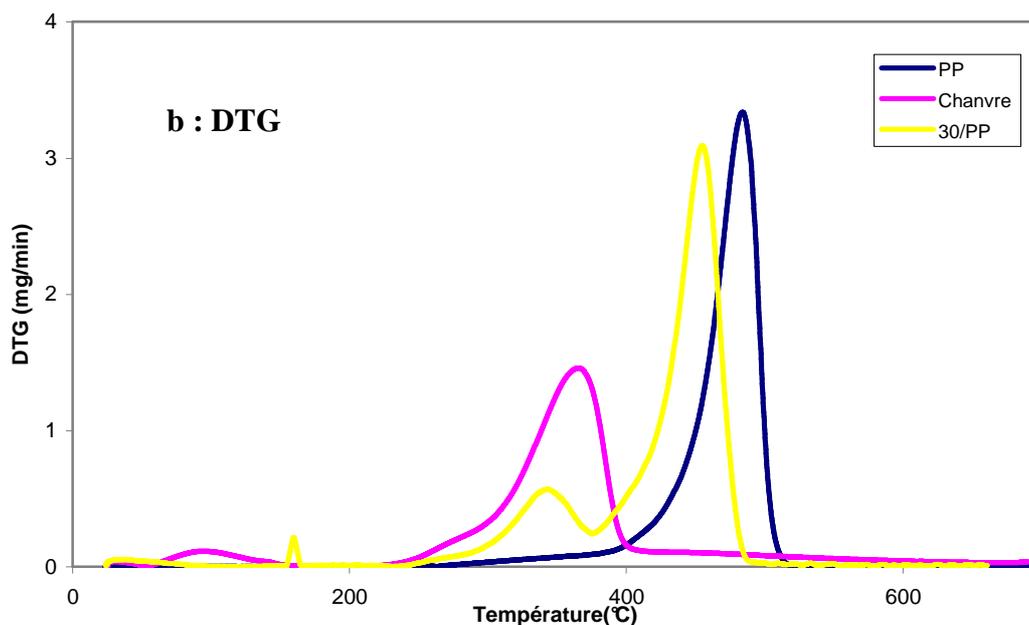


Figure 57: Analyse thermogravimétrique : PP, fibres de chanvre brutes, composite 30% NTC/PP :
(a) ATG, (b) DTG

Il ressort de nombreuses études^{157, 158} qui portent sur la dégradation thermique du PP qu'au delà de 500°C, les chaînes du polymère sont complètement dégradées. Dans notre cas, on observe que sa décomposition débute vers 390°C et continue jusqu'à atteindre la température maximale de décomposition à 476°C. A cette température, les chaînes du polymère sont complètement dégradées. La décomposition est totalement achevée au delà de 500°C et la masse résiduelle ne représente que 12% de la masse initiale.

Pour les fibres de chanvre, on distingue trois régions de perte de masse: 62-130°C, 230-400°C et > à 400°C. La première région observée correspond à la déshydratation de la fibre jusqu'à 130°C. Au delà de cette zone, et jusqu'à 230°C, la masse varie peu ce qui montre une bonne stabilité thermique. A partir de cette température, on observe une perte de masse qui se traduit par un épaulement sur la courbe DTG et qui est relié à la décomposition des fibres par dépolymérisation des hémicelluloses et des pectines. Un maximum de dégradation apparaît à environ 371°C (soit 100°C de moins par rapport à la matrice), qui traduit la dégradation de la cellulose. Au delà de 500°C, la masse varie peu et le taux massique résiduel est d'environ 9,3%.

¹⁵⁷ Ganan. P, Mondragon. I, **Thermal and degradation behaviour of fique fiber reinforced thermoplastic matrix composites**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2003), 73, p.783-785.

¹⁵⁸ Joseph. P.V, Joseph. K, Thomas. S, Pillai. C. K. S, Prasad. V. S, Groeninckx. G, **The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites**, Composites : partA (2003), 34, p.253-266

Partie expérimentale :

Dans un matériau lignocellulosique soumis à un programme de montée en température, les hémicelluloses se décomposent généralement les premières, suivies par la cellulose et la lignine¹⁵⁹. Ces réactions ont lieu essentiellement dans la région amorphe des fibres et continuent à se produire jusqu'à ce que le degré de polymérisation devienne constant¹⁶⁰.

Dans le cas de composites à 30% de renforts, les courbes DTG ne correspondent pas à ce que l'on obtiendrait en additionnant les contributions partielles de chaque constituant (chanvre et PP) puisqu'on observe un décalage en température. Nous observons :

- (i) un pic de faible intensité à $T = 351^{\circ}\text{C}$ (contre 371°C pour la fibre seule), qui correspond à la dégradation de la fibre. Ce décalage vers les faibles températures montre une stabilité thermique des fibres amoindrie. Ce n'est pas l'association avec le polypropylène qui est à l'origine de cette variation. Il est essentiel de rappeler que les fibres dans le matériau composite ont déjà subi de nombreuses contraintes (mécaniques et thermiques) au cours de l'extrusion du mélange ce qui n'est pas le cas de nos fibres brutes.
- (ii) un pic de forte intensité à 460°C , déplacée vers une région de température plus basse que celle de la matrice, qui correspond à la dégradation des chaînes du polypropylène.

A partir de ces observations, il est clair que l'incorporation de fibres diminue la stabilité thermique globale du PP. Pour expliquer ce décalage, on ne peut pas incriminer le procédé d'extrusion qui favorise la scission des chaînes de polymère (et accessoirement fragilise les fibres) puisque le PP analysé a, lui aussi, subi l'extrusion. L'hypothèse la plus probable est la réaction des produits de dégradation des fibres sur la matrice.

II.1.1. Influence de la teneur en fibres :

La **figure 58** présente les courbes DTG des matériaux composites chanvre brut/PP à différentes teneurs.

¹⁵⁹ Szabo. P, Varheygi. G, Till. F, **Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis***, J Anal. Appl. Pyrol, (1996), 36, p.179-190.

¹⁶⁰ Wielage. B, Lampke. T, Marx. G, Nestler. K, Starke. D, **Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibers and polypropylene**, Thermochimica Acta (1999), 337, p.169-177.

Partie expérimentale :

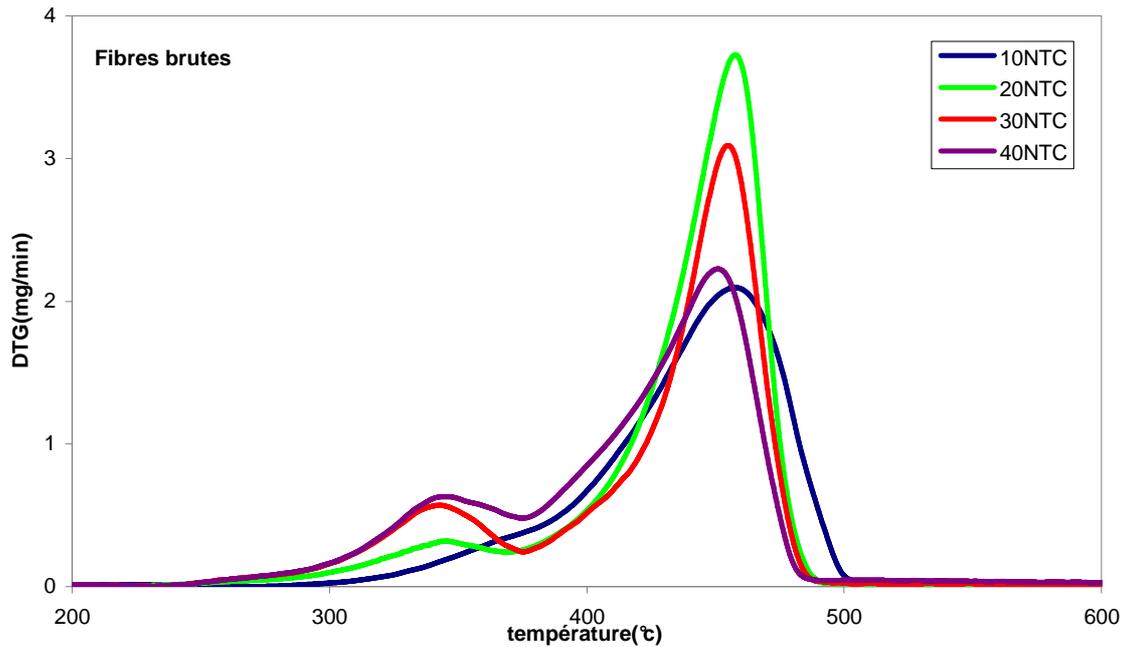


Figure 58: Thermogramme DTG des composites NTC/PP

A faible taux, la décomposition de la fibre n'apparaît que sous la forme d'un épaulement de faible intensité. Il faut attendre des teneurs de l'ordre de 20% pour qu'un pic soit clairement observable. L'examen du pic majeur de décomposition montre que la température de décomposition est maximale pour un taux de 20% en fibres. Ces différences sont dues principalement à des réactions et des interactions complexes entre les fibres et la matrice qui peuvent entraîner la scission de la chaîne polymère et donc affecter la stabilité thermique ¹⁶⁰. Au cours du processus de fabrication, le mélange est plus visqueux que le polypropylène ce qui favorise les phénomènes de friction entre le polymère et les charges et de cisaillement des chaînes de polymère.

II.1.2. Influence du traitement

La figure 59 présente l'évolution de la température de dégradation des composites en fonction de la teneur en fibres brutes ou traitées. Dans le cas des composites à base de renforts bruts, et quel que soit le taux de fibres, la température maximale de dégradation est atteinte à environ 460°C. Dans le cas des renforts traités, elle est atteinte aux environs de 490 °C, et il semble qu'on passe par un maximum pour une teneur en fibres de 20%. On note en effet, pour les hauts ratios, un léger décalage vers des valeurs inférieures mais la température de dégradation demeure toujours supérieure à celle de la matrice.

Partie expérimentale :

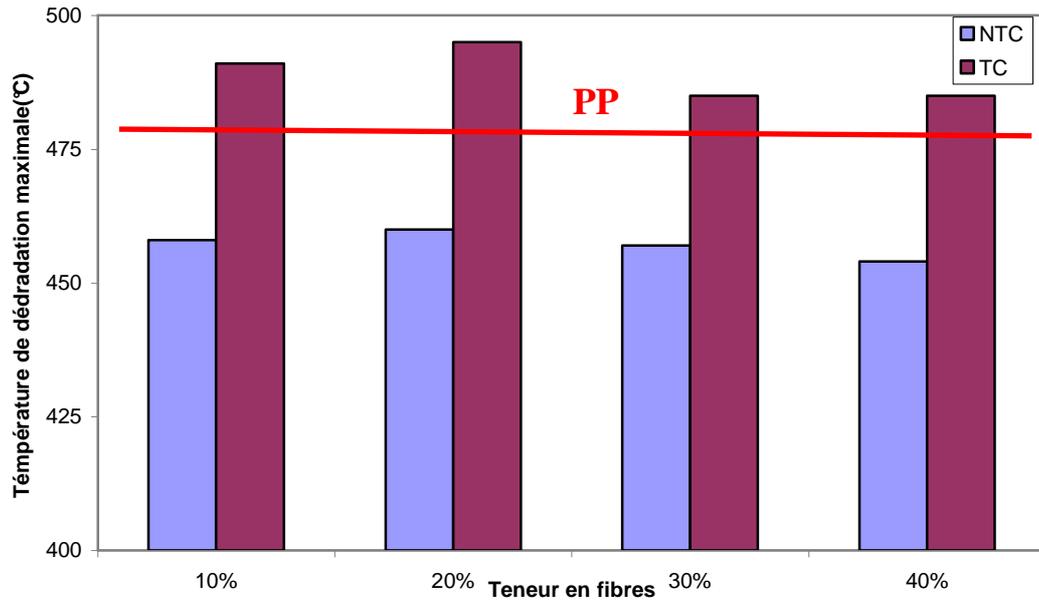


Figure 59: Evolution de la température maximale de dégradation des composites en fonction de la teneur en fibres brutes ou traitées.

Ces résultats montrent que les composites à base de fibres traitées sont plus stables thermiquement que la matrice seule et les composites à base de renforts bruts.

Il est bien connu qu'une modification chimique¹⁶¹ ou physique¹⁶² des fibres améliore l'adhésion entre renfort et matrice et a pour conséquence une meilleure stabilité des matériaux composites. Dans une étude, *Jiminez et al*¹⁶² rapportent des résultats similaires aux nôtres. Ces auteurs ont montré que la stabilité thermique de composites fibres végétales traitées plasma/Acétobutyrate de cellulose (CAB) est nettement améliorée par rapport aux composites à base de renforts bruts. Cet effet est attribué au traitement plasma qui modifie la composition chimique en éliminant les acides gras, cires et une partie des hémicelluloses et pectines, qui sont moins stables thermiquement que la lignine et la cellulose¹⁶³.

Dans notre cas, même si l'on ne peut exclure d'autres hypothèses, c'est plutôt l'effet d'ancrage mécanique qui explique nos résultats. L'insertion du polymère dans les pores, les cavités et entre les couches superficielles des fibres contribue à l'amélioration de l'adhésion et par conséquent, une meilleure stabilité thermique est atteinte.

¹⁶¹ Nada. A, Hassan. M, **Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives**, Poly. Degra. Stab. (2000), 67, p.111.

¹⁶² Jiminez. B, Juntaro. A, Bismarck. J, **Effect of atmospheric air pressure plasma treatment on the thermal behaviour of natural fibers and dynamical mechanical properties of randomly oriented short fibre composites**, J. Biobased Materials and bioenergy, 2008, 2, p.264-272.

¹⁶³ Sain. M, Panthapulakkal. S, **Green composites: polymer composites and the environment**, edited by C. Baillie, CRC Press, Boca Raton (2004), 1, p.181-232.

Partie expérimentale :

II.2. Analyse dynamique mécanique DMA

Les résultats de DMA obtenus pour les composites NTC/PP sont reportés sur la **figure 60** qui montre l'évolution du module de conservation en fonction de la température, à une fréquence d'un Hertz.

Conformément à ce qui est reporté dans la littérature¹⁶⁴, trois zones de températures sont distinguées :

- (i) la région vitreuse, de -50 à 10 ° C ;
- (ii) la zone de transition vitreuse, de 10 à 80° C ;
- (iii) la zone caoutchoutique, au-dessus de 80 ° C ;

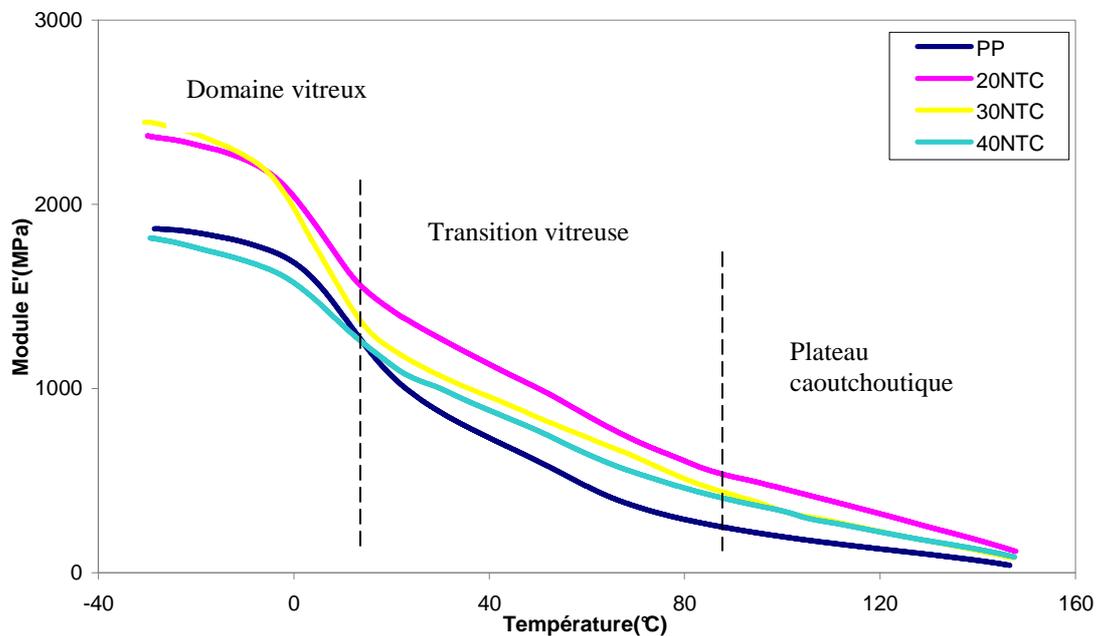


Figure 60: Evolution du module de conservation E' en fonction de la température pour des composites chanvre brut /PP [freq: 1Hz]

Dans le cas de la matrice, le module de conservation E' diminue significativement en fonction de la température suite au ramollissement progressif du matériau et à l'augmentation de la mobilité segmentaire. Ce phénomène est observé uniquement dans la partie amorphe tandis que la zone cristalline reste solide jusqu'à la température de fusion.

Quelle que soit la teneur en fibres, l'allure générale des courbes est identique. La chute de module E' observée entre 0 et 10°C peut être attribuée à la relaxation principale des chaînes associée au phénomène de transition vitreuse, et E' continue de décroître jusqu'à la température de fusion non visible ici.

Partie expérimentale :

Quelle que soit la température, après ajout de fibres (20 et 30%), on observe un accroissement du module de conservation que l'on peut expliquer par l'amélioration de la rigidité du polypropylène et un meilleur transfert de la contrainte à travers l'interface (de la matrice vers les fibres). Néanmoins, à hautes températures (plus de 100°C), le gain apporté par les fibres est moins important. En effet, quand le ramollissement prend effet: (i) l'écoulement du polymère s'accroît, (ii) les interactions entre la matrice et les charges sont fortement abaissées. Par conséquent, le transfert de la contrainte n'est pas suffisant pour atteindre des valeurs élevées de E' .

Pour un taux de (40%), le module de stockage peut baisser légèrement par rapport à la matrice du fait de la présence de défauts en volume (trous et pores).

En règle générale, quand le taux de fibres augmente et que les particules sont bien dispersées, la mobilité des segments de polymère diminue et la rigidité du matériau s'accroît.

La **figure 61** montre l'évolution du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour différentes teneurs en fibres.

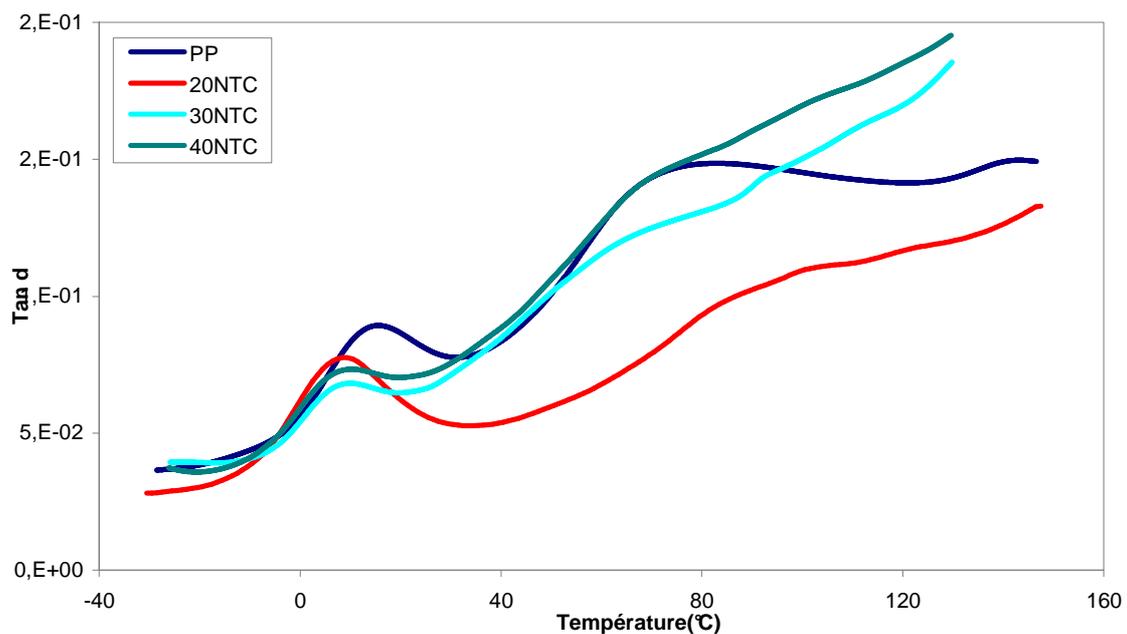


Figure 61: Evolution du facteur de perte en fonction de la température pour des composites chanvre brut/PP [fréq : 1Hz].

Les mesures d'amortissement donnent des informations pratiques sur la température de transition vitreuse T_g . Le pic de température est directement lié à la valeur de T_g de la matrice et les valeurs maximales de $\tan \delta$ ainsi que la chute du module de stockage nous renseignent sur les phénomènes de relaxation qui ont eu lieu.

Partie expérimentale :

Dans le cas du polypropylène, nous observons deux relaxations.

- (i) La relaxation principale est relative à la zone de transition vitreuse et indique la Tg des parties amorphes à 15°C.
- (ii) La relaxation secondaire à 80°C est attribuée à un mécanisme de glissement lamellaire et de rotation dans la phase cristalline¹⁶⁴.

En ce qui concerne le polypropylène renforcé de fibres de chanvre brut, on observe trois effets :

- (i) Un décalage de Tg vers les faibles températures (10°C) qui peut être attribué à un effet nucléant généré par la présence des fibres. La cristallisation du polymère est alors accélérée et on obtient une zone amorphe plus hétérogène qu'en l'absence de renfort.
- (ii) Une baisse des valeurs maximales de $\tan \delta$ qui peut être reliée à la diminution de la mobilité des chaînes contrariée par la présence des fibres.
- (iii) Une deuxième relaxation autour de 100°C. Dans cette région, l'épaulement relatif à la relaxation s'aplatit progressivement avec l'augmentation du taux de fibres. Le mouvement lamellaire dans la phase cristalline semble être fortement affecté par l'augmentation de la proportion en fibres.

Nos résultats sont en accord avec les travaux de *Lopez-Manchado et al*¹⁶⁵ qui observent que l'incorporation de fibres courtes (20%), contribue à baisser la température de transition vitreuse et à augmenter la valeur du module de perte G'' en cisaillement d'un polypropylène. Les auteurs voient en ces observations la manifestation de mécanismes dissipatifs aux interfaces fibre/matrice favorisés par les traitements de surface des charges visant à améliorer l'adhésion. Par ailleurs, *Joseph et al*¹⁶⁶ rapportent que la mobilité des chaînes macromoléculaires est réduite au voisinage des charges ce qui entraînerait une augmentation de la température de relaxation principale.

¹⁶⁴ Nunez. A, Kenny. J, Reboredo. M, **thermal and dynamic mechanical characterisation of polypropylene wood flour composites**. Poly Eng Sci (2002), 42, 4, p.733-742;

¹⁶⁵ Lopez-Manchado. M.A, Arroyo. M, **Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites**, Polymer (2000), 41, p.7761-7767.

¹⁶⁶ Joseph P.V, Mathew. G, Groeninckx. G, Thomas. S, **Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites** Composites (2003), 34, p.275-290.

Partie expérimentale :

La **figure 62** présente la variation de E' et de $\tan \delta$ en fonction de la température pour des composites à base de renforts traités. L'allure des graphes est la même que celle obtenue précédemment pour les composites à renforts bruts. On distingue toujours trois zones pour le module de conservation et deux zones de relaxation (zone secondaire de faible intensité) pour le facteur de perte.

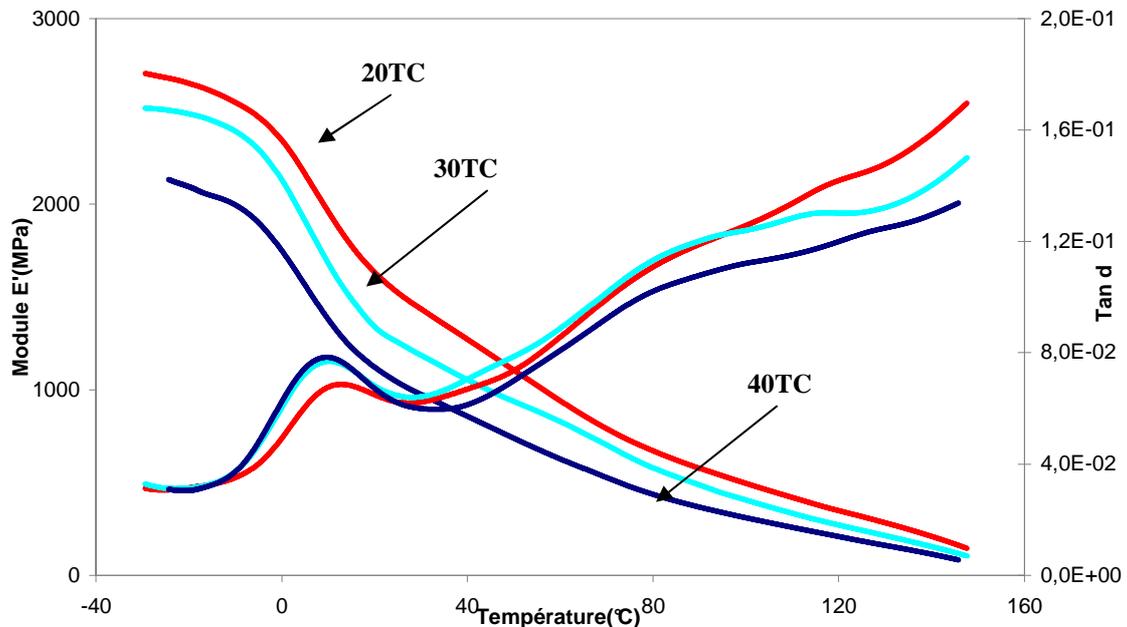


Figure 62: Variation du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température pour des composites chanvre traité/PP [fréq : 1Hz]

Pour les systèmes à base de fibres traitées, les modules de conservation sont légèrement accrus comparés à ceux relatifs aux matériaux à base de renforts bruts (cf. Tableau 22 de synthèse p 134). À faible température (entre -40° et 60°C), les valeurs les plus élevées des modules E' sont atteintes pour des taux de fibres de 20 et 30%. À des températures plus élevées, le ramollissement prend effet et nous obtenons presque les mêmes valeurs de E' pour tous les matériaux.

L'augmentation du module de stockage peut ici être également expliquée par une meilleure interaction fibres/matrice après traitement corona. On peut aussi envisager une meilleure organisation des petits cristaux localisés à l'interface et la création d'une phase transcristalline entre les composés.

En ce qui concerne les informations déduites à partir de l'évolution du facteur de perte, on remarque que la valeur de T_g augmente légèrement (10° à 13°C) lorsque les renforts sont traités mais reste légèrement en dessous de celle de la matrice. Ce gain en température

Partie expérimentale :

tendrait à montrer que les composés présentent une meilleure adhésion. Une fois de plus, on met l'accent sur la bonne adhésion fibre/matrice en partie attribuée à l'ancrage mécanique.

*Jiminez et al*¹⁶² rapportent le même effet du traitement plasma sur les propriétés viscoélastiques (module E' et $\tan\delta$) de composites fibres végétales traitées plasma/ Acétobutyrate de cellulose (CAB). Ces auteurs ont observé une augmentation du module de conservation E' et une légère augmentation de la température de transition vitreuse T_g pour les composites à base de renforts traités plasma. Cet accroissement des propriétés viscoélastiques provient de l'augmentation de l'adhésion fibre/matrice et d'un meilleur transfert de la contrainte. Des résultats identiques ont aussi été rapportés par ailleurs^{167, 168}.

II.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC:

L'analyse DSC a été réalisée selon les conditions détaillées dans le chapitre dédié aux matériels et méthodes.

La **figure 63** présente le thermogramme de la matrice PP lors de la seconde montée en température. L'allure de la courbe montre qu'il s'agit d'un polymère semi-cristallin composé d'une seule phase cristalline de type α . Le taux de cristallinité est estimé à environ $X_r = 75,4\%$, en considérant l'enthalpie du cristal parfait à 139 J/g ^{169, 170}.

L'évolution du flux de chaleur montre un pic de fusion endothermique unique ($T_f = 163,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Lors du refroidissement, on observe un pic de cristallisation (non présenté ici) exothermique unique ($T_c = 120^\circ\text{C}$). Ceci signifie que le PP possède localement une structure ordonnée qui donne lieu à un phénomène de fusion. Le même profil de thermogramme est observé pour les composites renforcés de fibres brutes et traitées (**annexe DSC**).

¹⁶⁷ Qiu. W, Zhang. F, Endo. T, **effect of maleated polypropylene on the performance of polypropylene/cellulose composites**, Poly Compos, (2005), 26, p.448-453.

¹⁶⁸ Awal. A, Ghosh. S. B, Sain. M, **thermal properties and spectral characterization of wood pulp reinforced bio composites fibers**, (2010), 99, p.695-701.

¹⁶⁹ Duplay C. « thèse de doctorat : **Influence de la structure moléculaire sur la cinétique de cristallisation de polypropylènes en écoulement de cisaillement** », Ecole des Mines de Paris, (2001).

¹⁷⁰ Jay. F, Thèse de doctorat : **Etude de la cristallisation de polypropylènes en écoulement – Application a la modélisation du procédé d'extrusion de film a plat – Propriétés mécaniques résultantes** » Ecole des Mines de Paris, (1996).

Partie expérimentale :

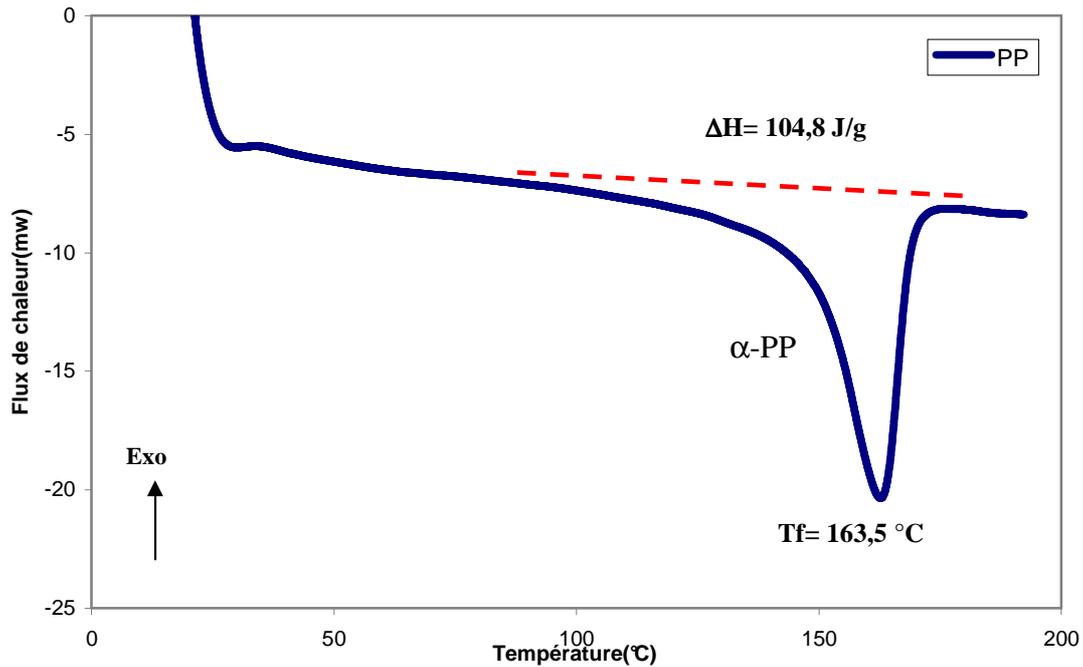


Figure 63: Thermogramme DSC pour la matrice PP

Le **tableau 20** résume les propriétés thermiques des mélanges chanvre/PP obtenues par analyse DSC.

Tableau 20. Propriétés thermiques des composites fibres de chanvre /PP obtenues par DSC

	% renforts	Tc(°C)	Tf	ΔH (J/g)	Xr(%)
Matériaux à renforts bruts	0	120	163,5	104,8	75,4
	20%	121,3	161,6	104,8	75,4
	40%	121,6	161,6	83,1	59,7
Matériaux à renforts traités	20%	121,1	162,3	113,6	81,7
	40%	120,75	159,6	86	61,6

Tf : température de fusion, Tc : température de cristallisation obtenue à partir de la courbe de refroidissement non présentée ici, ΔH : enthalpie spécifique de fusion ramenée à la fraction de la matrice

Pour les mélanges renforcés de fibres brutes, la température moyenne de fusion (Tf) est atteinte à 161,6°C (-2°C par rapport à la matrice). Après refroidissement, un pic exothermique est observé et la température moyenne de cristallisation (Tc) est d'environ 121,5°C (+ 1,5°C par rapport à la matrice). Lorsqu'on utilise des fibres traitées, les températures de fusion ou de cristallisation demeurent autour de 161°C et 120°C respectivement.

Partie expérimentale :

S'agissant de la cristallinité, l'ajout de 20% de fibres brutes n'affecte pas le taux de cristallinité de la matrice. Tout porte à croire que les interactions entre les fibres et la matrice sont faibles et pas suffisamment significatives pour altérer la cristallinité du PP¹⁷¹. A 40% de taux de charges (fibres brutes), il est probable que la présence de fibres enchevêtrées et d'agrégats empêche partiellement les chaînes de polymère de cristalliser au cours du refroidissement intervenant dans la fabrication des matériaux.

A partir du moment où les fibres sont traitées, leur introduction à 20% augmente significativement le taux de cristallinité. Cela traduit des interactions plus fortes qu'en l'absence de traitement et donc un effet nucléant plus important. Dans le cas d'une modification chimique, *Joseph et al*¹⁷² rapportent une nette amélioration du taux de cristallinité des composites fibres de sisal/PP. Ceci a été expliqué par le fait que les fibres de renforts, après avoir été modifiées chimiquement, jouent un rôle nucléant. Leur présence permet d'accélérer la cinétique de cristallisation des chaînes de polypropylène et favorise la création d'une zone transcristalline autour de la fibre. Par contre, dans une autre étude, *Awal et al*¹⁶⁸ montrent que l'incorporation des fibres de bois dans un composite bois/PP n'affecte pas les propriétés du mélange fondu. Compte- tenu de l'importance du gain (75,4 à 81,7%) observé sur nos composites, on pourrait aussi envisager la formation d'une nouvelle phase transcristalline ou de sphéroïdes à l'interface. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas d'une matrice PP chargée de fibres de bambou¹⁷³, et pour des systèmes fibres de jute/PP¹⁷⁴. Toutefois les thermogrammes de nos composites ne permettent pas de conclure sur l'existence de cette nouvelle phase.

A 40% en fibres, comme précédemment, le taux de cristallinité chute dramatiquement. Pour cette teneur, il semble que le traitement corona n'ait pas d'effet notable sur la cristallinité et que c'est uniquement la teneur en fibres qui demeure le paramètre influent.

Ces observations nous ont conduits à entreprendre des analyses par diffraction aux rayons X pour vérifier l'existence d'une nouvelle phase cristalline.

¹⁷¹ Araujo. J.R, Waldman. W.R, De Paoli. M.A, **Thermal properties of high density polyethylene composites with naturak fibres: coupling agent effect**, Polymer degradation and stability (2008), 93, p.1770-1775.

¹⁷² Joseph. P.V, Joseph. K, Thomas. S, Piali. C.K.S, Prasad. V.S, Groeninckx. G, Sarkissova. M, **The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylène composites**. Composites : Part A, (2003), 34, p. 253-266.

¹⁷³ Mi. Y, Chen. X, **Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: Crystallization and interfacial morphology**, J applied polymer science (1997), 64,p.1267.

¹⁷⁴ Bhattacharya. S. K, Shembekar. V. R, **Study of transcristalline morphology of polypropylene in composites containing polypropylene and jute fibres**, Macromolecular reports,,(1995), 32, p.485-498.

Partie expérimentale :

II.4. Analyse par diffraction aux rayons X DRX

Afin d'examiner plus en détail l'influence du taux de fibres et du traitement corona sur les phases cristallines du polymère, des analyses par diffraction aux rayons X ont été réalisées. La **figure 64** montre les diffractogrammes obtenus pour le polypropylène et les fibres de chanvre.

Dans le cas des fibres de chanvre, deux pics sont identifiés :

- (i) un pic de forte intensité ($2\theta=22,5$), qui correspond au plan (0 2 0), relatif à la présence des molécules de cellulose ;
- (ii) un pic de faible intensité ($2\theta=15,7$), qui correspond au plan (1 1 0), lié à la présence de lignine et d'hémicelluloses ;

Ce résultat montre que la cellulose des fibres de chanvre est exclusivement de type I ¹⁷⁵. **Krassig**¹⁷⁶ a rapporté que les plans de diffraction majeurs de la cellulose sont (1 1 0), (0 1 2) et (0 2 0) respectivement à $2\theta= 14,8, 20,7$ et $22,5^\circ$.

Pour la matrice PP, plusieurs pics de faible ou forte intensité peuvent être identifiés à $2\theta = 14,05 ; 16,91 ; 18,53 ; 21,22 ; 21,84$. En se référant aux données présentées dans le **tableau 21** et tirées de la littérature^{177,178}, nous interprétons le diffractogramme de la façon suivante :

La matrice est composée majoritairement de cristaux de phase α ($2\theta = 14,05 ; 16,91 ; 18,53 ; 21,84$). La raie relative à la phase β à $2\theta= 16,09$ est quasi inexistante et apparaît toutefois sous la forme d'un petit épaulement. De plus, nous observons un pic mixte α et β respectivement à $2\theta= 21,22$ et $21,84$.

¹⁷⁵ Ouajai. S, Shanks. R.A, **Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments**, Polymer degradation and stability (2005), 89, p.327-335.

¹⁷⁶ Krassig. H, **Proceeding of the eighth cellulose conference**. New York: Syracuse; (1975), p.777-90.

¹⁷⁷ Mandoza. R, thèse de doctorat : **Morphologie induites dans les pièces en polymère moulées par injection** » Ecole de mines de Paris (2006)

¹⁷⁸ Kadota. M, Cakmak. M, Hamada. H, **Structural hierarchy developed in co-injection molded polystyrene/polypropylene parts**, Polymer (1999), 40, p.3119

Partie expérimentale :

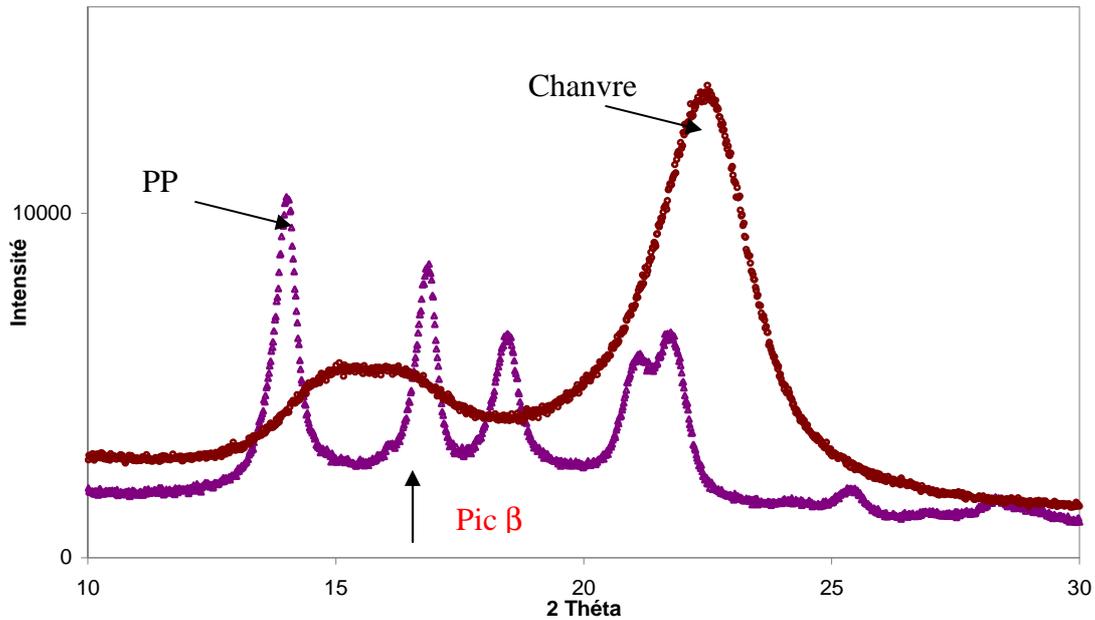


Figure 64: Diffractogramme DRX pour PP et chanvre brut

Tableau 21. Pics de diffraction relatifs aux différentes phases de PP
(Selon Mandoza¹⁷⁷, Kadota et al¹⁷⁸)

Angle (2θ)	14,13	14,17	16,08	17,01	18,61	20,42	21,14	21,36	24,59
Phase	α ₁	β	β	α ₂	α ₃	γ	β	α	α
plan	110	210	300	040	130	117	301	111	131
d (Å°)	6,27	6,245	5,61	5,195	4,77	4,35	4,20	4,16	3,62

La **figure 65** présente le diffractogramme du polypropylène chargé avec différents taux de fibres brutes. L'allure générale du diffractogramme est similaire à celle obtenue pour la matrice seule. Les mêmes pics apparaissent mais avec des intensités légèrement moins élevées, ce qui demeure logique compte-tenu de la diminution de la quantité de PP. L'intensité des pics α tend à diminuer progressivement en fonction du taux de fibres. En outre, nous observons la forte augmentation du pic à $2\theta = 16,09$ qui apparaît maintenant distinctement et dont l'intensité est maximale pour une teneur de 20%. Par conséquent, on en déduit que la présence des fibres de chanvre favorise la germination des sphéroïdes de type β.

Partie expérimentale :

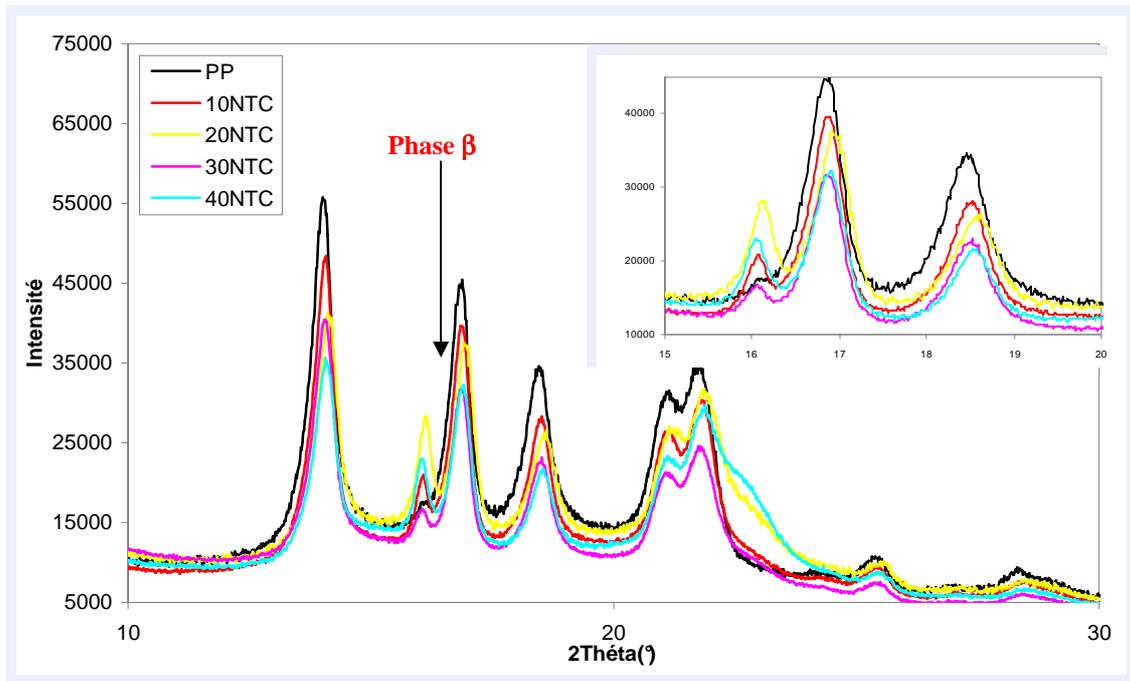


Figure 65: Diffractogramme DRX pour les composites NTC/PP à différentes proportions en fibres

En ce qui concerne les mélanges à base de renforts traités (*figure 66*), l'allure des diffractogrammes ainsi que les pics relevés sont similaires aux cas précédents. Cependant, le pic β a quasiment disparu sauf pour un taux de fibres de 20%.

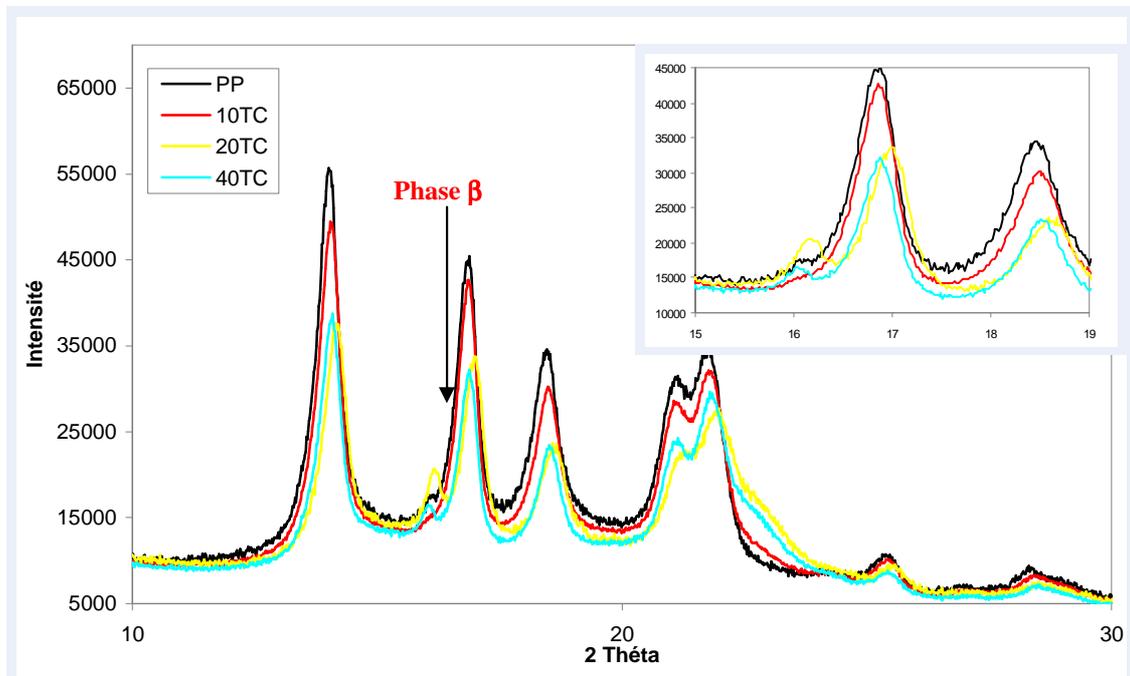


Figure 66: Diffractogramme DRX pour les composites TC/PP à différentes proportions en fibres.

Partie expérimentale :

Les résultats de DSC tendent à montrer que le taux de cristallinité est peu affecté par l'ajout de 20% de fibres. On peut supposer que soit la phase α diminue soit que la proportion de cette nouvelle phase β est faible. Nous avons donc tenté d'évaluer la proportion de cette dernière (**notée K**). a ces fins, nous avons eu recours à la formule proposée par *Nunez et al*¹⁶⁴ :

$$K = H_{\beta} / (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})$$

avec **H** hauteur de la raie correspondante.

Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 22**.

Tableau 22 : Valeurs obtenus pour la quantité de la phase β (K)

	Matrice	Composites à renforts bruts				Composites à renforts traités			
		10%	20%	30%	40%	10%	20%	30%	40%
K	-	-	0,180	0,078	0,025	-	0,070	0,041	0,017

Les valeurs de K estimées varient entre 0,18 et 0,025 pour les composites à renforts bruts et de 0,070 à 0,017 pour les composites à renforts traités. La quantité relative de la phase β tend à diminuer quand la teneur en fibres (traités ou non) augmente. En se référant aux travaux de *Varga*¹⁷⁹, on peut considérer que les renforts ne se comportent pas comme un agent β -nucléant puisque les valeurs de K obtenus pour nos matériaux sont inférieurs à 0,3. Toutefois à 20% de fibres non traitées, la valeur s'approche de ce seuil. Il est difficile d'interpréter à ce stade la diminution du facteur K lorsque les fibres sont traitées. Les résultats de ces expériences tendent à montrer que des interprétations sur les variations de cristallinité sont difficiles à interpréter si on les confronte aux conclusions des expériences DSC.

¹⁷⁹ Varga, J. **Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene** *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Karger-Kocsis, J., Ed.; Chapman & Hall, (1995) 1, p.56-115.

III. Autres systèmes de matériaux composites

III.1. Analyse thermogravimétrique

En ce qui concerne les matériaux composites miscanthus/PLA, la **figure 67** présente la cinétique de perte de masse et de décomposition du PLA, des fibres de miscanthus et d'un composite à 30% de renforts bruts.

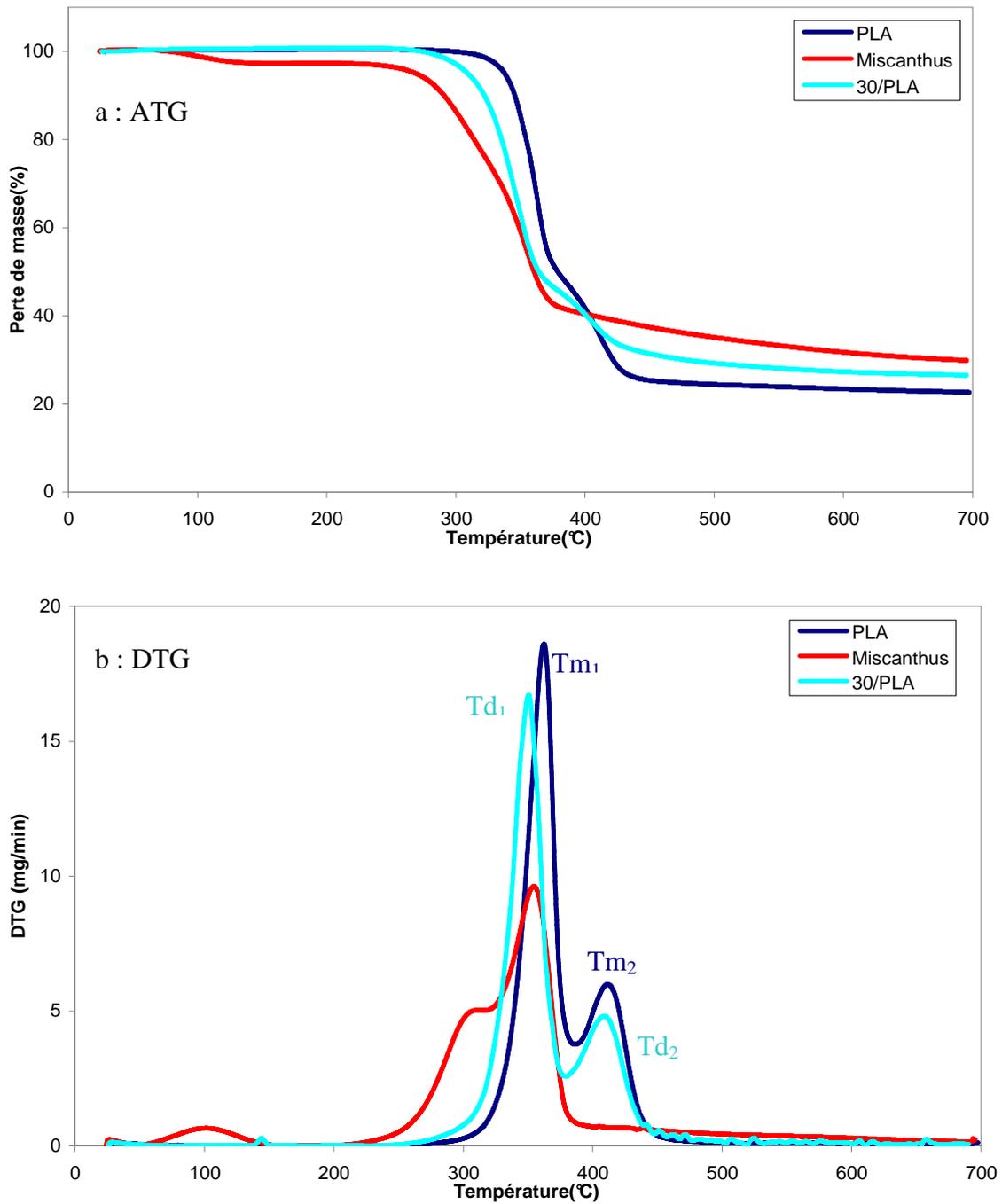


Figure 67 : Analyse thermogravimétrique : PLA, fibres de miscanthus et composite miscanthus (30%)/PLA
(a) ATG et (b) DTG.

Partie expérimentale :

Le polymère PLA présente une cinétique de perte de masse quasi constante jusqu'à 320°C. A partir de cette température, les chaînes macromoléculaires commencent à se dégrader progressivement jusqu'à 430°C. Ces phénomènes se traduisent par deux pics de décomposition à $T_{m1} = 365^\circ\text{C}$ et $T_{m2} = 416^\circ\text{C}$ que l'on distingue clairement sur la courbe DTG. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature¹⁸⁰, même si l'on trouve des contributions^{181, 182} dans lesquelles un seul pic de décomposition est observé aux environs de 360°C.

Pour les fibres de miscanthus, on observe trois régions de perte de masse: 85-135°C, 265-380°C et 380-700°C. Comme pour les fibres de chanvre, la première région (jusqu'à 135°C) correspond à la déshydratation de la fibre. Au delà de cette zone, et jusqu'à 260°C, la masse varie peu ce qui montre une bonne stabilité thermique. A partir de cette température, on observe une perte de masse qui traduit la dépolymérisation des hémicelluloses, des pectines puis de la cellulose. Un maximum de dégradation apparaît à environ 357°C. Au-delà de cette température, c'est la dégradation de la lignine qui se poursuit. Même si la température exacte de dégradation de la lignine dans les fibres cellulosiques n'est pas connue, elle est donnée à 450°C pour la lignine dans le bois¹⁸³.

Dans le cas du système PLA renforcé de fibres de miscanthus brutes (30%), le thermogramme présente deux pics de décomposition : d'une part, on retrouve un pic à $T_{d1} = 352^\circ\text{C}$ attribuable à la décomposition totale des fibres, et d'autre part un pic autour de $T_{d2} = 414^\circ\text{C}$ qui correspond à la décomposition de la matrice. Les cinétiques de perte de masse de la matrice PLA et du composite PLA/30% sont très proches. Compte tenu de la présence des renforts au sein de la matrice PLA, le décalage de la température de dégradation vers les faibles valeurs traduit une chute de la stabilité thermique des matériaux. Ce constat est en étroite relation avec le manque d'affinité entre les composés (fibres/matrice). *Cheng et al*¹⁸⁴ rapportent les mêmes observations pour des matériaux composites PLA/fibres de plume de poulet.

¹⁸⁰ Nalbandi. A, **Kinetics of thermal degradation of polylactic acid under N₂ atmosphere**, Polymer, (2001), 10, p.371-376.

¹⁸¹ Babanalbandi. A, Hill; D.J.T, Hunter. D.S, **Thermal stability of poly lactic acid before and after γ radiolysis**, Polymer international, (1999), 48, p.980-984.

¹⁸² Dhanushka Hapuarachchi.T, Peijs. T, **Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural reinforced composites**, Composites: Part A, (2010), 41, p. 954-963.

¹⁸³ Gatenholm. P, Chihani. T, **Proceedings of the international workshop on frontiers of surface modifications and characterization of lignocellulosic fibers**, Sweden, May (1996)

¹⁸⁴ Cheng. S, Lau. K. T, Liu. T, Zhao. Y, Lam. P. M, **Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites**, Compo: part B, (2009), 40, p.650-654.

Partie expérimentale :

Dans la suite, pour alléger le contenu de notre manuscrit et faciliter la compréhension de nos résultats, nous avons choisi de regrouper l'ensemble des informations déduites à partir des courbes ATG et DTG pour les différents composites dans le **tableau 23**. Pour plus d'informations, les courbes expérimentales ATG et DTG sont données dans la partie annexe.

Tableau 23. Températures de dégradation des différents systèmes de composites

	polymère	% renforts bruts			% renforts traités		
		20	30	40	20	30	40
PP/chanvre	476,0	460,0	457,0	454,0	495,0	485,1	485,0
PP/miscanthus	476,0	471,6	468,4	469,1	482,6	481,5	479,1
PLA/chanvre	416,0	418,1	418,0	410,1**	433,0	433,1	431,0**
PLA/miscanthus	416,0	414,7	415,9	410,1	435,5	434,1	431,4

** température de dégradation d'un composite PLA/chanvre à 35%

L'acide polylactique semble peu voire non affecté par les renforts bruts (quelle que soit leur nature par ailleurs) puisque les variations observées ne vont pas au-delà de 2,1 °C, exception faite d'un taux de renfort de 40%. Pour cette teneur, le phénomène est compréhensible car la concentration en fibres est trop élevée pour permettre à la matrice de former un réseau stable. Par contre, l'ajout des fibres brutes diminue de façon significative la température de dégradation du polypropylène. Cette diminution est d'autant plus nette dans le cas où le chanvre est utilisé comme renfort (l'effet des fibres est ici plus important). Ces variations, d'une matrice à l'autre, peuvent trouver une explication dans leur nature chimique. L'acide polylactique est un polymère hydrophile contrairement au polypropylène. Il est donc logique de penser que l'ajout des fibres, elles aussi hydrophiles, va plus affectée le PP que le PLA. Que les fibres altèrent la stabilité d'un polymère n'est pas surprenant. Cela a été déjà mentionné dans d'autres travaux qui portaient sur le comportement thermique de mélanges polymère thermoplastiques/fibres naturelles^{153, 171}.

Après le traitement des renforts, quelle que soit la matrice, l'ensemble des matériaux composites montrent une augmentation significative de la température de dégradation qui, du coup, dépasse celle des matrices. La stabilité thermique est donc nettement améliorée. Comme nous l'avons précisé, le traitement corona des renforts permet d'augmenter la rugosité (soulèvement des couches superficielles "effet d'écailles") et de créer des cavités et irrégularités à la surface des fibres, qui servent de lieu d'insertion de la matrice polymère ce qui améliore l'interaction fibre/matrice.

Partie expérimentale :

L'effet de la nature des fibres est encore peu net après traitement. Dans le cas des systèmes chanvre/PP, le traitement corona a pour conséquence une augmentation de + 30°C de la température de décomposition contre seulement une dizaine de degrés pour les systèmes miscanthus/PLA. Ces résultats sont difficiles à interpréter. On pourrait en effet évoquer la morphologie des charges et avancer l'hypothèse que les fibres de miscanthus ont une surface spécifique moins importante. Au cours du traitement, la surface disponible et susceptible d'être piège de transformation étant plus faible, les cavités, les irrégularités et la rugosité le sont aussi. En conséquence, la matrice dispose d'une surface d'insertion beaucoup que dans le cas des fibres de chanvre, d'où les résultats observés. Mais ces hypothèses et ces interprétations ne sont plus valables pour la matrice PLA. Les systèmes à base d'acide polylactique ne semblent pas montrer de sensibilité à la nature des fibres. Dans ce cas alors, peut être l'effet chimique est-il prépondérant sur l'effet physique.

III.2. Analyse dynamique mécanique

La **figure 68** montre l'évolution du module de conservation E' en fonction de la température pour les systèmes PLA renforcés de fibres brutes de miscanthus. Au vu de ces graphes, quatre zones peuvent être distinguées:

- (i) la zone de -50° à 50°C correspond à l'état vitreux : une faible chute de module est clairement observée autour de -40°C . Elle est liée à la relaxation principale au sein de la matrice,
- (ii) la zone de 50 à 70°C correspond à la zone de transition vitreuse : le module chute rapidement,
- (iii) la zone de 70 à 110°C est attribuée à une recristallisation secondaire du PLA ¹⁸⁵,
- (iv) à $T > 125^{\circ}\text{C}$, le plateau caoutchoutique indique la zone d'écoulement du polymère,

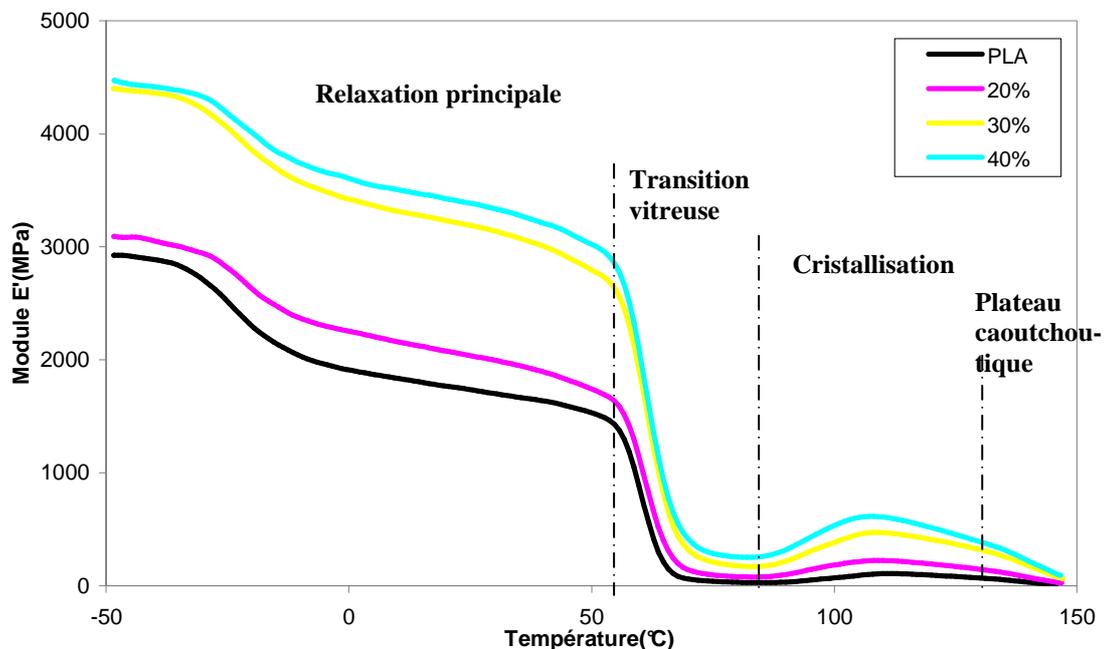


Figure 68: Evolution du module de conservation en fonction de la température pour les matériaux miscanthus brut/PLA [fréq : 1Hz]

Nous constatons que le module de stockage des matériaux composites est amélioré par rapport à celui de la matrice. Les plus grandes valeurs du module E' sont obtenues pour les composites à fortes teneurs en fibres. D'une part, ceci est expliqué par la présence des fibres qui permettent un meilleur transfert de la contrainte. La rigidité des matériaux composites reste nettement supérieure à celle de la matrice dans toute la gamme de température suite à la

¹⁸⁵ Pyda. M, Bopp. RC, Wunderlich. B, **Heat capacity of poly lactic acid.** J chem.. thermodyn, (2004), 36, p.731-42.

Partie expérimentale :

restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires¹⁸⁶. D'autre part, et d'une façon générale, les fibres de miscanthus sont connues pour leurs excellentes propriétés mécaniques et leur rigidité¹⁴⁹ et par conséquent, les propriétés de conservation de l'énergie élastique des matériaux composites sont nettement améliorées.

Dans le cas où les renforts sont traités (*figure 69*), les courbes présentent la même allure et les mêmes tendances. Les valeurs du module E' sont considérablement accrues par rapport aux systèmes à renforts bruts. C'est la conséquence d'une amélioration du contact interfacial fibres/matrice qui entraîne une réduction de la mobilité des chaînes et favorise un meilleur transfert de la contrainte entre les deux composés.

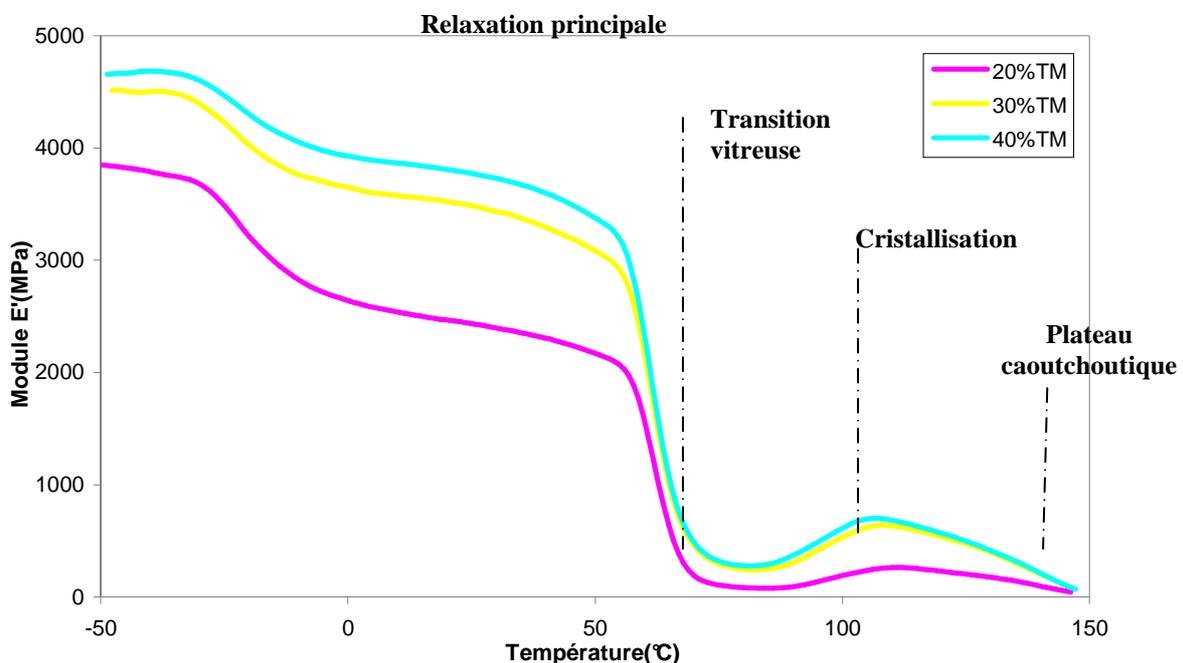


Figure 69: Evolution du module de conservation en fonction de la température pour les matériaux PLA/miscanthus traité

La *figure 70* présente l'évolution du facteur de perte en fonction de la température pour le PLA seul et pour les composites renforcés de fibres brutes et traitées.

Généralement, l'amortissement dans la région de la transition vitreuse mesure les imperfections d'élasticité et l'excès d'énergie appliqué pour déformer le matériau est dissipé sous forme de chaleur¹⁸⁷.

¹⁸⁶ Rana. AK, Mitra. BC, Banerje. AN, **Short jute fibre reinforced polypropylene composites: dynamic mechanical study.** J. Appld Polym Sci, (1999), 71, p.531-539.

¹⁸⁷ Menard. KP, **Dynamic mechanical analysis: A practical introduction,** Boca Raton, CRC Press; (1999).

Partie expérimentale :

Sur les courbes de la **figure 70**, on observe deux pics de relaxation qui sont localisés à environ -20° et 70°C . Le premier semble correspondre à une relaxation des chaînes du polymère. Le second, à environ 70°C , est attribué à la zone de transition vitreuse. Il apparaît que l'incorporation des renforts entraîne deux effets majeurs:

- (i) une légère augmentation de T_g . Généralement, un décalage vers les températures élevées correspond à une restriction du mouvement des molécules à cause de la forte interaction fibres/matrice qui peut provoquer une réticulation physique^{188, 189}.
- (ii) une réduction des valeurs maximales $\tan\delta$. Souvent observé dans la littérature¹⁹⁰, ce phénomène est expliqué par la diminution de la mobilité macromoléculaire et donc l'augmentation de la rigidité.

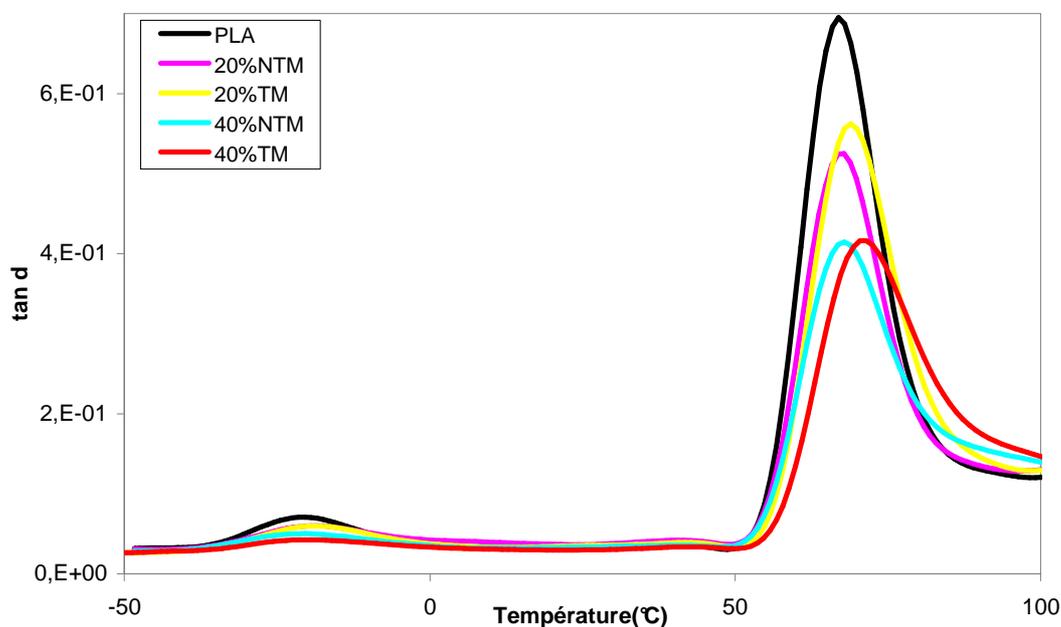


Figure 70: Evolution du facteur de perte en fonction de la température pour le PLA et les composites renforcés de fibres de miscanthus brutes ou traitées

Dans la suite, les **tableaux 24.a, 24.b, 24.c**, présentent un récapitulatif des modules de conservation pour l'ensemble des matériaux composites à 3 températures différentes (-20 , 20 , 100°C) ainsi que les valeurs de $\tan\delta$ et de T_g à partir des facteurs de perte.

Remarque : Par défaut de matière première, nous n'avons pas étudié les systèmes PLA/chanvre.

¹⁸⁸ Mathew. AP, Oksman. K, Sain. M. **Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid and microcrystalline cellulose.** J Appld Poly Sci, (2005), 97, p.2014-2025,

¹⁸⁹ Averous. L, Fringant. C, Moro. L; **Plasticised starch-cellulose interactions in polysaccharide composites** Polymer, (2001).42, p.6565-6572.

¹⁹⁰ Saha. N, Banerjee. A.N, **Dynamic mechanical study on unidirectional polyethylene glass fibre-PMMA and glass fibre PMMA composites laminates.** J Appld Poly Sci, (1996). 60, p.657-662.

Partie expérimentale :

Tableau 24.a : Module de conservation E' pou les composites chanvre/PP à différentes températures

	% renforts	Module de conservation E' (MPa)			Facteur de perte	
		Température (°C)			Tan δ	Tg
		-20	20	100		
PP	0	1846	1068	193	0,889	15,75
Composites à renforts bruts	20	2323	1426	455	0,077	9,46
	30	2380	1202	335	0,067	10,44
	40	1764	1126	333	0,073	10,45
Composites à renforts traités	20	2651	1631	493	0,068	14,50
	30	2488	1339	405	0,078	12,28
	40	2093	1120	309	0,077	12,65

Tableau 24.b : Module de conservation E' pour les composites miscanthus/PP à différentes températures

	% renforts	Module de conservation E' (MPa)			Facteur de perte	
		Température (°C)			Tan δ	Tg
		-20	20	100		
PP	0	1846	1068	193	0,889	15,75
Composites à renforts bruts	20	2820	1927	694	0,064	11,82
	30	3647	2490	921	0,064	11,82
	40	3976	3063	1230	0,060	10,84
Composites à renforts traités	20	3156	2183	777	0,068	12,60
	30	3980	2830	1027	0,065	12,70
	40	4109	3213	1354	0,060	12,44

Tableau 24.c : Module de conservation E' pour les composites miscanthus/PLA à différentes températures

	% renforts	Module de conservation E' (MPa)			Facteur de perte	
		Température (°C)			Tan δ (max)	Tg
		-20	20	100		
PLA	0	2282	1768	69	0,694	66,85
Composites à renforts bruts	20	2610	2079	183	0,524	67,78
	30	3832	3234	384	0,483	68,75
	40	4010	3427	534	0,414	67,85

Partie expérimentale :

Composites à	20	3208	2468	201	0,556	69,90
renforts traités	30	4052	3518	553	0,494	69,82
	40	4321	3806	634	0,416	71,44

Quelle que soit la nature de la matrice, le module de conservation diminue progressivement en fonction de la température. Ce dernier, très sensible à la montée en température, chute vers les températures de transition vitreuse (15°C pour PP, 67°C pour PLA) et continue de diminuer jusqu'à la température de fusion suite au ramollissement des chaînes macromoléculaires dans la partie amorphe.

Quelles que soient la température, la nature du renfort et de la matrice polymère, l'ajout de 20 et 30% en fibres entraîne un accroissement du module de stockage par rapport aux matrices. Ceci est attribuable principalement à un meilleur transfert de la contrainte à travers l'interface. A faible température, le gain absolu apporté par les renforts fibreux est net, à $T > 100^{\circ}\text{C}$, ce gain absolu est moins significatif. Quand la teneur en fibres augmente, la contrainte est mieux distribuée à travers l'interface fibres/matrice et par conséquent, la rigidité des matériaux est accrue.

S'agissant des systèmes à base de polypropylène, l'effet de la nature des fibres est remarquable (**figure 71**). Toutes choses égales par ailleurs, le fait d'utiliser des fibres de miscanthus en lieu et place des fibres de chanvre conduit à une augmentation des modules de conservation allant de 20% (-20°C, 20% en fibres) à plus de 300% (100°C, 40% fibres traitées). L'écart semble d'autant plus important que la température augmente (plus particulièrement à 100°C). A cette température, plus le taux en fibres s'accroît plus les résultats parlent d'eux-mêmes, le polymère se ramollit et ce sont les fibres qui donnent réponse aux sollicitations. Les valeurs sont donc cohérentes étant donné que les fibres de miscanthus utilisées ici sont nettement plus rigides que celles du chanvre (L/d miscanthus $<$ (L/d) chanvre comme cela a été évoqué dans la partie *Matériels et Méthodes*.

Partie expérimentale :

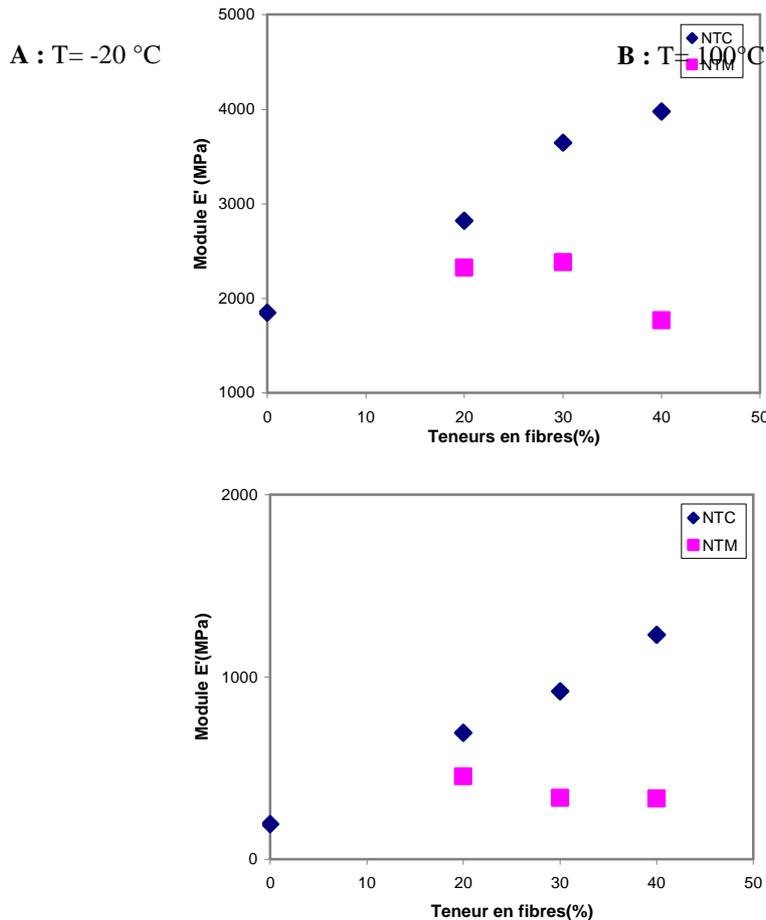


Figure 71: Influence de la nature des renforts sur le module de conservation des matériaux composites à base de polypropylène.

Après traitement corona, quelles que soient la nature du renfort et à température égale, le module de conservation est nettement augmenté par rapport aux systèmes à base de renforts bruts. Ceci confirme que les propriétés viscoélastiques des matériaux sont améliorées. Comme cela a déjà été montré pour les propriétés mécaniques (module d'élasticité et contrainte à la rupture), après traitement, l'adhésion est améliorée par un effet d'ancrage mécanique. Cet effet est responsable du bon transfert de la contrainte entre fibres et matrice et par conséquent, la rigidité des composites s'accroît.

Les histogrammes des *figures 72 et 73* regroupent l'ensemble des valeurs de E' pour les différents systèmes de composites étudiés en DMA à 20°C . Les valeurs de E' sont celles présentées dans les tableaux précédents.

Partie expérimentale :

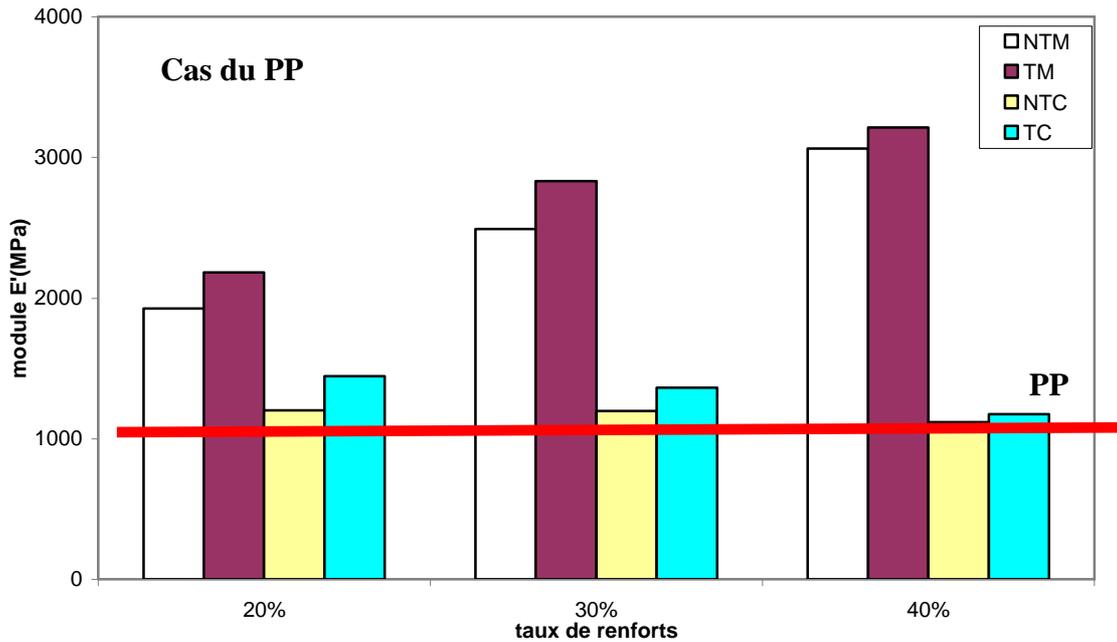


Figure 72: Evolution du module de conservation à 20°C pour les systèmes à base de matrice polypropylène

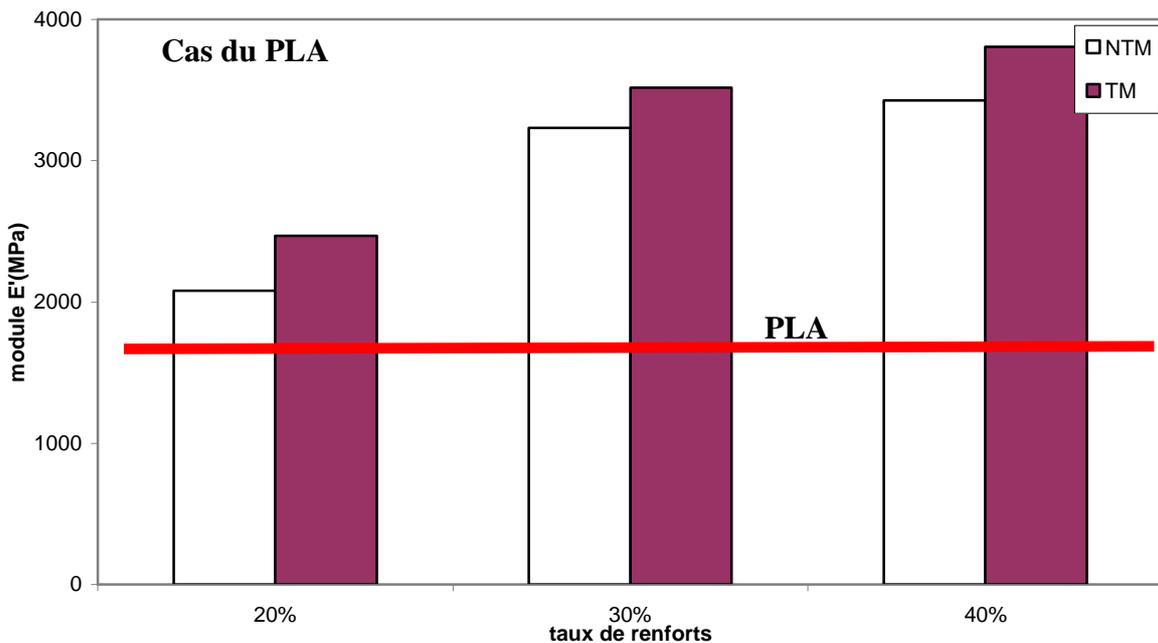


Figure 73: Evolution du module de conservation à 20°C pour les systèmes à base de matrice acide polylactique

En ce qui concerne le facteur de perte (figures non présentées ici), on observe que les valeurs de $\tan \delta$ sont maximales pour les matrices seules. Elles représentent une relaxation des chaînes macromoléculaires autour des températures de transition vitreuse des polymères. Elles diminuent pour les composites à base de renforts bruts et augmentent légèrement pour les composites à base de renforts traités, tout en restant au dessous de celles des matrices. La diminution de ces valeurs est expliquée par la restriction de la mobilité des chaînes

Partie expérimentale :

macromoléculaires. A partir de courbes de $\tan\delta$, les températures de transition vitreuse peuvent être tirées et elles sont présentées sur *les figures 74 et 75*.

Pour la matrice PLA, et après traitement des fibres, la T_g augmente (+4°C) par rapport à la matrice et aux systèmes à base de renforts bruts. Ceci confirme que les effets du traitement à la surface des fibres favorisent plus d'interactions avec le polymère hydrophile et contribuent à l'amélioration de l'adhésion interfaciale. Tandis que pour la matrice PP, la T_g des mélanges à base des renforts traités augmente légèrement par rapport à celles des matériaux à base de renforts bruts mais elle demeure inférieure à celle de la matrice hydrophobe. Ces observations peuvent être interprétées comme la conséquence d'un effet nucléant induit par les fibres qui accélèrent la cristallisation des polymères. Plus particulièrement, et en fonction du caractère hydrophile des polymères, la T_g se décale vers les faibles températures pour la matrice PP et vers les températures élevées pour le PLA.

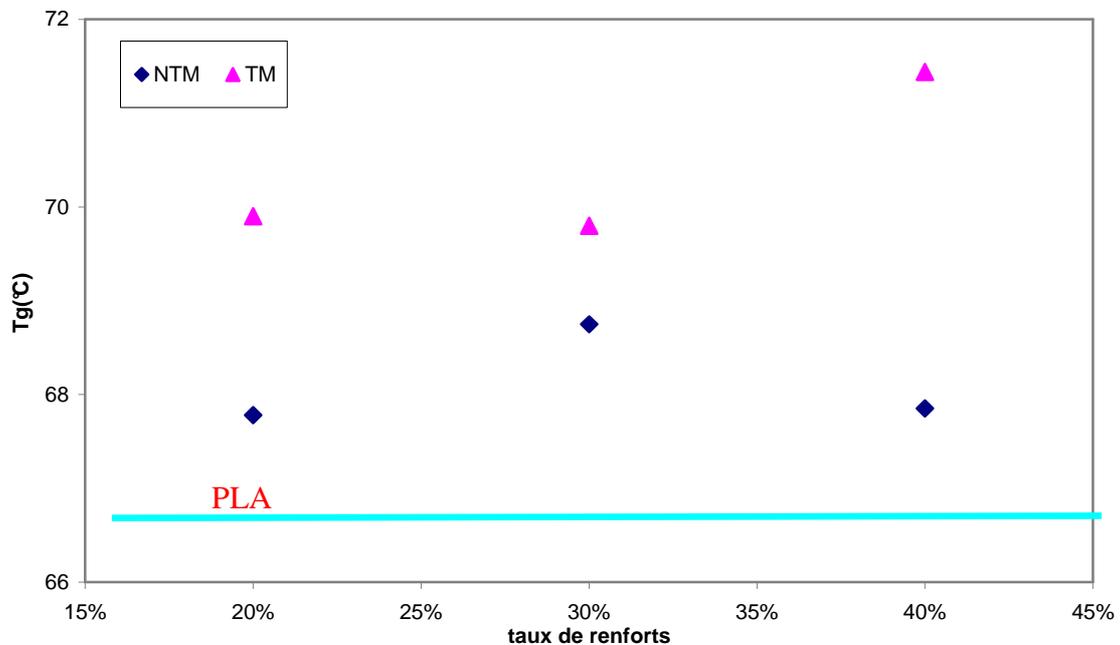


Figure 74: Evolution de la température de transition vitreuse pour les systèmes PLA/miscanthus traité ou brut

Partie expérimentale :

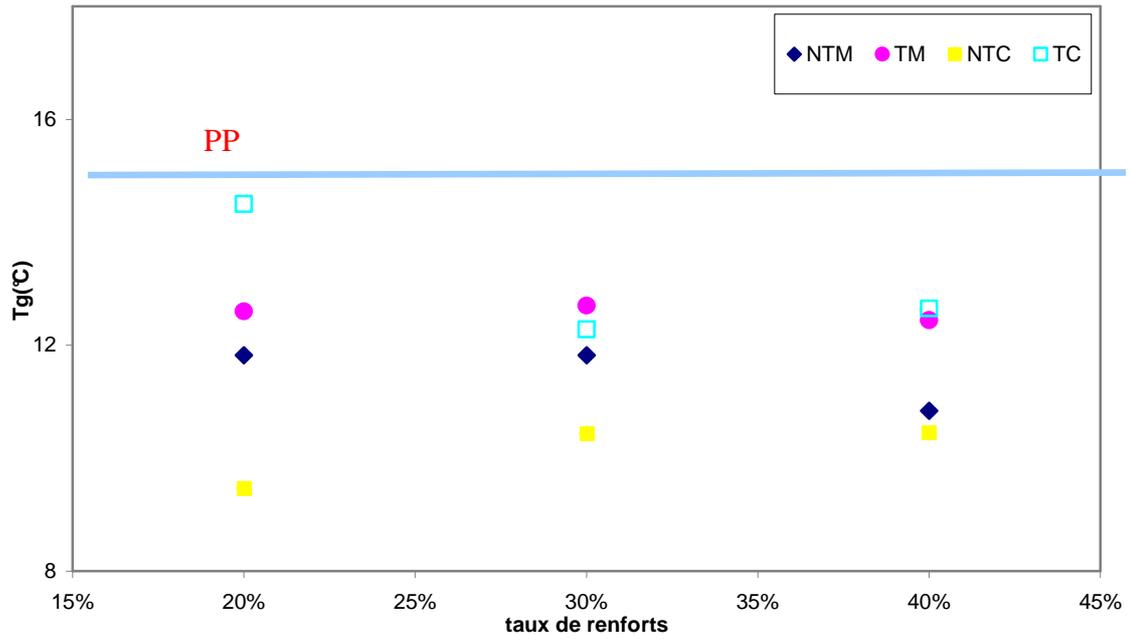


Figure 75: Evolution de la température de transition vitreuse pour les systèmes PP à base de chanvre ou de miscanthus

III.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

La **figure 76** montre le thermogramme de la matrice PLA. Sur ce graphe, on distingue trois pics relatifs à : la transition vitreuse ($T_g = 60,9$), la cristallisation ($T_c = 109,5^\circ\text{C}$) et la fusion ($T_f = 145,8^\circ\text{C}$) conformément à ce que l'on trouve dans la littérature ¹⁹¹. Le taux de cristallinité χ_r est estimé à 28,5%, en considérant que l'enthalpie de fusion du PLA cristallin est de 93,7 J/g ^{192, 193}.

Remarque : La valeur de T_g est inférieure à celle déterminé par DMA mail il n'est pas surprenant d'observer un tel «écart puisque les techniques analytiques sont différentes. En outre ici la T_g a été déterminé par pointage d'un pic alors qu'elle devait apparaître sous la forme s'un simple décalage de la ligne de base. Ce pic traduit vraisemblablement une relaxation qui masque la transition.

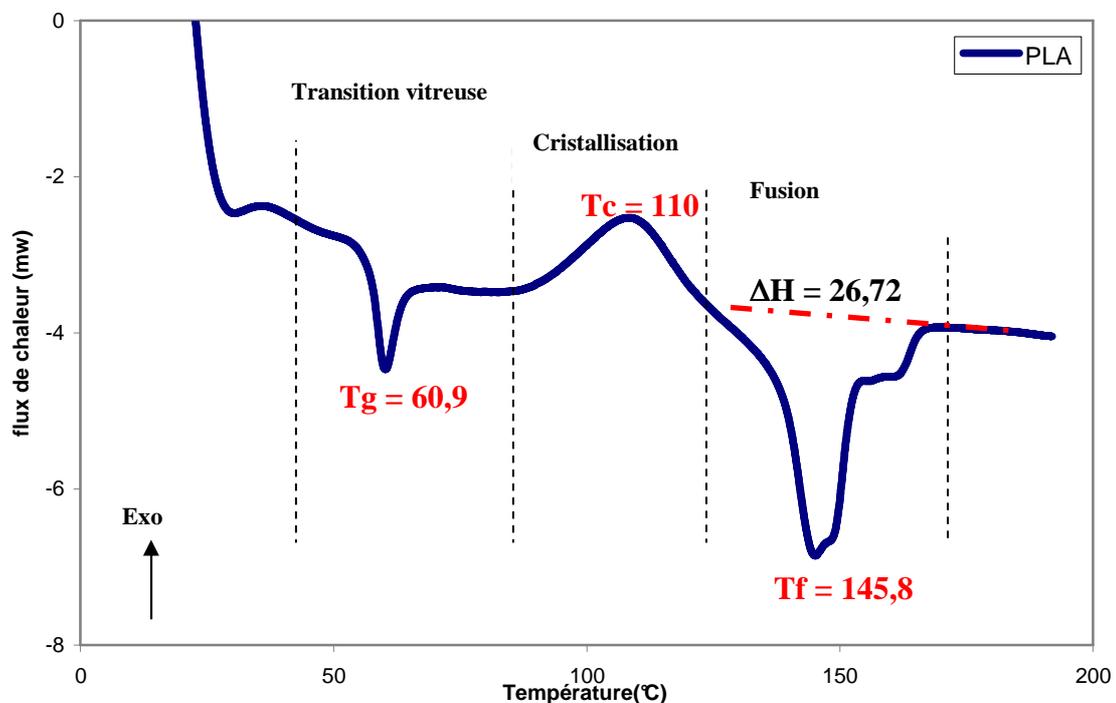


Figure 76: Thermogramme DSC de la matrice PLA

¹⁹¹ Yu. T, Ren. J, Li. S, Yuan. H, Li. Y, **Effect of fibre surface treatments on the properties of poly lactic acid/ ramie composites**, Composites: part A, (2010), 41, p.499-505.

¹⁹² Tsuji. H, Mizuno. A, Ikada. Y, **Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution - cast blends from Poly(L - lactide) and Poly(e - caprolactone)**. Journal of Applied Polymer Science, (1998), 70, p. 2259-2268.

¹⁹³ Huda. M.S, Drzal. L.T, Mohanty. A.K, Misra. M, **"The effect of silane treated and untreated - talc on the mechanical and physico - mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites"**. Composites: Part B, (2007), 38, p. 367-379.

Partie expérimentale :

Les courbes DSC des composites à base de renforts bruts ou traités présentent la même allure et les résultats des mesures de DSC sont présentés dans le **Tableau 25.a**.

Tableau 25.a : Propriétés thermiques des composites fibres de miscanthus/PLA obtenus en DSC

	% renforts	Tg(°C)	Tf	ΔH (J/g)	χ_r (%)
PLA	0	60,9	145,8	26,7	28,5
Matériaux à renforts bruts	20	60,4	144,1	25,4	27,1
	40	60,6	144,6	25,3	27,0
Matériaux à renforts traités	20	61,3	144,8	25,6	27,3
	40	60,2	144,4	16,7	17,8

Tf : température de fusion, Tc : température de cristallisation obtenue à partir de la courbe de refroidissement non présentée ici, ΔH : enthalpie spécifique de fusion ramenée à la fraction de la matrice

Après l'ajout des renforts bruts ou traités, les températures de fusion et de transition vitreuse sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour la matrice. Quelle que soit la teneur en fibres (sauf pour 40% TF), il apparaît aussi que le taux de cristallinité des mélanges à base de renforts bruts ou traités est similaire à celui de la matrice. Comme pour le système PP/chanvre, il semble que la présence de fortes teneurs de fibres de miscanthus empêche la cristallisation des chaînes de PLA. La formation des cristaux est ainsi réduite et après refroidissement en dessous de Tg, une fraction plus importante des chaînes de PLA est figée dans la zone amorphe. A ce stade, on peut supposer que les résultats obtenus en DSC ne permettent pas d'affirmer que le traitement corona des fibres ait une influence particulière sur le taux de cristallinité. C'est plutôt la présence des fibres ainsi que le procédé de mise en forme qui affectent cette caractéristique. Ces constatations sont valables aussi pour les systèmes PLA/ fibres de chanvre (**tableau 25.b**) et les mélanges PP/fibres de miscanthus (**tableau 25.c**).

Partie expérimentale :

Tableau 25.b : Propriétés thermiques des composites fibres de chanvres/PLA obtenues par DSC

	% renforts	Tg(°C)	Tf	ΔH (J/g)	χ_r (%)
PLA	0	60,1	145,8	26,7	28,5
Matériaux à renforts bruts	20	59,0	143,9	26,9	27,4
	35	59,7	145,6	24,3	25,9
Matériaux à renforts traités	20	58,15	143,0	23,8	25,4
	35	60,0	144,6	21,6	23,1

Tableau 25.c : Propriétés thermiques des composites fibres de miscanthus/PP obtenues par DSC

	% renforts	Tc(°C)	Tf	ΔH (J/g)	χ_r (%)
PP	0	120,0	163,0	104,8	75,4
Matériaux à renforts bruts	20	121,3	162,4	106,6	76,7
	40	121,6	163,0	74,5	53,6
Matériaux à renforts traités	20	121,1	162,1	119,5	85,9
	40	120,7	163,4	69,2	49,8

En termes de cristallinité, globalement, il semble que le PP soit plus sensible à la présence des renforts. Comme précédemment, et dans un souci d'examiner plus en détail les phénomènes liés à la cristallinité, nous avons réalisés des expériences de DRX.

Partie expérimentale :

III.4. Analyse par diffraction à rayons X

La **figure 77** présente le diffractogramme du polymère PLA et des fibres de miscanthus utilisés dans cette étude.

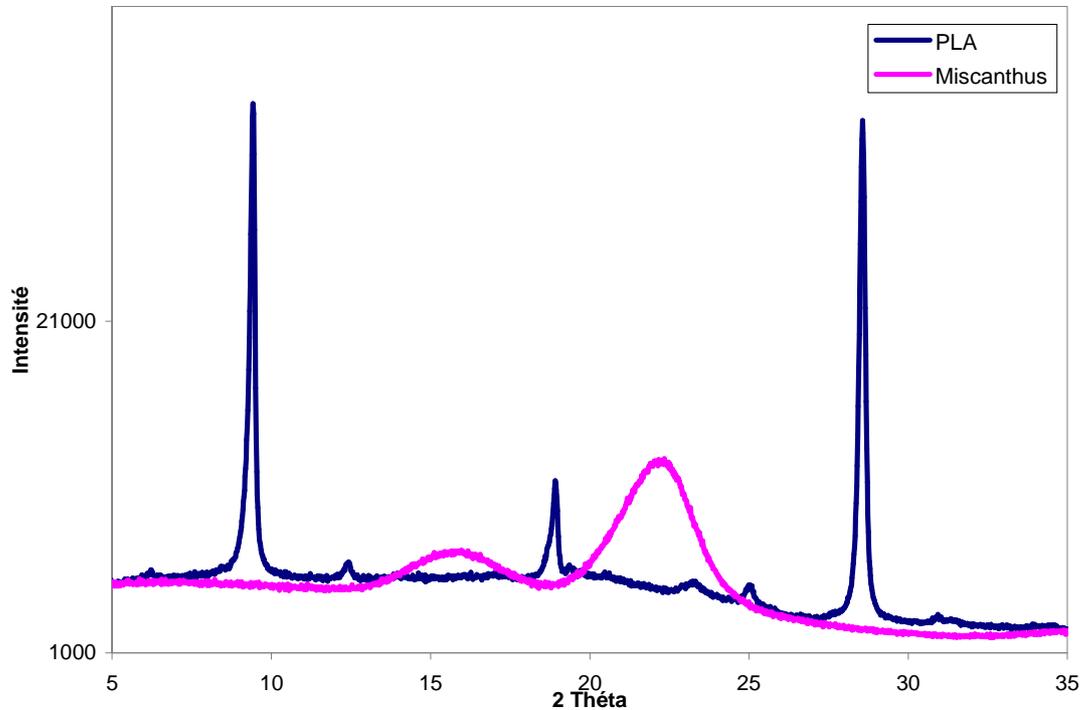


Figure 77: Diffractogramme du PLA et des fibres de miscanthus

En ce qui concerne la matrice PLA, plusieurs pics de faibles et fortes intensités peuvent être identifiés :

- (i) pics de forte intensité à $2\theta = 9,44$ et $2\theta = 28,56$;
- (ii) pics de faible intensité $2\theta = 12,55$, $2\theta = 18,95$, $2\theta = 23,4$ et $2\theta = 25,13$;

Pour les fibres de miscanthus, on identifie principalement deux pics:

- (i) pic de forte intensité ($2\theta=22,5$) relatif à la présence des molécules de cellulose,
- (ii) pic de faible intensité ($2\theta=16,06$) relatif à la présence de lignine et d'hémicelluloses.

Les diffractogrammes des mélanges à base de fibres brutes et traitées sont présentés sur **la figure 78**. Sur ce graphe, on repère les mêmes pics que ceux déjà observés pour le PLA mais avec des intensités plus faibles du fait de la diminution de la quantité de polymère.

Partie expérimentale :

Pour les mélanges à base de renforts bruts, on note l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 22,5$ que l'on peut attribuer vraisemblablement à l'ajout des renforts puisque son intensité s'accroît en fonction de leur teneur.

Dans le cas où les composites sont à base de renforts traités, l'allure du diffractogramme et les pics obtenus sont similaires à ceux observés précédemment. En outre, à 40% de fibres, on relève la présence d'un nouveau pic à $2\theta = 16,47$. Comme cela a été montré précédemment, le traitement corona entraîne deux effets (oxydation de la surface et augmentation de rugosité). Ces deux effets peuvent contribuer simultanément à la création d'un phénomène de nucléation interfacial et donc la naissance d'une nouvelle phase cristalline qu'il serait intéressant d'identifier.

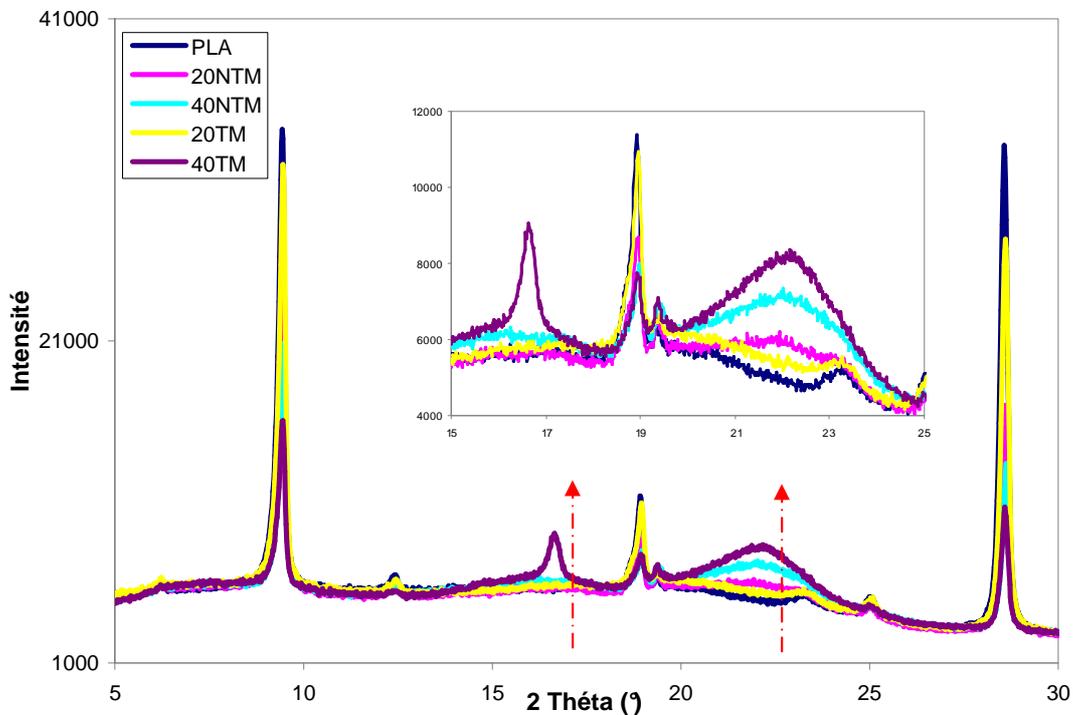


Figure 78: Diffractogramme des composites miscanthus brute ou traités/PLA

Pour les autres systèmes PP/miscanthus et PLA/chanvre, les tendances observées (**annexe DRX**) pour ces derniers sont presque similaires aux cas qui viennent d'être étudiés et l'on peut dégager de grandes tendances :

- (i) Quelle que soit la nature du renfort, l'ajout des fibres brutes ou traitées réduit l'intensité des pics par rapport à ceux des polymères seuls. Cependant, on observe un léger décalage vers les grands angles principalement à cause de la contrainte exercée par les fibres sur les chaînes macromoléculaires.

Partie expérimentale :

- (ii) Dans le cas des systèmes à base de polypropylène, l'aspect de fibres de chanvre ou de miscanthus conduit à des effets opposés. Le pic à 16,09 caractérisant la phase β apparaît en l'absence de traitement pour le chanvre mais à la suite du traitement pour le miscanthus (il décroît quand le taux augmente).
- (iii) Dans le cas des systèmes à base d'acide polylactique, le comportement est identique pour un jeu de fibres non traitées. Un pic apparaît à $2\theta = 22,5$ et son intensité augmente avec le taux de renforts. Lorsque les renforts sont traités, un autre pic apparaît à $2\theta = 16,47$ à faible teneur (20%) pour le chanvre mais uniquement à 40% pour le miscanthus.

IV. Synthèse et bilan des propriétés thermiques

Au cours de ce chapitre, les propriétés thermiques et microstructurales des matériaux composites ont été étudiées. La caractérisation des échantillons par ATG, DMA, DSC et DRX a permis de déterminer différentes propriétés thermiques (température de décomposition, de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse), d'observer l'évolution des différentes phases cristallines ainsi que celles des propriétés viscoélastiques (module de conservation à différentes températures).

A travers l'analyse TG et DTG, nous avons pu montrer que la stabilité thermique des matériaux polymères est influencée par l'incorporation des renforts fibreux et cet effet se manifeste de plus en plus quand le taux de renforts s'accroît.

Le traitement des renforts par décharge corona s'avère efficace pour augmenter la résistance thermique. La stabilité thermique des systèmes **fibres traitées/matrices**, est ainsi accrue malgré le fort cisaillement et les forces de frottement qui se produisent lors de l'extrusion. Ce résultat est principalement attribué à l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice par effet d'ancrage mécanique. Cette amélioration est plus importante quand le polymère est de caractère hydrophile. En outre, le facteur de forme du renfort joue un rôle très important dans l'accroissement de l'affinité entre les composés.

D'un point de vue des propriétés viscoélastiques, l'ajout des renforts fibreux modifie la résistance des matériaux et contribue à l'augmentation de leur rigidité. En effet, la présence des fibres diminue la mobilité des chaînes de polymères et par conséquent conduit à un

Partie expérimentale :

accroissement du module de stockage suite à un meilleur transfert de la contrainte à travers l'interface.

Après traitement corona, quelles que soient la nature du renfort et la température, les propriétés viscoélastiques des matériaux **fibres traitées/matrices** sont améliorées. Comme cela a été montré pour les propriétés mécaniques (module d'élasticité et contrainte à la rupture), après traitement corona, l'adhésion est améliorée par un effet d'ancrage mécanique. Cet effet est responsable du bon transfert de la contrainte entre fibres et matrice et par conséquent l'adhésion et la rigidité des composites s'accroît.

Il faut noter aussi que les fibres à des teneurs de l'ordre de 20% tendent à se comporter comme des agents nucléants et influent sur la cristallinité. En conséquence, la température de transition vitreuse T_g est affectée et se décale vers les températures plus faibles pour la matrice PP et plus élevées pour le PLA.

Dans le même ordre d'idées, les propriétés microstructurales, notamment le taux de cristallinité et la nature des phases cristallines, ont été examinés. Les analyses DSC semblent montrer que le traitement corona n'a pas de conséquence particulière sur le taux de cristallinité. C'est plutôt la présence des fibres ainsi que le procédé de mise en forme qui affectent cette propriété. Après ajout des renforts bruts ou traités, les résultats obtenus ne révèlent aucune variation des températures de fusion et de transition vitreuse pour les polymères.

L'analyse DRX révèle, pour la matrice PP et pour des renforts bruts, l'apparition d'une nouvelle phase relative à des sphéroïdes β fortement dépendante de la morphologie et du traitement du renfort utilisé. Dans le cas des composites à base de PLA, deux pics apparaissent et leurs intensités dépendent de la teneur et du traitement.

V. Vieillissement des composites

L'étude du comportement des matériaux à long terme a été effectuée par vieillissement accéléré dans une enceinte climatique. Le cycle de vieillissement mené sur 15 jours (360 heures) est décrit dans le chapitre "Matériels et Méthodes". Les matériaux utilisés pour cette étude sont : les matrices polymères (PP, PLA), les composites PP/chanvre et PLA/miscanthus à 20 et 30% en fibres. Les échantillons soumis à ces conditions sont testés ensuite par DMA.

IV.1. Composites fibres de chanvre/PP

La **figure 79** montre l'évolution du module de conservation des composites chanvre brut/PP, avant et après vieillissement, en fonction de la température.

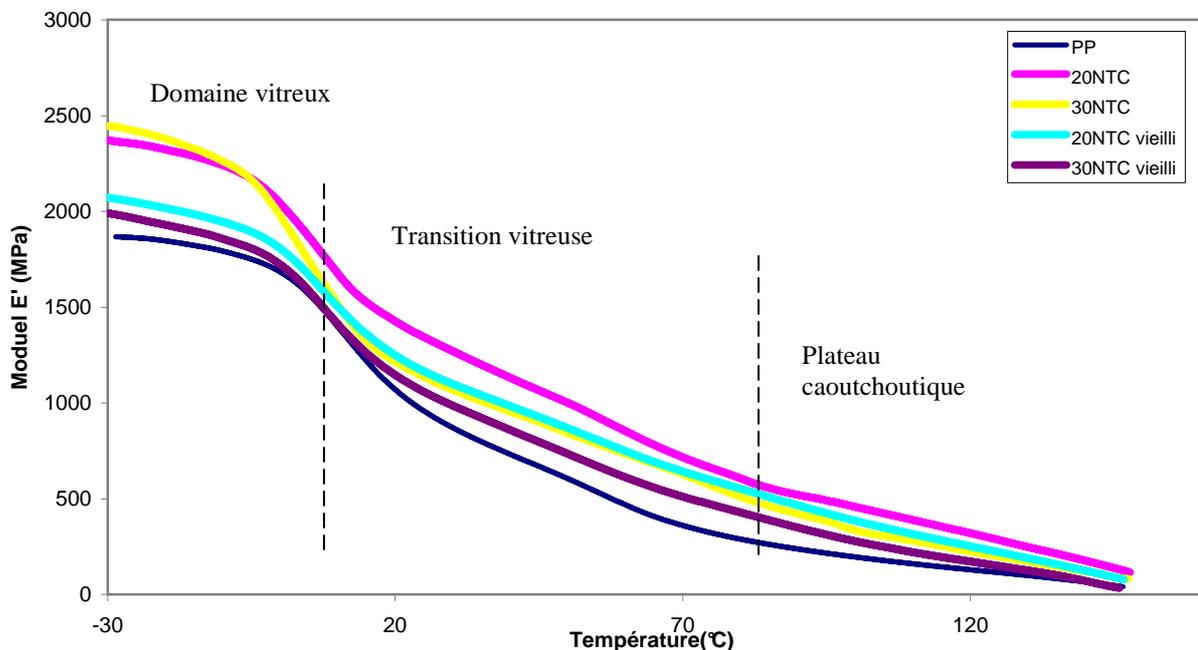


Figure 79: Evolution du module de conservation pour les composites chanvre brut/PP avant et après vieillissement [1Hz]

Sur ce graphe, on retrouve toujours les mêmes zones dont il a été question précédemment (la zone vitreuse, de transition vitreuse et la zone caoutchoutique).

Après vieillissement, le module de conservation des composites à base de renforts bruts diminue significativement par rapport à des systèmes non vieillis tout en demeurant légèrement supérieur à celui de la matrice. Des deux paramètres qui interviennent dans le cycle de vieillissement, c'est l'aspersion d'eau qui est la plus néfaste. En effet, le rayonnement U-V visible est connu pour entraîner des modifications de l'aspect de surface (changement de couleur) sans modifier les propriétés mécaniques au cœur. Dans le bois, la

Partie expérimentale :

profondeur de pénétration UV est de l'ordre de 75 μm et celle pour un rayonnement visible est de 200 μm ^{194, 195}.

Les modules de conservation des matériaux composites, avant et après vieillissement, testés sont présentés pour trois températures dans le **tableau 26**. Les valeurs de Tg sont également reportés.

Tableau 26 : Module de conservation E' pour les composites chanvre/PP avant et après vieillissement

	% Renforts	Module de conservation (MPa)							
		Température (°C)							
		- 20		20		100		Tg	
		avant	après	avant	après	avant	après	avant	après
Polypropylène	0	1846	-	1068	-	193	-	-	-
Composites à renforts bruts	20	2323	2019	1426	1249	455	382	9,46	14,59
	30	2380	1929	1202	1145	335	272	10,44	14,48
Composites à renforts traités	20	2651	2192	1631	1405	493	433	14,50	15,76
	30	2488	1994	1339	1091	405	272	12,28	13,55

Quelle que soit le matériau composite considéré (fibres traitées ou non), le vieillissement entraîne une baisse des modules de conservation aux trois températures choisies. Les matériaux composites à base de renforts traités présentent toujours de meilleurs modules de conservation que ceux à base de renforts bruts.

Néanmoins, en proportions, leurs propriétés sont plus affectées (cf. **Tableau.27**). Cela semble montrer que le traitement corona des fibres ne permet pas de retarder le vieillissement. Nous notons aussi que la température de transition vitreuse varie de 1 à 5°C. Les valeurs de Tg ainsi obtenues sont légèrement supérieures à celles avant vieillissement. Les plus grandes variations correspondent à des échantillons à base de fibres brutes. L'eau absorbée jouant vraisemblablement le rôle de plastifiant, la capacité à cristalliser du polymère tend par conséquent à diminuer.

D'une manière générale, après vieillissement, la variation des propriétés viscoélastiques des composites est très importante vu que les renforts absorbent de l'eau plus que la matrice qui est de caractère hydrophobe. En conséquence, il est probable que l'excès

¹⁹⁴ Browne. F. L, Simonson. H. C, **The penetration of light into wood**, Forest. Product. Journal, (1957), p. 308-314.

¹⁹⁵ Hon. D.N.S, Ifju. G, **Measuring penetration of light into wood by detection of photoinduced free radicals**, Wood science, (1978), 11, p.118-127.

Partie expérimentale :

d'eau soit localisé à l'interface fibre/matrice. A 20%, quelle que soit la température, le composite à base de fibres traitées qui a été vieilli conserve un module de conservation très proche du matériau non traités et non vieilli. Cette tendance est moins nette avec un taux de 30% en fibres.

Tableau 27 : Variation du module de conservation en % des composites chanvre/PP après vieillissement

Température (°C)	-20		20		100	
	brut	traité	brut	traité	brut	traité
20%	-13,0	-19,0	-12,4	13,9	-16	-12,2
30%	-17,3	-19,9	-4,5	18,5	-18,8	32,8

IV.2. Composites fibres de miscanthus/PLA

La **figure 80** montre l'évolution du module de conservation des composites miscanthus brut/PLA, avant et après vieillissement, en fonction de la température.

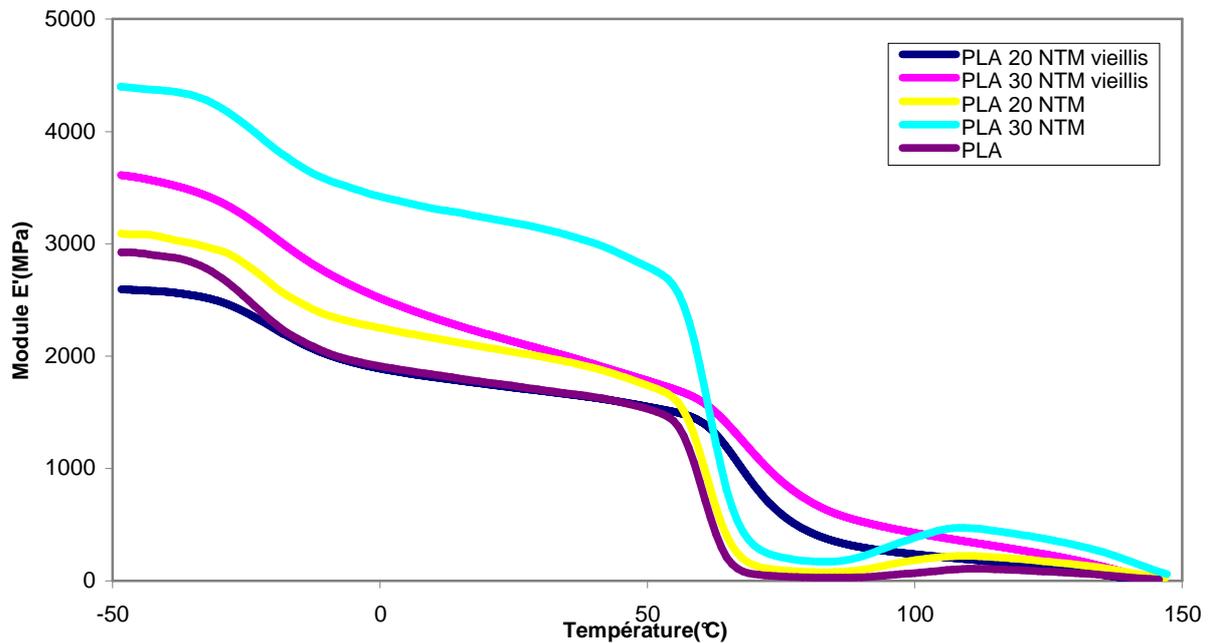


Figure 80: Evolution du module de conservation pour les composites miscanthus brut/PLA avant et après vieillissement

Les résultats obtenus et les tendances générales sont similaires à ceux relevés dans le cas des composites fibres de chanvre/PP. De -50 à 100°C, nous observons la même allure des

Partie expérimentale :

graphes. Au delà de 100°C, la zone de cristallisation, visible avant vieillissement, disparaît. Là aussi, Ce résultat peut être expliqué par l'absorption de l'eau qui joue le rôle de plastifiant ce qui a pour conséquence directe la diminution de la cristallinité du polymère.

Avant vieillissement, nous avons remarqué que l'incorporation des renforts entraîne une amélioration du module de conservation des matériaux composites. Après vieillissement, on relève que les propriétés viscoélastiques des composite PLA/fibres brutes baissent significativement. L'absorption d'eau liée aux conditions du vieillissement et au caractère hydrophile de la matrice semble désorganiser l'arrangement des chaînes moléculaires et affaiblir leurs propriétés.

Les modules de conservation des matériaux composites à base de renforts bruts ou traités, avant et après vieillissement, sont présentés dans le **tableau 28** ainsi que les températures de transition vitreuses.

Tableau 28 : Module de conservation E' pour les composites miscanthus/PLA avant et après vieillissement

	% renforts	Module de conservation (MPa)					
		température					
		-20		20		Tg	
		avant	après	avant	après	avant	après
PLA	0	2282	-	1768	-	-	-
Composites à renforts bruts	20	2610	2248	2079	1750	67,78	75,97
	30	3832	3062	3234	2191	68,75	77,59
Composites à renforts traités	20	3208	3291	2468	2363	69,90	76,30
	30	4052	2660	3518	2113	69,82	76,25

Nous constatons que le module de conservation des composites vieillis à base de renforts traités demeure largement supérieur à celui de la matrice et des composites à renforts bruts. Toutefois, comme nous l'avons affirmé pour les composites PP/chanvre, il semble que le traitement des fibres ne permette pas de retarder le vieillissement si on considère les diminutions relatives de ces valeurs (cf. **Tableau.29**).

Par rapport à des composites non vieillis, le module de conservation des composites vieillis diminue nettement et plus particulièrement à 30% de taux de fibres. Ceci est la conséquence de la forte absorption d'eau (fibre et matrice sont de nature hydrophile). Dans ce cas particulier, ce phénomène devrait être accru. Pour cette matrice, l'effet du traitement des fibres est plus net que pour les matériaux à base de polypropylène. En conséquence, pour un

Partie expérimentale :

taux de fibres de 20%, les composites vieillis à base de fibres traitées ont des modules de conservation qui restent supérieurs à ceux des composites non vieillis à base de fibres non traitées.

Il faut noter aussi qu'après vieillissement, la température de transition vitreuse est pratiquement la même pour l'ensemble des composites soit 76°C et supérieur (d'environ 7 à 8°C) à la Tg évaluée avant vieillissement en raison d'une zone amorphe plus hétérogène. Les matériaux vieillis sont donc plus amorphes.

Tableau 29: Variation du module de conservation en % des composites miscanthus/PLA après vieillissement

Température (°C)	-20		20		
	brut	traité	brut	traité	
% renfort	20%	-13,9	+2,6	-15,8	-32,3
	30%	-20,1	-34,3	-4,2	-39,9

VI. Conclusions sur le vieillissement

L'étude du vieillissement humide des matériaux par une méthode accélérée, montre que les modifications de la surface des fibres par traitement corona ne permettent pas de retarder le vieillissement. Les matériaux composites sont très sensibles à une exposition prolongée en milieu humide. La variation des propriétés viscoélastiques est plus importante pour les matériaux à base de PLA en raison du caractère hydrophile de la matrice. Nous constatons également que la température de transition vitreuse augmente légèrement après vieillissement. Ceci peut être expliqué par une zone amorphe plus importante en raison de l'humidité présente dans les matériaux après vieillissement : l'eau joue le rôle de plastifiant et par conséquent la cristallinité diminue.

Conclusion générale
Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution à la recherche de solutions pour remédier au manque de compatibilité entre les renforts naturels et les matrices polymères. Cette étude regroupe un certain nombre d'aspects sur la préparation de matériaux à base de ressources renouvelables : composites biodégradables (fibres et matrices). Ces derniers nécessitent dans la plupart des cas une étape de compatibilisation par traitement physique des constituants. Les voies choisies pour ce projet, ont permis de voir l'influence et l'apport de ces modifications sur les propriétés mécaniques, thermiques et microstructurales des matériaux.

Dans la première partie de l'étude expérimentale, l'impact du traitement corona sur les propriétés physicochimiques des différents substrats fibreux a été étudié. Des techniques d'analyse de surface (XPS, mesure d'angles de contact et MEB) ont été utilisées. Elles ont permis de mettre en évidence différents effets du traitement corona (oxydation de surface, changement de morphologie et de rugosité) sur trois types de fibres :

- Effet chimique : Il s'est avéré que le traitement corona favorise la création de groupes carboxyles et hydroxyles à la surface des fibres qui justifie l'augmentation du ratio O/C.
- Effet physique : Le choc de la surface par les espèces générées (électrons, anions, cations etc.) s'accompagne de l'arrachement d'entités de faible masse moléculaire d'où une augmentation de la rugosité et un effet gravure.

Dans la deuxième partie du travail, nous nous sommes employés à élaborer les matériaux composites avec deux types de fibres modifiées. Les matériaux ont été préparés au moyen de techniques de mise en œuvre généralement utilisées dans l'industrie plastique (extrusion, moulage). Une fois mis en forme, le comportement mécanique des composites a été évalué et il est apparu très sensible aux phénomènes d'interface. L'évaluation des propriétés mécaniques montre un meilleur comportement des matériaux à base de renforts traités. Cette amélioration est le résultat d'une adhésion interfaciale fibres/matrices plus élevée. L'incorporation de renforts fibreux permet d'accroître la rigidité des matériaux et le transfert de la contrainte. Leur traitement permet quant à lui d'obtenir des caractéristiques encore supérieures (module d'Young, rigidité), résultat attribué principalement à un ancrage mécanique (effet physique) favorisé par l'augmentation de la rugosité de surface. La surface

de contact avec la matrice est augmentée ce qui favorise son insertion dans la majeure partie des fibres et dans les cavités.

La troisième partie de ce travail a consisté à étudier le comportement thermomécanique et microstructural des matériaux composites élaborés. Leurs propriétés dépendent de différents paramètres. L'incorporation des renforts fibreux et la modification de leur surface par traitement corona ont globalement entraîné leur amélioration. Le traitement semble être très bénéfique pour établir des interactions utiles à l'interface fibres/matrice.

Nous avons constaté que la stabilité thermique des matériaux polymères est très affectée par l'incorporation des renforts fibreux bruts. Le traitement des renforts par décharge corona a permis en revanche de l'améliorer. La température de dégradation maximale, comme les propriétés mécaniques, atteignent leur optimum pour un taux de fibres de l'ordre de 20%.

Les propriétés viscoélastiques sont nettement améliorées après l'ajout des renforts bruts ou traités. Là aussi l'effet d'ancrage est responsable du bon transfert de la contrainte entre fibres et matrice. Il faut noter aussi que dans certaines conditions, les fibres tendent à jouer le rôle d'agents nucléants et influent sur le processus de cristallisation. Par conséquent, la température de transition vitreuse T_g est affectée et se décale vers les températures plus faibles pour la matrice polypropylène et plus élevées pour l'acide polylactique.

D'un point de vue microstructural, le taux de cristallinité est globalement affecté par la présence de fibres. On ne peut pas dégager de grandes tendances quant à l'influence du traitement corona sur le taux de cristallinité même si à 40% en fibres celui-ci est clairement abaissé. Il semble donc que des deux facteurs taux de fibres et traitement, le taux soit le facteur prépondérant. Selon la nature de la matrice, c'est tour à tour le facteur de forme et le traitement (PP) ou la teneur et le traitement (PLA) qui modifient la distribution des phases cristallines. Dans le cas du PLA, la ou les nouvelles phases restent à identifier.

Dans une quatrième partie, l'étude du vieillissement des matériaux en milieu humide, montre que la modification de la surface des fibres par traitement corona ne permet pas de retarder le vieillissement. Les composites sont très sensibles à une exposition prolongée dans de telles conditions. L'évolution des propriétés thermomécaniques est plus prononcée pour les matériaux à base de PLA en raison du caractère hydrophile de la matrice mais, dans tous les cas, on conserve le bénéfice de l'ajout des fibres.

Un travail de thèse oblige à faire des choix tant du point de vue des familles de matériaux à mettre en œuvre que du point de vue des techniques analytiques de caractérisation.

Bien des aspects n'ont pu être abordés au cours de ce travail et auraient mérité que l'on y consacre du temps. Les techniques utilisées nous ont permis d'appréhender les phénomènes qui se déroulent à l'interface. Néanmoins, la mise en œuvre des spectroscopies IR et RAMAN permettrait très certainement de préciser la nature des liaisons et/ou interactions qui se développent entre matrice et renforts. Nous aurions pu aller au delà de nos tests mécaniques : Dans un premier temps, des expériences de nano-indentation nous auraient renseignés sur la dureté des composites préparés et fourni des valeurs complémentaires en vue de les intégrer dans des modèles numériques, développés dans un second temps. Par ailleurs, il aurait été intéressant de faire varier les paramètres du procédé d'extrusion (T° , vitesse d'avancement, etc.) mais également, de comparer ce procédé à d'autres (injection, sandwich...). Une comparaison de notre technique d'activation physique avec une méthode chimique plus conventionnelle nous aurait probablement éclairés sur la nature des interactions et l'efficacité du traitement corona.

Bien entendu, dans des perspectives d'utilisation industrielle de ces matériaux, il serait souhaitable d'établir l'écobilan et le cycle de vie afin d'évaluer leur impact sur l'environnement.

Annexe thermique
Annexe thermique

Annexe TG/DTG

I/ Composites PP/miscanthus

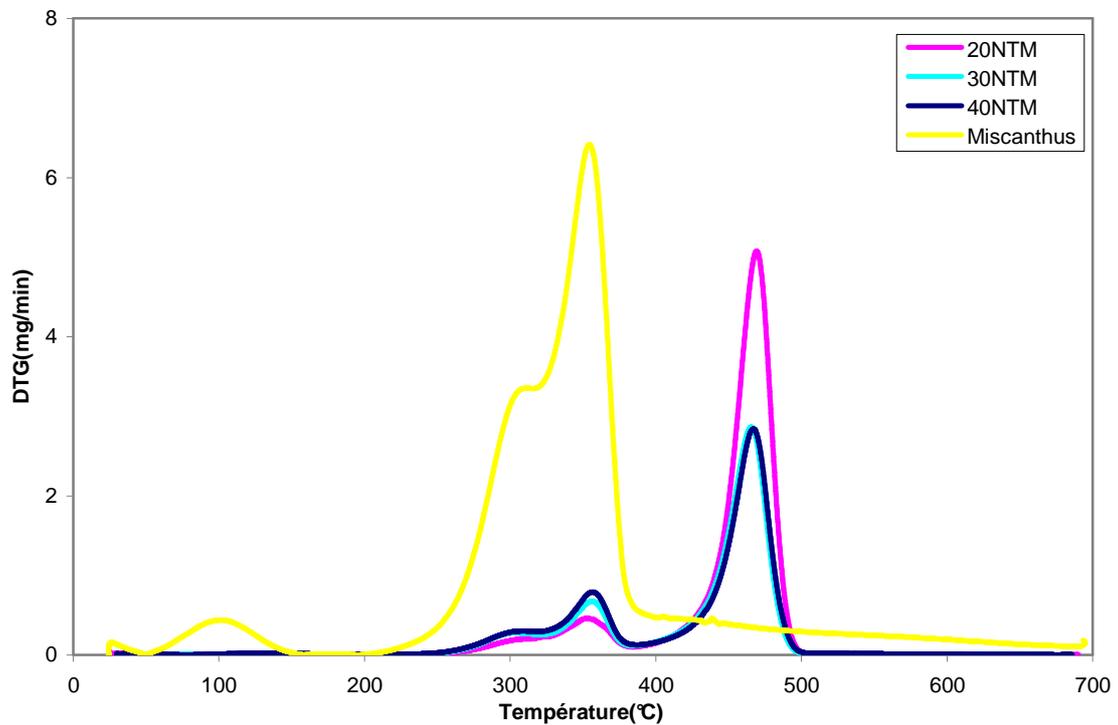


Figure1 : Courbes DTG pour les fibres de miscanthus, les composites miscanthus/PP à différentes proportions en fibres.

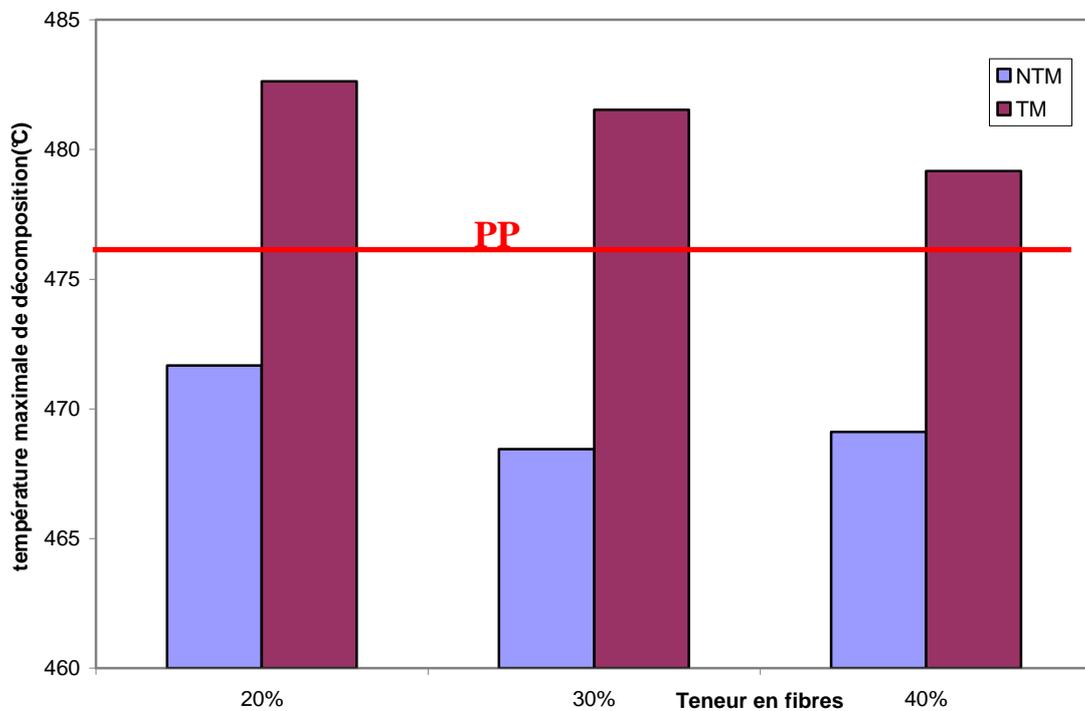


Figure2 : Evolution de la température maximale de décomposition des composites en fonction de la teneur en fibres brutes ou traitées

II/ Composites PLA/chanvre

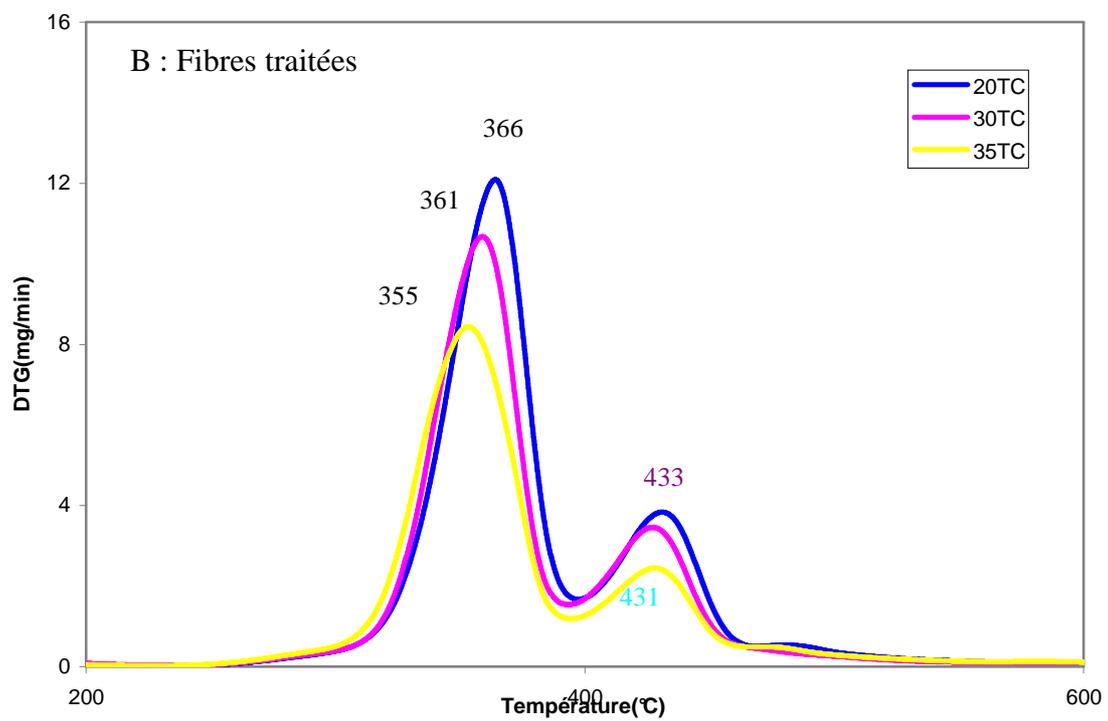
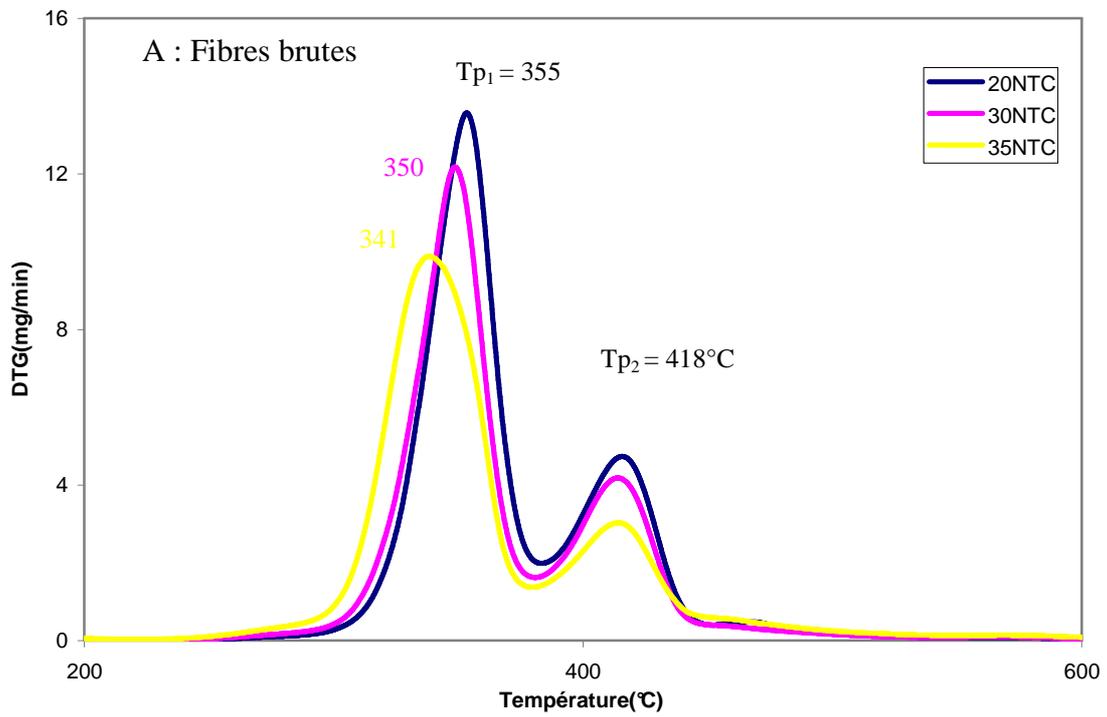


Figure3 : Analyse thermogravimétrique (DTG) pour les composites fibres de chanvre/PLA

Annexe DMA

I/ Composites PP/miscanthus

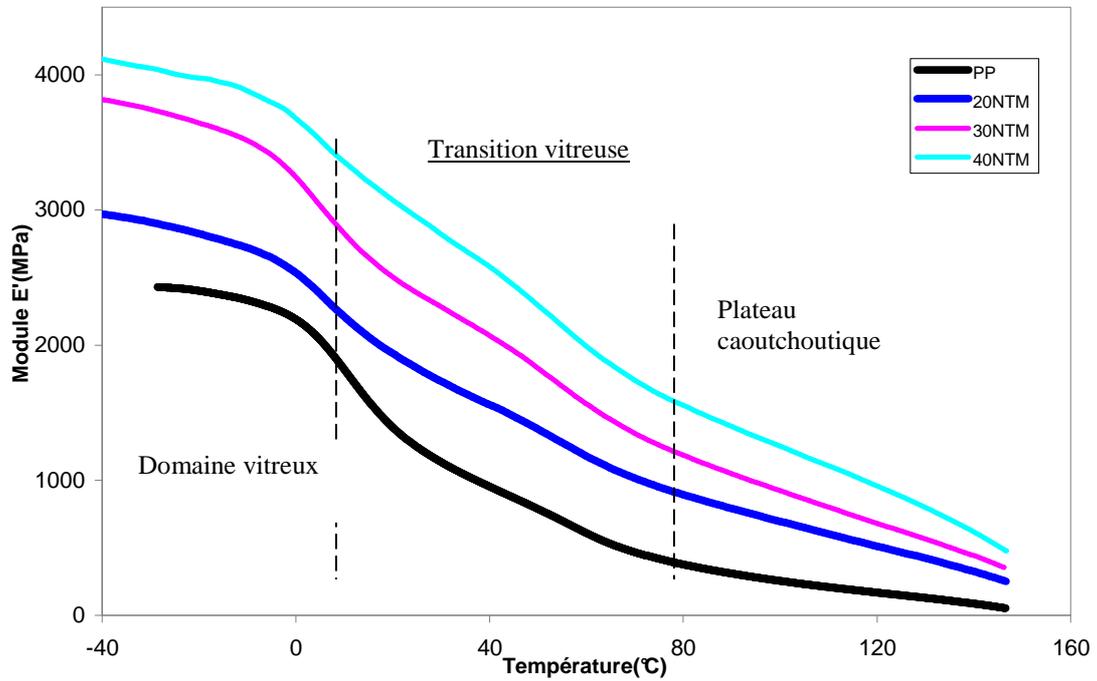


Figure 4 : Evolution du module de conservation E' en fonction de la température ($f=1\text{Hz}$)

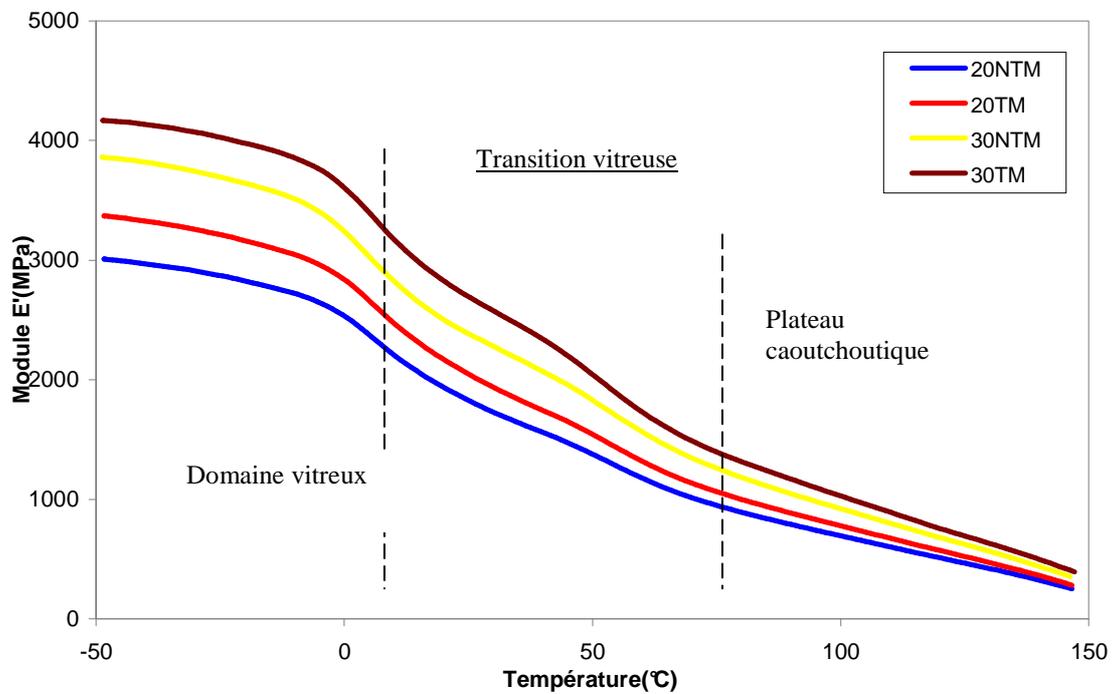


Figure 5: Superposition du module de conservation E' en fonction de la température pour des composites miscanthus/PP

Annexe DSC

I/ Composites PP/miscanthus

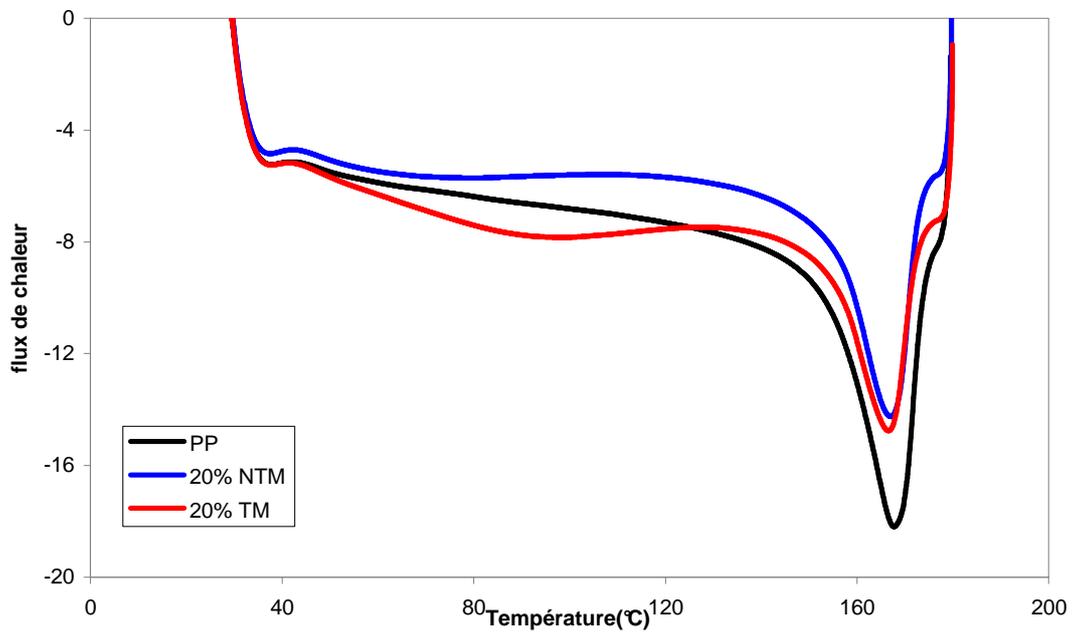


Figure 6: Thermogrammes DSC pour PP et composites à 20% de miscanthus brute ou traité

II/ Composites PLA/chanvre

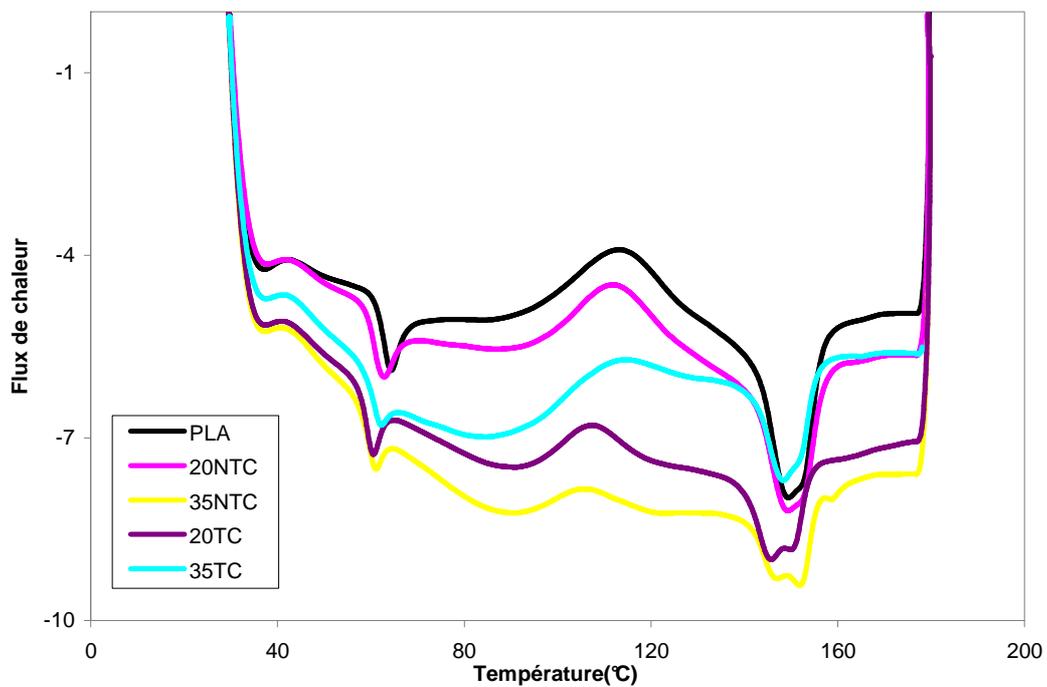


Figure 7 : Thermogrammes DSC pour les composites à base de chanvre brut ou traité

Annexe DRX

I/ Composites PP/miscanthus

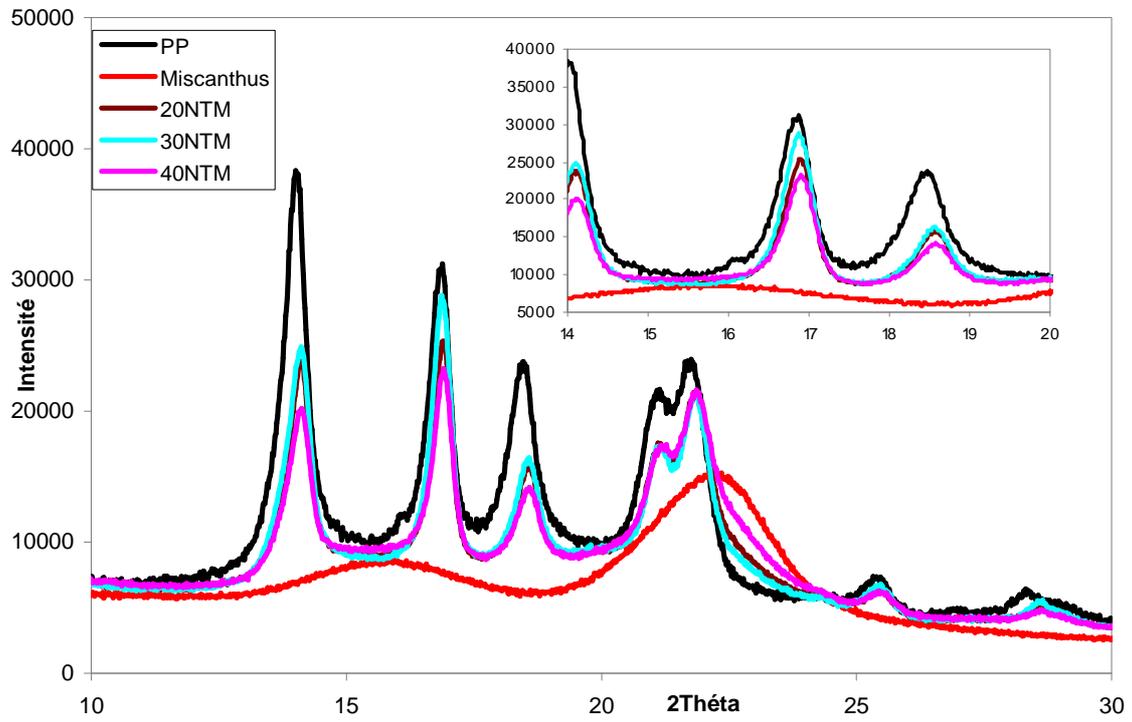


Figure 8 : Diffractogramme DRX pour PP, fibres de Miscanthus et composites miscanthus brut/PP à différentes proportions

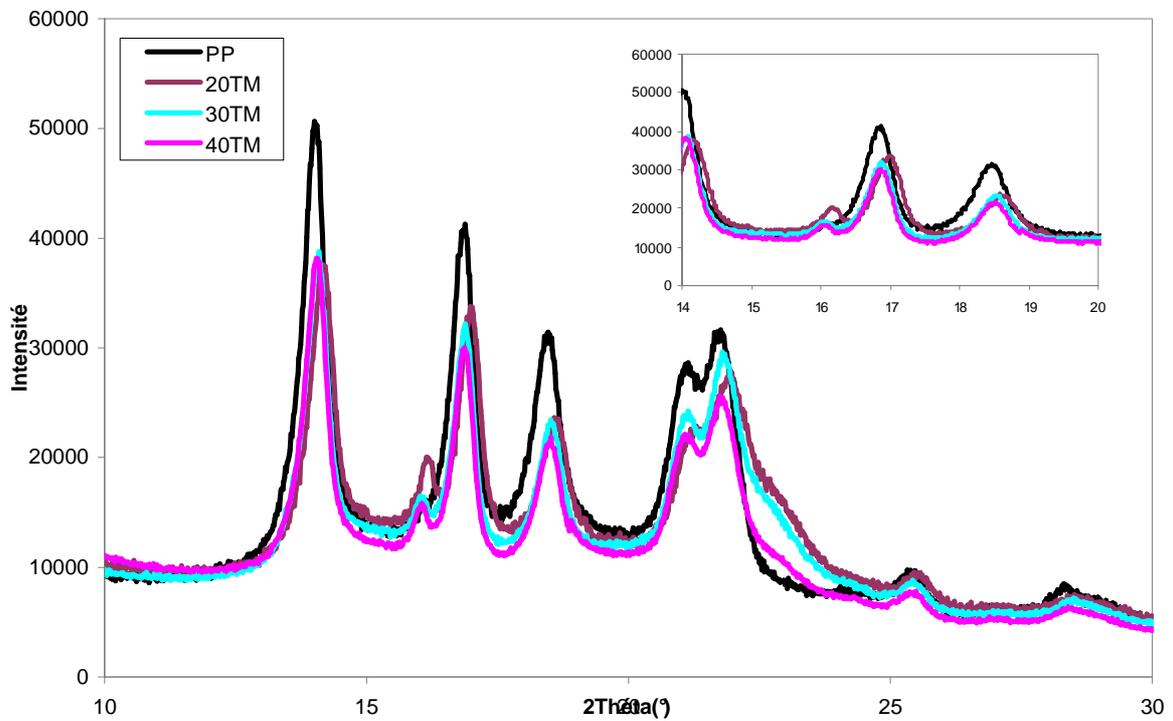


Figure 9 : Diffractogrammes DRX pour PP, fibres de Miscanthus et composites miscanthus traité /PP à différentes proportions

II/ Composites PLA/chanvre

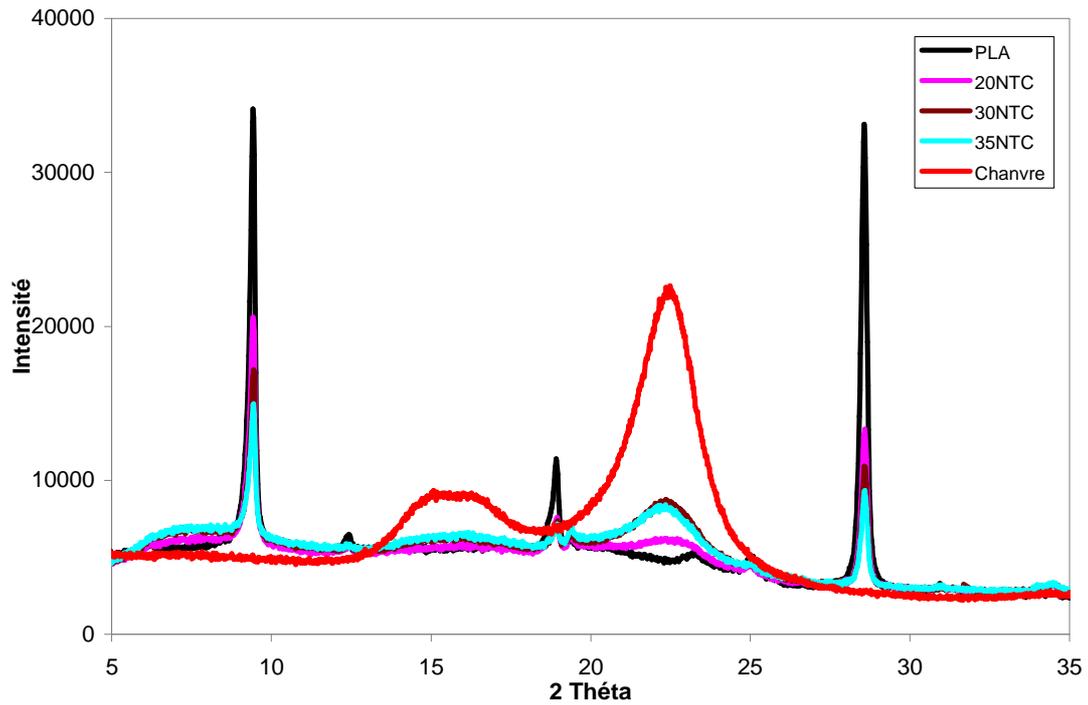


Figure 10 : Diffractogrammes DRX pour PLA, fibres de chanvre et composites chanvre brut/PLA à différentes proportions

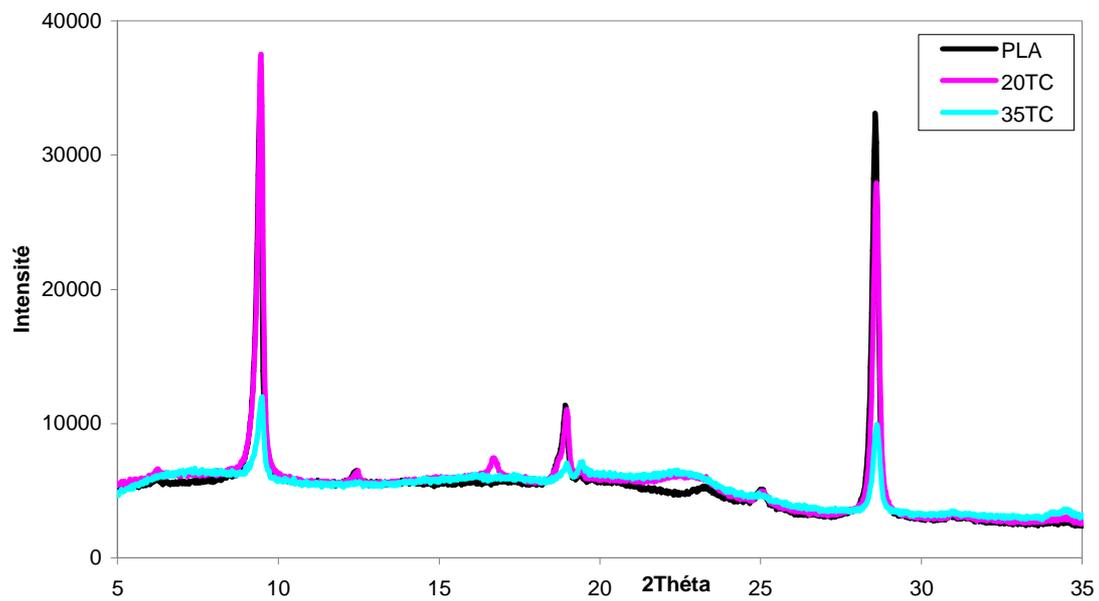


Figure 11: Diffractogrammes des composites chanvre traité/ PLA

Légendes des tableaux

Tableau 1 : Composition en cellulose de quelques fibres naturelles

Tableau 2 : Caractéristiques des fibres naturelles

Tableau 3 : Principaux secteurs d'applications des matières plastiques

Tableau 4 : Caractéristiques des résines thermodurcissables

Tableau 5 : Caractéristiques des thermoplastiques

Tableau 6: Propriétés mécaniques de composite polypropylène chargé de fibre

Tableau 7 : Valeur de la tension de surface de plusieurs polymères

Tableau 8 : Influence des agents de couplage sur les propriétés mécaniques des matériaux composites

Tableau 9: Caractéristiques de la surface de cellulose traitée par corona déterminée par différentes méthodes

Tableau 10: Propriétés mécaniques des fibres de palmier après différents traitements

Tableau 11: Températures au sein de l'extrudeuse

Tableau 12 : Cycle de vieillissement humide

Tableau 13: Contribution des différentes liaisons dans les spectres d'oxygène et de carbone avant et après traitement corona

Tableau 14 : Proportions des différentes liaisons dans les spectres d'oxygène et de carbone avant et après traitement

Tableau 15 : Proportions des différentes liaisons dans les spectres comportant de l'oxygène et du carbone avant et après traitement corona

Tableau 16: Propriétés mécaniques des composites fibres de chanvre/ PP

Tableau 17: Propriétés mécaniques des composites Miscanthus/ PP

Tableau 18 : Propriétés mécaniques des composites Miscanthus/PLA

Tableau 19 : Propriétés mécaniques des composites chanvre/PLA

Tableau 20. Propriétés thermiques des composites fibres de chanvre /PP obtenues par DSC

Tableau 21. Pics de diffraction relatifs aux différentes phases de PP

Tableau 22 : Valeurs obtenus pour la quantité de la phase β (K)

Tableau 23. Températures de dégradation des différents systèmes de composites

Tableau 24.a : Module de conservation E' pour les composites chanvre/ PP à différentes températures

Tableau 24.b : Module de conservation E' pour les composites miscanthus/PP à différentes température

Tableau 24.c : Module de conservation E' pour les composites miscanthus/PLA à différentes températures

Tableau 25.a : Propriétés thermiques des composites miscanthus/PLA obtenus en DSC

Tableau 25.b : Propriétés thermiques des composites fibres de chanvres/PLA obtenues par DSC

Tableau 25.c : Propriétés thermiques des composites fibres de miscanthus/PP obtenues par DSC

Tableau 26 : Module de conservation E' pour les composites chanvre/PP avant et après vieillissement

Tableau 27 : Variation du module de conservation en % des composites chanvre/PP après vieillissement

Tableau 28 : Module de conservation E' pour les composites miscanthus/PLA avant et après vieillissement

Tableau 29: Variation du module de conservation en % des composites miscanthus/PLA après vieillissement

Légendes des figures

- Figure 1:** Molécule de cellulose (n répétitions du motif cellobiose)
- Figure 2 :** Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.
- Figure 3 :** Principaux glucides constituant les hémicelluloses
- Figure 4 :** Modèle de la lignine
- Figure 5 :** Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres de chanvre à l'échelle micrométrique
- Figure 6a:** Synthèse du polypropylène
- Figure 6b.** Les conformations régulières de la macromolécule de polypropylène isotactique
- Figure 7 :** Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique
- Figure 8 :** Evolutions du module élastique et du frottement interne d'un polypropylène chargé de carbonate de calcium : 4 m% (nmCa-4) ; 7 m% (nmCa-7) et 15 m% (nmCa-15).
- Figure 9 :** Synthèses d'acide lactique à partir d'amidon
- Figure 10 :** les deux stéréoisomères de l'acide lactique
- Figure 11:** Synthèses du polyacide lactique à partir d'acide lactique
- Figure 12:** Classification schématique des différents types de composites
- Figure 13:** Couplage chimique cellulose-isocyanate-polystyrène
- Figure 14:** Couplage de la fibre de cellulose avec la triazine
- Figure 15:** La cellulose
- Figure 16.** Evolution de la contrainte en fonction de l'intensité du courant du traitement Corona pour différents systèmes de composites
- Figure 17 :** Degré de polymérisation et résistance à la traction de la cellulose du coton en fonction de l'énergie de traitement
- Figure 18 :** Evolution de la résistance à la traction de différents matériaux en fonction de l'énergie d'irradiation
- Figure 19 :** Aspect des fibres de chanvre (a) et miscanthus (b) avant et après broyage
- Figure 20 :** Principe du traitement Corona
- Figure 21 :** Cellule du traitement Corona
- Figure 22:** Principe du procédé d'extrusion
- Figure 23 :** Echantillons de composites préparés
- Figure 24 :** Angle formé entre une goutte de glycérol et une pastille en lin
- Figure 25:** Tomographie à rayons X selon le principe de la radiographie

Figure 26: Evolution de l'angle de contact pour différentes fibres en fonction du temps de traitement

Figure 27 : Influence du vieillissement du traitement sur les angles de contact mesurés sur du lin et du chanvre traités sous 15 kV pendant 30 minutes

Figure 28 : Spectre XPS complet de fibre de chanvre (a) brut, (b) traité à 30min

Figure 29: Déconvolution des pic O_{1s} et C_{1s} pour les fibres de (a) chanvre brut (b) chanvre traité pendant 30min

Figure 30: Variation des proportions d'oxygène et de carbone en fonction du temps de Traitement

Figure 31 : Effet du traitement sur la morphologie de la surface des fibres de chanvres (a) bruts et traités (b) 15min, (c) 30min, (d) 40min

Figure 32 : Effet du traitement sur la morphologie de surface des fibres de lin (a) brut et traité (b) 15min, (c) 30min, (d) 40min

Figure 33 : Effet du traitement sur la morphologie de surface des fibres de miscanthus (a) brut et traité (b) 15min, (c) 30min, (d) 40min

Figure 34 : Tomographie de composite : (a) 10% NTC/PP, (b) 20%NTC/PP, (c) 10% TC/PP, (d) 20% TC/PP.

Figure 35 : Photos 3D de composites : (a) 10% NTC/PP, (b) 20% NTC/PP, (c) 10% TC/PP, (d) 20% TC/PP.

Figure 36 : Courbe de traction pour des composites 20% NTC/PP (0° et 90°)

Figure 37 : Courbe contrainte-déformation (a) PP pur (b) 20% NTC/ PP

Figure 38 : Contrainte à la rupture maximale des composites à bases de fibres traitées ou non traitées

Figure 39 : Courbe contrainte –déformation des composites chanvre/PP à 20% de renforts.

Figure 40 : Courbe contrainte-déformation pour les composites NTC/PP

Figure 41 : Evaluation de la contrainte à l'éclatement en fonction de la teneur en fibre et du traitement pour des composites chanvre/PP (l'apport du traitement est donné en %)

Figure 42a : Facies de rupture des composites 20% NTF/PP

Figure 42b: Facies de rupture des composites 20% TC/PP

Figure 43: Apparence générale des composites NTF/PP à différentes teneurs en fibres

Figure 44: Dispersion du renfort au sein de la matrice pour un composite NTM/PP à 20% de fibre

Figure 45: Coupe transversale d'un composite NTM/PP 20% de renforts

Figure 46: Evolution du module d'Young des composites miscanthus/PP en fonction de la teneur et du traitement

Figure 47: Facies de rupture des composites Miscanthus/PP : (a) NTM/PP, (b) TM/PP

Figure 48 : Apparence générale des composites NTM/PLA à différentes teneurs en fibres

Figure 49 : Photos 3D et 2D de la répartition du renfort au sein d'une matrice pour un composite 20%NTM/PLA

Figure 50 : Evolution du module d'élasticité des composites miscanthus/PLA en fonction de la teneur et du traitement des fibres

Figure 51: Facies de rupture des composites Miscanthus/PLA : (a) NTM/PLA, (b) TM/PLA

Figure 52.a: Courbe contrainte-déformation des composites chanvre brut/ PLA

Figure 52.b : Courbe contrainte-déformation des composites chanvre traité/ PLA

Figure 53: Facies de ruptures des composites fibres de chanvre (a) brutes, (b) traitées/ PLA

Figure 54 : Module d'Young et contrainte à la rupture normalisés des composites à base de PLA à 20 et 30% en fibres. □ NTC; ■ TC ; ■ NTM ; ■ TM.

Figure 55 : Module d'Young et contrainte à la rupture normalisés des composites à base de PLA à 20 et 30% en fibres. □ NTC; ■ TC ; ■ NTM ; ■ TM.

Figure 56 : Module d'Young et contrainte à la rupture normalisés des composites à base de miscanthus à 20 et 30% en fibres. □ NTC/PLA; ■ TC/PLA ; ■ NTM/PP ; ■ TM/PP.

Figure 57 : Analyse thermogravimétrique : PP, fibres de chanvre brutes, composite 30% NTC/PP : (a) ATG, (b) DTG

Figure 58 : Thermogramme DTG des composites NTC/PP

Figure 59 : Evolution de la température maximale de dégradation des composites en fonction de la teneur en fibres brutes ou traitées

Figure 60 : Evolution du module de conservation E' en fonction de la température pour des composites PP/chanvre brut [freq: 1Hz]

Figure 61: Evolution du facteur de perte en fonction de la température pour des composites PP/chanvre bruts [freq: 1Hz].

Figure 62 : Variation du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température pour des composites PP/chanvre traité [fréq : 1Hz]

Figure 63: Thermogramme DSC pour la matrice PP

Figure 64 : Diffractogramme DRX pour PP et chanvre brut

Figure 65 : Diffractogramme DRX pour les composites NTF/PP à différentes proportions en fibres

Figure 66 : Diffractogramme DRX pour les composites TF/PP à différentes proportions en fibre

Figure 67 : Analyse thermogravimétrique : PLA, fibres de miscanthus et composite miscanthus (30%)/PLA(a) ATG et (b) DTG.

Figure 68: Evolution du module de conservation en fonction de la température pour les matériaux miscanthus brut/PLA [fréq : 1Hz]

Figure 69 : Evolution du module de conservation en fonction de la température pour les matériaux PLA/miscanthus traité

Figure 70: Evolution du facteur de perte en fonction de la température pour le PLA et les composites renforcés de fibres de miscanthus brutes et traitées

Figure 71 : Influence de la nature des renforts sur le module de conservation des matériaux composites à base de polypropylène

Figure 72 : Evolution du module de conservation à 20°C pour les systèmes à base de matrice polypropylène

Figure 73: Evolution du module de conservation à 20°C pour les systèmes à base de matrice acide polylactique

Figure 74 : Evolution de la température de transition vitreuse pour les systèmes PLA/miscanthus traité ou brut

Figure 75 : Evolution de la température de transition vitreuse pour les systèmes PP à base de chanvre ou de miscanthus

Figure 76 : Thermogramme DSC de la matrice PLA

Figure 77 : Diffractogramme du PLA et des fibres de miscanthus

Figure 78 : Diffractogramme des composites PLA/miscanthus brute ou traités

Figure 79 : Evolution du module de conservation pour les composites chanvre brut/PP avant et après vieillissement [1Hz]

Figure 80 : Evolution du module de conservation pour les composites miscanthus bruts/PLA avant et après vieillissement

References bibliographiques

- 1 Gay, D., "**Matériaux composites**". *Édition Hermes*. 1997.
- 2 Rowell R.M, Young R.A, Rowell J.K : **Paper and composites from agro-based resources**. Ed Rowell R.M , Lewis publishers, Boca Raton, USA, (1997)
- 3 Bledzki, A.K., Gassan, J., "**Composite reinforced with cellulose based fibers.**" *Progress in Polymer Science*, (1999). 24, p. 221-274.
- 4 Mitra. G.B., Mukherjee. P.S., **X-Ray diffraction study of fibrous polymers /Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers**, *Polymer*, (1980), 21, p. 1403-1409.
- 5 Fengel. D., Wegener. G., **Wood chemistry ultrastructure and reactions**, Edition K.V. Sarkanen et G.H. Ludwig, Wiley Interscience, (1984), p. 106.
- 6 Shimizu. K., **Chemistry of hemicelluloses**, *Wood and cellulosic chemistry*, Edition D. N-S. Hon et N. Shiraishi, (1991), p. 177-214.
- 7 Mazumdar. A.K., **A note on the hemicelluloses of some bast fibers**, *Journal of Scientific and Industrial Research*, (1955), 14, p. 542-544.
- 8 Lohani. B.K., Biswas. B., **Examination of the bast fibre of Cannabis sativa, lin (wild variety)**, *The Textile Manufacturer*, (1953), p. 329-332.
- 9 Sedan, D., Thèse de doctorat, 2007 , **Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite**, Université de Limoges.
- 10 Daniel. J.R., **Cellulose, structure and properties**, *Encyclopedia of polymer science and ingeneering*, Edition Wiley-Interscience Publication, (1987), 3, pp. 91-123.
- 11 Pavithran. C, Mukherjee. P.S, Brahmakumar. M, Damodaran. A.D, **Impact properties of natural fiber composites**. *J. Mater. Sci.* (1987), 6, p. 882-884.
- 12 English. B, Youngquist. J.A, Krzysik. A.M, **Chap 6: Lignocellulosic Composites**. Ed Gilbert R.D *Cellulosic polymer , blends and composites* , Hanser publishers (NY), (1994), p. 115-130.
- 13 Stamm. A.J, **Thermal degradation of wood and cellulose**. *Indus. & Eng. Chem*, 1956.
- 14 Kim D-Y, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S, Okano T: **Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood**. *Holzforchung* , (2001), 5, p. 521-524.
- 15 Rutot. D, Dubois.P, "**Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?**", in *Chimie nouvelle*". (2004), 22, pp. 66-75.
- 16 Baley. C, Grohens. Y, and Pillin. I, "**State of the art regarding biodegradable composites**". *Revue des Composites et des Matériaux Avances*, (2004), 14, p. 135-166.
- 17 Cheng. S.Z.D, Janimak. J.J, Rodriguez. J, **Crystalline structures of polypropylene homo- and copolymers, In : Polypropylène : Structure and morphology**, 1ere edition, Chapman & Hall, (1995).
- 18 Labour. T, Gauthier. C, Seguela. R, Vigier. G, Bomal. Y, Orange. G, **Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation** ; *Polymer* (2001), 42, p. 7127-7135.
- 19 Tordjeman. Ph, Robert. Ch, Gerard. P, **The mechanical properties of α , β polypropylene**, *Matériaux 2002*, Tours- France, 21-25, Octobre 2002.
- 20 G'Sell. C, Dahoun. A, Favier. V, Hiver. J.M, Philippe. M.J, Canova. G.R, **Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation**; *Polym. Eng. Sci.* (1997), 37, p. 1702-1711.

- ²¹ Monasse. B, Haudin. J.M, **Molecular structure of polypropylene homo- and copolymers**, In : **Polypropylene : Structure and morphology**, 1ere edition, Chapman & Hall, 1995.
- ²² Lopez-Manchado. M.A, Arroyo. M, **Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites** ; Polymer (2000), 41, p. 7761-7767.
- ²³ Seguela. R, Staniek. E, Escaig. B, Fillon. B, **Plastic Deformation of Polypropylene in Relation to Crystalline Structure**; J. Appl. Polym. Sci. (1999), 71, p. 1873-1885
- ²⁴ Fond. C, G'Sell. C, **Localization of damage processes and cavitation mechanisms in multiphase polymers**; Mecanique & Industries (2002), 3, p. 431-438.
- ²⁵ Li. Y, Fang. Q.F, Yi. Z.G, Zheng. K, **A study of internal friction in polypropylene (PP) filled with nanometer-scale CaCO₃ particles** ; Mat. Sci. Engrn. (2004), A 370, p. 268-272
- ²⁶ Vink. E.T.H, Rabago. K.R, Glassner. D.A, Gruber. P.R, **Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production**. Polym. Deg. Stab, (2003), 80, p. 403-419.
- ²⁷ Mannien. MJ, Paivarinta. U, Rokkanen. P, Taurio. R, Tamminmaki. M, **Shear strength of cancellous bone after osteotomy fixed with absorbable self reinforced polyglycolic acid and poly lactic acid rods**, J Mater Sci (1992), 3, p. 245-251,
- ²⁸ Freier. T, C. Kunze, C. Nishan, S. Kramer, K. Sternberg, M. Sab, Hopt. U.T, Shmitz. K.P, **In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate)**. Biomaterials. (2002), 23, p. 2649-2657.
- ²⁹ Gruber. P, O'Brien. M, **Poly lactides “NatureWorks™ PLA**. In: Doi Y, Steinbu “chel A, editors. Biopolymers in 10 volumes, volume 4, polyesters III applications and commercial products. Weinheim: Wiley-VCH; (2002) [ISBN 3-527-30225-5]. p. 235–49.
- ³⁰ Södegard. A., **Lactic acid based polymers for packaging materials for the Food Industry**. The Food Biopack Conference, Copenhagen, Denmark, 27-29 august 2000.
- ³¹ Viljanmaa. M, Södegard. A, Törmälä. P, **Lactic acid based polymers as hot adhesives for packaging applications**. Int. J. Adhesion Adhesives, (2002), 22, p. 219-226.
- ³² Cartier. L, Okihara. T, Ikada.Y, Tsuji. H, Puiggali. J, Lotz. B, **Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides**, Polymer, (2000), 41, p. 8909-8919.
- ³³ Hiljanen-Vainio. M, Varpomaa. P, Seppälä. J, Törmälä. P, **Modification of poly(L-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behaviour**, (1996), 79, p.1503-1523.
- ³⁴ Tsuji. H, Ikada. Y, **Crystallization from the melt of poly lactide with different optical purities and their blends**, Macromol.Chem. Physic, (1996), 179, p. 3483-3499.
- ³⁵ Pyda. M, Wunderlich. B, **Reversing and non reversing heat capacity of Poly lactic acid in the glass transition region by TMDSC**, Macromolecules, (2005) 38, p. 10472-10479.
- ³⁶ Amass. A.J, N'Goala, K.L., Tighe, B.J., Schué. F, **Poly lactic acids produced from L- and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects**. Polym., (1999), 40, p. 5073-5078.
- ³⁷ Stoclet. G, Thèse de doctorat : **Etude de la structuration différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables: l'acide poly lactique**, décembre 2009, Université de Lille.
- ³⁸ De Santis. P, Kovacs. J, **Molecular conformation of poly (S-lactic acid) Biopolymers**, (1965), 6, p. 299-306.

- ³⁹ Hoogsteen. W, Postema. A.R, Penings. A.J, Ten Brinke. G, **Crystal structure, conformation and morphology of solution spun poly(L-lactide) fibers**, *macromolecules*, (1990), 23, p. 634-642.
- ⁴⁰ Zhang. J, Tashiro. K, Tsuji. H, Domb. A J, **disorder to order phase transition and multiple melting behaviour of poly lactic investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC**, *Macromolecules*, (2008), 41, p. 1352-1357.
- ⁴¹ Eling. B, Gogolewski. S, Pennings. A.J, **Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres**, *Polymer*, (1982), 23, pp. 1587-1593.
- ⁴² Sawai. D, Takahashi. K, Sasahige. A, Kanamoto. T, Hyon. S H, **Preparation of oriented B form poly lactic acid by solid state coextrusion, effects of extrusion variables**, *Macromolecules*, (2003), 36, p. 3601-3605.
- ⁴³ Cohn. D, Younes. H, **Biodegradable PEO/PLA block copolymers**, *Journal of biomedical materials*, (1988), 22, p. 993-1009.
- ⁴⁴ Aliprandi. G, **Matériaux réfractaires et céramiques techniques**, Edition Septima, France, (1989), p. 489-519.
- ⁴⁵ Callister. W.D, **Science et Génie des matériaux**, Edition Dunod, Mont-Royal, Québec, (2001), p. 463.
- ⁴⁶ Williams. K, **Automotive industry uses of natural fiber reinforced composites. In: The Global Outlook for Natural Fiber & Wood Composites**, (2003), Intertech, New Orleans, LA, December 2003.
- ⁴⁷ Herrera-Franco. P, Valadez-Gonzalez. A, Cervantes-Uc. M, **Development and characterization of a HDPE-sand-natural fiber composite**, *Composites Part B*, (1997), 28, p. 331-343.
- ⁴⁸ De Albuquerque. A, Joseph. K, Hecker de Carvalho. L, Morais d'Almeida. J, **Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites**, *Composites Science and Technology*, (1999), 60, p. 833-844.
- ⁴⁹ Snijder. M.H.B, Bos. H.L, **Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: optimisation of the coupling agent efficiency**, *Composite Interfaces*, (2000), 7, p. 69-79.
- ⁵⁰ Belgacem. M.N, Bataille. P, Sapeiha. S, **Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites**, *Journal of Applied Polymer Science*, (1994), 53, p. 379-385.
- ⁵¹ Felix. J.M, Carlsson. C.M.G, Gatenholm. P, **Adhesion characteristics of oxygen plasma-treated rayon fibers**, *Journal of Adhesion Science and Technology*, (1994), 8, p. 163-180.
- ⁵² Bisanda. E.T.N, Ansell. M.P, **The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites**, *Composites Science and Technology*, (1991), 41, p.165-178.
- ⁵³ Sapeiha. S, Pupo. J.F, Schreiber. H, **Thermal degradation of cellulose containing composites during processing**, *Journal of Applied Polymer Science*, (1989), 37, p. 233-240.
- ⁵⁴ Felix. J.M, Gatenholm. P, **Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene**, *journal of Applied Polymer Science*, (1991), 42, p. 609-620.
- ⁵⁵ Klason. C, Kubat. J, Strömvall. H.E, **The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1 Filling without processings aids or coupling agents**. *Inter. J. Polymeric Mater.* (1984), 10, p. 159-187.
- ⁵⁶ Shaler. S, Groom. L, Mott. L, **Microscopic Analysis of wood fibers using ESEM and confocal Microscopy**. *Proc. of the Wood Fiber-Plastic Composites Symposium* , USDA Forest Service, Madison, Wisconsin, USA, (1995), 25-32,

- ⁵⁷ Stark. N.M, Sanadi. A.R, **Effects of fiber type on the properties of wood-plastic composites.** *Progress in woodfibre-plastic composites conference* , May 25-26, Toronto, Ontario Canada. Materials and Manufacturing Ontario, (2000).
- ⁵⁸ Sanadi. A.R, Caulfield. D.F, Jacobson. R.E, Rowell. R.M, **Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: Mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene composites.** I&EC Research, (1995), 34, p. 1889-1896,
- ⁵⁹ Shanahan. M.E.R, "**Adhesion and Wetting : Similarities and differences**", Rubber World, (1991), p 28,
- ⁶⁰ Roche. A, "**Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence**", Le Vide, les Couches Minces, (1991), 257, pp 197- 230,
- ⁶¹ McBain. J.W, Hopkins. D.G, **On Adhesives and Adhesive Action**, J. Phys. Chem. (1925), 29, p 188.
- ⁶² Kinloch .A. J, **The science of adhesion**, Journal of Materials Science, (1980), 15, p. 2141-2166.
- ⁶³ Voyutskii. S.S, "**Autoadhesion and Adhesion of High Polymers**", Wiley and Sons, (1963)
- ⁶⁴ Smith. O.W, Parker. J.K, Mills.P.J, "**Tailored Adhesion at Polymer/non Polymer Interfaces**", J. Polym.Sci. Polym. Phys Ed. (1994), 32, pp 1731 - 1744,
- ⁶⁵ Kinloch. A.J, "**Adhesion and Adhesives : Science and Technology**", Ed. Chapman and Hall, London, (1987)
- ⁶⁶ Schultz. J, Carré. A, **Adhesion and cohesion of elastomers**, Applied Polymer Symposia (1984), p.103-111
- ⁶⁷ Cognard. J, **Sciences et technologie du collage**, presses polytechniques et universitaires romandes (2003).
- ⁶⁸ Bledzki. A. K, Reihmanne. S, Gassan. J, **Properties and modifications methods for vetables fiber for natural fibre composites**, J. Appl. Polym. Sci, (1996), 59, p.1329-1336.
- ⁶⁹ Lu J.Z., Wu Q, McNabb H.S : **Chemical coupling in wood fiber and polymer composites : A review of coupling agents and treatments.** Wood Fib. Sci, (2000), 32, p.88-104.
- ⁷⁰ Hua. L, Flodin. P, Rönnhult. T, **Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1)- Chemical treatment and mechanical properties.** Polym. Comp, (1987), 8, p.199-202.
- ⁷¹ Maldas. D, Kotka. BV, **Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites.** J. Adh. Sci. Tech. (1991), 5, p.727-740.
- ⁷² Gatenholm. P, Felix. J, Klason. C, Kubat. J, **Cellulose-polymer composites with improved properties.** In J.C Salamone and J.S Riffle, eds. Contemporary topics in polymer science : Advances in new materials, vol 7. Plenum Press, New York, NY (1992), p75-82.
- ⁷³ Rozman. HD, Banks. WB, Lawther. ML, **Improvements of fiberboard properties through fiber activation and subsequent copolymerization with vinyl monomer.** J. App. Polym Sci, (1994), 54, p.191-200.
- ⁷⁴ Zadorecki. P, Flodin. P, **An ESCA study of chemical reactions on the surface of cellulose fibers.** J. App. Polym. Sci, (1986), 31, p.1699-1707.
- ⁷⁵ Zafeiropoulos. N.E, Williams. D.R, Baillie. C.A, Matthews. F.L, **Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments.** Compos. Part A , (2002), 33, p.1083-1093.
- ⁷⁶ Dalväg. H, Klason. C, Stromvall. H.E, **The efficiency of Cellulosic fillers in common thermoplastics part II, Filling with processing aids and coupling agents.** Int. J. Polymeric Mater , (1985) 11, p.9-38.
- ⁷⁷ Elvy. S.B, Dennis. G.R, Loo-Teck. N.G, **Effects of coupling agent on the physical properties of wood-polymer composites.** J. Mater. Proc. Tech. , (1995), 48, p.365-372.

- ⁷⁸ Agrawal. R, Saxena. N.S, Sharma. K.B, Thomas. S, **Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites.** Mater. Sci. Eng, (2000), A277, p.77-82.
- ⁷⁹ Tingaut. P, thèse doctorat: **Modification de la structure du bois par des alcoxysilanes diversement substitués**, 2006, Université de Bordeaux.
- ⁸⁰ Yackel. E.C, Kenyon. W.O, **Oxidation of cellulose by nitrogen dioxide**, Journal of the American Chemical Society, (1942), 64, p.121-127.
- ⁸¹ Jandura. P, Riedl. B, Kotka. B.V, **Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids.** Polym. Degrad. Stab, (2000), 70, p.387-394,
- ⁸² Hon. D.N.S, Chao. W.Y, **Composites from benzylated wood and polystyrenes: Their processability and viscoelastic properties.** J. App. Polym. Sci, (1993), 50, p.7-11.
- ⁸³ Bataille. P, Dufourd. M, Sapiéha. S, **Copolymerization of styrene on to cellulose activated by Corona.** Polymer International, (1994), 24, 38 p.7-391.
- ⁸⁴ Zhang. D, Sun. Q, Wadsworth. L.C, **Mechanism of Corona treatment on polyolefin films.** Polymer Engineering and Science, (1998), 38, p. 965-970
- ⁸⁵ Thorsen. W.J, **Modification of the Cuticle and Primary Wall of Cotton by Corona Treatment**, Textile Research Journal, (1974), 44, pp. 422-428,
- ⁸⁶ Uehara. T, Sakata. I, **Effect of corona discharge treatment on cellulose prepared from beech wood**, journal of Applied Polymer Science, (1990), 41, p.1695-1706.
- ⁸⁷ Dong. S, Sapiéha. S, Schreiber. H. P, **Effect of Corona Discharge on cellulose polyethylene composites.** Polymer engineering and science, (1992).32, p.1737-1741.
- ⁸⁸ Belgacem. M.N, Czeremuszkina. G, Sapiéha. S, Gandini. A, **Surface characterization of cellulose fibers by XPS and inverse gas chromatography**, cellulose, (1995), 2, p.145-157
- ⁸⁹ Dong. S, Sapiéha. S. Schreiber. H. P, **Mechanical properties of corona-modified cellulose/polyethylene composites**, polymer engineering and science (1993), 33, p.343-346
- ⁹⁰ Gassan. J, Gutowski. V.S, Bledzka. A.K, **About the surface characteristics of natural fibres**, Macromolecular Materials and Engineering, (2000), 283, p.132-139.
- ⁹¹ Bataille. P, Dufourd. M, Sapiéha. S, **Copolymerization of styrene on to cellulose activated by Corona.** Polymer International, (1994), 24, p.387-391.
- ⁹² Stefecka. M, Rahel. J, Cernak. M, Hudec. I, Mikula. M, Mazur. M, **atmospheric-pressure plasma treatment of ultrahigh molecular polyethylene fibers**, Journal of materials science letters, (1999), 18, p.2007-2008.
- ⁹³ Pavlath. A.E, Slater R.F, **low temperature plasma chemistry, I. Shrink proofing of wool**, Appl. Polym. Symp, (1971), 18, p.1317-1324.
- ⁹⁴ Stone. R.B, Barrett. J.R, **Study Reveals Interesting Effects of Gas Plasma Radiations on Cotton Yarn**, Textile Bull. (1962), 88, 65-68.
- ⁹⁵ Sabharwal,H.S, Denes. F, Nielsen. L, Young. R.A, **Free-Radical Formation in Jute from Argon Plasma Treatment**, J. Agric. Food Chem, (1993), 41, p.2202-2207.
- ⁹⁶ Coleman. J.H, **Method of Grafting Ethylenically Unsaturated Monomer to a Polymeric Substrate**, U.S. Pat. (1971), 3, p. 600-122.

- ⁹⁷ Felix. J, Gatenholm. P, Schreiber. H.P, **Plasma modification of cellulose fibers: Effects on some polymer composite properties**, Journal of applied polymer science, (1994), 51, pp. 285-295
- ⁹⁸ Martin. A.R, Denes. F.S, Rowell. R.M, Mattoso. L.H.C, **Mechanical behavior of cold plasma-treated sisal and high-density polyethylene composites**, Polymer Composites, (2003), 24, p 464 - 474
- ⁹⁹ Marais. S, Gouanve. F, Bonnesoeur. A, Grenet. J, Poncin-Epaillard. F, Morvane. C, Metayer. M, **Unsaturated Polyester Composites Reinforced with Flax Fibers: Effect of Cold Plasma and Autoclave Treatments on Mechanical and Permeation Properties**, Composites: Part A, (2005), 36, p. 975–986.
- ¹⁰⁰ Sahin. H.T, Manolache. S, Young. R.A, Denes. F, **Surface fluorination of paper in CF₄-RF plasma environments**, Cellulose, (2002), 9, p.171–181,
- ¹⁰¹ Gilbert. C. M, Ström. C. G, **Adhesion between plasma-treated cellulosic materials and polyethylene**, Surface and Interface Analysis, (2004), 17, p.511 – 515.
- ¹⁰² Walsh. W.K, Oraby. W, **Radiation processing. In: Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II, Chemical Processing of Fibers and Fabrics**, Functional Finishing. Part B. Dekker, New York, (1984), p. 44
- ¹⁰³ Takács. E, Wojnárovits. L, Borsa. J, Papp. J, Hargittai. P, Korecz. L, **Modification of cotton-cellulose by preirradiation grafting**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, (2005), 236, p. 259–265
- ¹⁰⁴ Kuzina. S.I, Mikhailov. A.I, **The oxidation and thermal transformations of macroradicals in gamma irradiated cellulose**. Russ.J.Phys.Chem, (2006), 80, p. 1666–1670.
- ¹⁰⁵ Takács. E, Wojnárovits. L, Borsa. J, Földváry. Cs, Hargittai. P, Zöld. O, **Effect of γ -irradiation on cotton-cellulose**. Radiat. Phys .Chem. (1999), 55, p.663–666.
- ¹⁰⁶ Takács. E, Wojnárovits. L, Földváry. C, Hargittai. P, Borsa. J, Sajó. I, **Effect of combined gamma-irradiation and alkali treatment on cotton±cellulose**, Radiation Physics and Chemistry(2000), 57, p.399-403.
- ¹⁰⁷ Sreekala. M.S, Thomas. S, **Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres**, Composites Science and Technology(2003), 63, p.861–869
- ¹⁰⁸ Borysiak, S. **A study of transcrystallinity in polypropylene in the presence of wood irradiated with gamma rays** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2010), 101, p. 439-445.
- ¹⁰⁹ Haydaruzzaman, Khan. R.A, Khan. M.A, Khan. A.H , Hossain. M.A, **Effect of gamma radiation on the performance of jute fabrics-reinforced polypropylene composites**, Radiation Physics and Chemistry, (2009), 78, p.986–993
- ¹¹⁰ Kato. K, Vasilets. V.N, Fursa. M.N, Meguro. M, Ikada. Y, Nakamae. K, **Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation**, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, (1999), 37, p. 357–361.
- ¹¹¹ Gassan. J, Gutowski. V. S, **Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites**. Composites Science and Technology, (2000), 60, p. 2857-2863.
- ¹¹² Oosterom. R, Ahmed. T.J, Poulis. J.A, **Adhesion performance of UHMPWE after different surface modification techniques**, Medical Engineering & Physics, 28, p.323-330.
- ¹¹³ Kolar. J, Strlic. M, Pentzien. S, Kautek. W, **Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose**, Appl. Phys. (2000), 71, p. 87–90.
- ¹¹⁴ Kolar. J, Strlic. M, Müller-Hess. D, Gruber. A, Troschke. K, Pentzien. S, Kautek. W, **Near-UV and visible pulsed laser interaction with paper**, J. Cult. Heritage 1 (2000) S221–S224

- ¹¹⁵ Liu. F.P, Wolcott. M.P, Gardner. D.J, Rials. T.G, **Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix.** *Compos. Interfaces* , (1994), 2, p.419-432.
- ¹¹⁶ Xing. C, **Characterization of urea-formaldehyde resin efficiency affected by four factors in the manufacture of medium density fibre board.** Thèse de doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval, *Québec, Canada*, (2003).
- ¹¹⁷ Lange. D.A, Jennings. H.M, Shah. S.P, **Analysis of surface roughness using confocal microscopy.** *J. Mater. Sci*, (1993), 28, p.3879-3884.
- ¹¹⁸ Demarty. C-H, Grillon. F, Jeulin. D, **Study of the contact permeability between rough surfaces from confocal microscopy.** *Microscopy, microanalysis, microstructures* , (1996), 7, p.505-511.
- ¹¹⁹ Boeglin. N, Masson. D, Pizzi. A , **Interfacial mechanical bonding by SEM of wood and plastic composites.** *Holz als Roh- und Werk*, (1996), 54, p;48-53.
- ¹²⁰ Oksman. K, Clemons. C, **Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene-wood flour composites.** *J. App. Polym. Sci*, (1998), 67, p.1503-1513.
- ¹²¹ Aranguren. M.I, Marcovich. N.E, Reboredo. M.M, **Composites made from lignocellulosics and thermoset polymers.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, (2000), 353, p.95-108.
- ¹²² Mahlberg. R, Paaajanen. L, Nurmi. A, Kivistö. A, Koskela. K, Rowell. R.M, **Effect of chemical modification of wood on the mechanical and adhesion properties of wood fiber/polypropylene fiber and polypropylene/veener composites.** *Holz als Roh- und Werk-* , (2001)59, p.319-326.
- ¹²³ Sreekala. M.S, Jayamol. G, Kumaran. M.G, Jabu. T, **The mechanical performance of hybrid phenol-formaldehyde-based composites reinforced with glass and oil palm fibres.** *Compos. Sci. Tech*, (2002), 62, p. 339-353.
- ¹²⁴ Smith. M.J, Dai. H, Ramani. K, **Wood-thermoplastic adhesive interface-method of characterization and results.** *Int. J. Adhesion & Adhesives*, (2002), 22, p.197-204.
- ¹²⁵ Colom. X, Carrasco. F, Pagès. P, Canavate. J, **Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites,** *Composites Science and Technology* (2003), 63, p. 161-169.
- ¹²⁶ Kazayawoko. M, Balatinez. J.J, Matuana. L.M, **Surface modification and adhesion mechanisms in wood fiber-polypropylene composites.** *J. Mater. Sci*, (1999), 34, p.6189-6199.
- ¹²⁷ Timar. M.C, Maher. K, Irlé. M, Mihai. M.D, **Preparation of wood with thermoplastic properties. part 1 : Classical synthesis.** *Holzforschung* , (2000), 54, p.71-76.
- ¹²⁸ Matuana. L.M, Balatinez. J.J, Sodhi. R.N.S, Park. C.B, **Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy.** *Wood Sci. Tech*, (2001)35, p.191-201.
- ¹²⁹ Jandura. P, Kotka. B.V, Riedl. B, **Fibrous Long-Chain Organic Acid Cellulose Esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid state CP/MAS 13C-NMR and X-ray diffraction.** *J. App. Polym. Sci*, (2000), 78, p.1354-1365.
- ¹³⁰ Schreiber. H.P, Lloyd. D.R, **Overview of inverse gas chromatography.** ACS Symposium series, American Chem. Soc. , chap1, 1-10, Washington DC, USA, (1989)
- ¹³¹ Kamdem. D.P, Riedl. B. **Inverse gas chromatography of lignocellulosic fibers coated with a thermosetting polymer: Use of peak maximum and conder and young methods.** *Journal of Colloid And Interface Science*, (1992), 150, p.507-516.

- ¹³² Beckert. W, Lauke. B, **Critical discussion of the single-fibre pull-out test: Does it measure adhesion?**. Compos. Sci. Tech, (1997),57, p.1689-1706.
- ¹³³ Simonsen. J, Jacobsen. R, Rowell. R, **Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers.** J. App. Polym. Sci, (1998), 68, p.1567-1573.
- ¹³⁴ Kamoun. C, Pizzi. A, Garcia. R, **The effect of humidity on cross-linked and entanglement networking of formaldehyde-based wood adhesives.** Holz als Roh- und Werk- , (1998), 56, p.235-243.
- ¹³⁵ Frazier. C.E, Jianwen. N, **On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interface.** Int. J. Adhesion & Adhesives, (1998),18, p.81-87.
- ¹³⁶ Park. B-D, Wang. X-M, Moffet. A, Riedl. B, **Medium density fibreboard bonded with cure-accelerated phenol-formaldehyde adhesives.** Third European Panel Products Symposium , Llandudno, 77-88, oct 5-8 (1999).
- ¹³⁷ Carneiro. N, Souto. A.P, Silva. E, Marimba. A, Tena. B, Ferreira. H, **Dyeability of corona treated fabrics,** Color. Technol. (2001), 117, p.298-302.
- ¹³⁸ Sakata. I, Morita. M, Tsuruta. N, Morita. K, **Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding,** Journal of Applied Polymer Science, (1993), 49, p. 1251-1258.
- ¹³⁹ Garbassi. F., Morra. M., Barino. L. **Dynamics of macromolecules: A challenge for surface analysis.** Surface and Interface Analysis. (1989), 14, p. 585-589.
- ¹⁴⁰ Ward. T. L., Jung. H.Z. **Characterization and Use of Radio Frequency Plasma Activated Natural Polymer.** Journal of Applied Polymer, (1979), 23, p.1987-2003.
- ¹⁴¹ Zheng. Z, Tang. S.M, Zhou. G, **A Study of the influence of controlled corona treatment on UHMWPE fibers in reinforced vinylester composites.** Polymer. International. (2003), 52, p.1833-1838.
- ¹⁴² Wang. C. X, Qiu. P. **Two sided modification of wool fabrics by atmospheric pressure plasma jet: Influence of processing parameters on plasma penetration.** Surface and Coatings Technology. (2007), 201, p.6273-6277.
- ¹⁴³ Sun. D, Stylios. G. K., **Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment.** Journal of Materials Processing Technology, (2006), 173, p.172.
- ¹⁴⁴ Reiter. A, Stanzl-Tschegg. S, **Compressive behaviour of softwood under uniaxial loading at different orientations of the grain.** Mechanics of Materials. (2001), 33, 705-715.
- ¹⁴⁵ Sahoo, S, Nakai, A., Misra, M, Mohanty, A.K, Hamada, H., **Characterization of novel biocomposites developed through sandwich injection molding,** International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings) 52
- ¹⁴⁶ Mutje. P, Lopez. A, Vallejos. M.E, Lopez. J.P, **Full exploitation of cannabis stavia as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials.** Compo A: appl sci Manuf, (2007), 38, p.369-77.
- ¹⁴⁷ Bledzki. A. K, Jazzkiewicz. A, Scherzer. D, **Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres,** Composites : part A (2009), 40, p.404-412.
- ¹⁴⁸ Bourmaud. A, Pimbert. S, **Investigations of mechanical properties of polypropylene and poly lactic acid reinforced by miscanthus fibers.** Composites:part A (2008), 39, p.1444-1454
- ¹⁴⁹ Kelly. A, Tyson. W.R, **Tensile properties of fibre- reinforced metals copper/tungsten and copper/molybdenum.** J Mech Physics Solids, (1965), 13, p.329-38.

- ¹⁵⁰ Pracella. M, Chionna. D, Anguillesi. I, Kulinski. Z, **functionnalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres**. *Compo Sci technology*, (2006), 66, p.2218-30.
- ¹⁵¹ Garkhail, S. K., Heijenrath, R. W. H., Peijs, T. **Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene**. *Appl. Compos. Mater.* (2000), 7, p.351-372.
- ¹⁵² Beckermann. G. W, Pickering. K.L, **Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites : fibre treatment and matrix modification**. *Composites part A : Appl. Sci and Manufacturing*. (2008), 39, p.979-988.
- ¹⁵³ Mukhopadhyay. S, Fanguero. R, **Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites - a review**. *Journal of thermoplastic composite materials*. (2009), 22, p. 135-162.
- ¹⁵⁴ Oksman. K, Skrifvars. M, Selin. J-F, **Natural fibres as reinforcements in polylactic acid (PLA) composites**. *Compo sci technology*, (2003), 63, p.1317-1324.
- ¹⁵⁵ Petinakis. E, Yu. L, Edward. G, Dean. K, Liu. H, Scully. A.D, **Effect of matrix particle interfacial adhesion on the mechanical properties of poly(actic acid)/wood flour micro composites**, *Journal of Polymers and the Environment* (2009), 17, p. 83-94.
- ¹⁵⁶ Ganan. P, Mondragon. I, **Thermal and degradation behaviour of fique fiber reinforced thermoplastic matrix composites**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2003), 73, p.783-785.
- ¹⁵⁷ Joseph. P.V, Joseph. K, Thomas. S, Pillai. C. K. S, Prasad. V. S, Groeninckx. G, **The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites**, *Composites : partA* (2003), 34, p.253-266
- ¹⁵⁸ Szabo. P, Varhegyi. G, Till. F, **Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis***, *J Anal. Appld. Pyrol*, (1996), 36, p.179-190.
- ¹⁵⁹ Wielage. B, Lampke. T, Marx. G, Nestler. K, Starke. D, **Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of naturals fibers and polypropylene**, *Thermochimica Acta* (1999), 337, p.169-177.
- ¹⁶⁰ Nada. A, Hassan. M, **Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives**, *Poly. Degra. Stab.* (2000), 67, p.111.
- ¹⁶¹ Jiminez. B, Juntaro. A, Bismarck. J, **Effect of atmospheric air pressure plasma treatment on the thermal behaviour of naturals fibers and dynamical mechanical properties of randomly oriented short fibre composites**, *J. Biobased Materials and bioenergy*, 2008, 2, p.264-272.
- ¹⁶² Sain. M, Panthapulakkal. S, **Green composites: polymer composites and the environnement**, edited by C. Baillie, CRC Press, Boca Raton (2004), 1, p.181-232.
- ¹⁶³ Nunez. A, Kenny. J, Reboredo. M, **thermal and dynamic mechanical characterisation of polypropylene wood flour composites**. *Poly Eng Sci* (2002), 42, 4, p.733-742;
- ¹⁶⁴ Lopez-Manchado. M.A, Arroyo. M, **Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites**, *Polymer* (2000), 41, p.7761-7767.
- ¹⁶⁵ Joseph P.V, Mathew. G, Groeninckx. G, Thomas. S, **Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites** *Composites* (2003), 34, p.275-290.
- ¹⁶⁶ Qiu. W, Zhang. F, Endo. T, **effect of maleated polypropylene on the performance of polypropylene/cellulose composites**, *Poly Compos*, (2005), 26, p.448-453.
- ¹⁶⁷ Awal. A, Ghosh. S. B, Sain. M, **thermal properties and spectral characterization of wood pulp reinforced bio composites fibers**, (2010), 99, p.695-701.

- ¹⁶⁸ Duplay C. « thèse de doctorat : **Influence de la structure moléculaire sur la cinétique de cristallisation de polypropylènes en écoulement de cisaillement** », Ecole des Mines de Paris, (2001).
- ¹⁶⁹ Jay. F, Thèse de doctorat : **Etude de la cristallisation de polypropylènes en écoulement – Application a la modélisation du procédé d’extrusion de film a plat – Propriétés mécaniques résultantes** » Ecole des Mines de Paris, (1996).
- ¹⁷⁰ Araujo. J.R, Waldman. W.R, De Paoli. M.A, **Thermal properties of high density polyethylene composites with naturak fibres: coupling agent effect**, Polymer degradation and stability (2008), 93, p.1770-1775.
- ¹⁷¹ Joseph. P.V, Joseph. K, Thomas. S, Piali. C.K.S, Prasad. V.S, Groeninckx. G, Sarkissova. M, **The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylène composites**. Composites : Part A, (2003), 34, p. 253-266.
- ¹⁷² Mi. Y, Chen. X, **Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: Crystallization and interfacial morphology**, J applied polymer science (1997), 64,p.1267.
- ¹⁷³ Bhattacharya. S. K, Shembekar. V. R, **Study of transcristalline morphology of polypropylene in composites containing polypropylene and jute fibres**, Macromolecular reports,,(1995), 32, p.485-498.
- ¹⁷⁴ Ouajai. S, Shanks. R.A, **Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments**, Polymer degradation and stability (2005), 89, p.327-335.
- ¹⁷⁵ Krassig. H, **Proceeding of the eighth cellulose conference**. New York: Syracuse; (1975), p.777-90.
- ¹⁷⁶ Mandoza. R, thèse de doctorat : **Morphologie induites dans les pièces en polymère moulées par injection** » Ecole de mines de Paris (2006)
- ¹⁷⁷ Kadota. M, Cakmak. M, Hamada. H, **Structural hierarchy developed in co-injection molded polystyrene/polypropylene parts**, Polymer (1999), 40, p.3119
- ¹⁷⁸ Varga, J. **Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene** *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Karger-Kocsis, J., Ed.; Chapman & Hall, (1995) 1, p.56-115.
- ¹⁷⁹ Nalbandi. A, **Kinetics of thermal degradation of polylactic acid under N₂ atmosphere**, Polymer, (2001), 10, p.371-376.
- ¹⁸⁰ Babanalbandi. A, Hill; D.J.T, Hunter. D.S, **Thermal stability of poly lactic acid before and after γ radiolysis**, Polymer international, (1999), 48, p.980-984.
- ¹⁸¹ Dhanushka Hapuarachchi.T, Peijs. T, **Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural reinforced composites**, Composites: Part A, (2010), 41, p. 954-963.
- ¹⁸² Gatenholm. P, Chihani. T, **Proceedings of the international workshop on frontiers of surface modifications and characterization of lignocellulosic fibers**, Sweden, May (1996)
- ¹⁸³ Cheng. S, Lau. K. T, Liu. T, Zhao. Y, Lam. P. M, **Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites**, Compo: part B, (2009), 40, p.650-654.
- ¹⁸⁴ Pyda. M, Bopp. RC, Wunderlich. B, **Heat capacity of poly lactic acid**. J chem.. thermodyn, (2004), 36, p.731-42.
- ¹⁸⁵ Rana. AK, Mitra. BC, Banerje. AN, **Short jute fibre reinforced polypropylene composites: dynamic mechanical study**. J. Appld Polym Sci, (1999), 71, p.531-539.
- ¹⁸⁶ Menard. KP, **Dynamic mechanical analysis: A pratical introduction**, Boca Raton, CRC Press; (1999).

- ¹⁸⁷ Mathew. AP, Oksman. K, Sain. M. **Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid and microcrystalline cellulose.** J Appld Poly Sci, (2005), 97, p.2014-2025,
- ¹⁸⁸¹ Averous. L, Fringant. C, Moro. L; **Plasticised starch-cellulose interactions in polysaccharide composites** *Polymer*, (2001).42, p.6565-6572.
- ¹⁸⁹ Saha. N, Banerjee. A.N, **Dynamic mechanical study on unidirectional polyethylene glass fibre-PMMA and glass fibre PMMA composites laminates.** J Appld Poly Sci, (1996). 60, p.657-662.
- ¹⁹⁰ Yu. T, Ren. J, Li. S, Yuan. H, Li. Y, **Effect of fibre surface treatments on the properties of poly lactic acid/ ramie composites,** *Composites: part A*, (2010), 41, p.499-505.
- ¹⁹¹ Tsuji. H, Mizuno. A, Ikada. Y, **Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution - cast blends from Poly(L - lactide) and Poly(e - caprolactone).** *Journal of Applied Polymer Science*, (1998), 70, p. 2259-2268.
- ¹⁹² Huda. M.S, Drzal. L.T, Mohanty. A.K, Misra. M, "**The effect of silane treated and untreated - talc on the mechanical and physico - mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites**". *Composites: Part B*, (2007), 38, p. 367–379.
- ¹⁹³ Browne. F. L, Simonson. H. C, **The penetration of light into wood,** *Forest. Product. Journal*, (1957), p. 308-314.
- ¹⁹⁴ Hon. D.N.S, Ifju. G, **Measuring penetration of light into wood by detection of photoinduced free radicals,** *Wood science*, (1978), 11, p.118-127.