

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'hamed BOUGARA de BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

MEMOIRE

Pour l'obtention de titre de magister

Spécialité : Polymères et Composites

Présenté par :

Boumerdassi Karima

Thème

Elaboration et Caractérisation d'un Composite Biodégradable à Matrice
Thermoplastique et Renfort Polysaccharides

Soutenu le 22 Avril 2008 Devant le jury composé de :

M.Maallem Madani	Maître de conférence UMBB	Président
M. Hamiane Messaoud	Maître de conférence	Examineur
Mr Tahar Ali	Professeur à l'université de d'Annaba	Examineur
M. Ouali Nourdin	Professeur USTHB	Examineur
Mme.Serier Aïcha	Professeur (UMBB)	Rapporteur

Année Universitaire : 2007/2008

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A la mémoire de mon père qui nous a quitté sans voir le fruit de mon travail,
que dieu ait son âme ;*

A ma mère qui m'a élevé et qui était toujours à mes côtés;

A mon mari ;

A mon frère et ma sœur.

Boumerdassi Karima

REMERCIEMENTS

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire LRME de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'Université de Boumerdès, pour l'obtention du diplôme de Magister, spécialité polymères et composites.

Tout d'abord, je tiens à remercier Madame sérier, Professeur et Directrice de Recherche au laboratoire LRME, pour son accueil chaleureux au sein de son équipe Polymères et composites, pour ses conseils, sa patience et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury: MAALEM Madani (UMBB) de me faire l'honneur de présider le jury, OUALI Nourdine (USTHB) et HAMIANE Messaoud (UMBB) d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur SALHI Sadek, pour l'assistance qui m'a réservée afin de me permettre la réalisation des échantillons au sein de son entreprise et pour le temps qu'il m'a accordé.

Je remercie Monsieur HAMAZ Hassan du Centre de Recherche et Développement de Sontrach, pour son assistance à la réalisation de l'analyse par granulométrie laser.

Je remercie vivement Madame BELLAROUCI, Ingénieur de recherche au centre de développement des technologies avancées d'Alger (CDTA), pour son aide à la réalisation de l'analyse par MEB.

Je remercie vivement toute l'équipe du Laboratoire LRME pour leur aide et assistance.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude envers mes parents ainsi que mon mari pour ses encouragements et sa compréhension.

Sommaire

1. Résumé.....	1
2. Abstract.....	1
3. Résumé en Arabe.....	1
4. Glossaires et liste d'abréviations.....	2
5. Introduction générale.....	5
Chapitre I : Etude bibliographique	
Introduction	7
A. NANOCOMPOSITE THERMOPLASTIQUE-RENFORT VEGETAL.....	8
1. Les renforts conventionnels.....	8
1.1. Le bois- composition et extraction de sa composante cellulosique.....	8
1.1.1. Composition chimique du bois.....	8
1.1.1.1. Les substances non glucidiques du bois.....	9
• Les extractibles simples.....	9
• Les tannins.....	10
• Les lignines.....	11
1.1.1.2. Les substances glucidiques.....	13
• Les pectines.....	13
• Les hémicelluloses.....	14
• La cellulose.....	15
2. La cellulose.....	16
2.1. Généralités et structure.....	16
2.2. Les différentes morphologies de la cellulose.....	18
2.3. Comparaison structurale des celluloses I et II.....	19
2.4. Méthodes d'obtention de la cellulose.....	20
2.4.1. Traitements chimiques.....	20
❖ Méthodes d'obtention de cellulose II.....	21
❖ Méthodes d'obtention de cellulose I	22
2.4.2. Traitements physico-chimiques.....	22
2.5. Microcristaux de cellulose.....	23
2.5.1. Préparation par hydrolyse acide.....	23
2.5.2. Influence de type de l'acide.....	24

2.5.3. Traitement par sonication.....	25
2.5.4. Influence de l'origine de la cellulose	25
3. Les Thermoplastiques.....	26
3.1. Le Polystyrène.....	26
B. LES COMPOSITES BOIS- THERMOPLASTIQUES.....	30
1. Propriétés des composites fibres lignocellulosiques- thermoplastique.....	30
1.1. Le renfort : les matériaux lignocellulosiques.....	30
1.1.1. L'influence de l'humidité et de la température.....	30
1.1.2 L'influence de la quantité de renfort.....	30
1.1.3 L'influence de la morphologie du renfort.....	31
1.1.4 L'influence de l'orientation et de la dispersion du renfort.....	32
1.2. La matrice.....	33
1.3. Adhérence fibre- matrice.....	34
1.3.1. Les effets des modifications de l'interface.....	34
1.3.2. Des modifications spécifiques.....	34
1.4. Les effets couplés.....	35
1.5. Les matières recyclées	36
C. LES NANOCOMPOSITES CELLULOSE/ POLYMERE.....	37
1. Les propriétés attendues.....	37
1.1. Influence de la présence de nanocharge biodégradable.....	37
1.1.1. La biodégradation.....	38
1.1.2. Mécanisme de la biodégradation.....	38
1.2. Comportement mécanique.....	39
1.2.1 Effet de la structure de fibre sur les propriétés mécaniques.....	39
1.2.2. Interaction entre particules de renfort.....	40
1.2.2.1. Agglomérés et matrice occluse.....	40
1.2.2.2. Percolation des charges.....	41
2. Le procédé d'élaboration des nanocomposites renforcés par des whiskers de cellulose.....	42
2.1. Traitement des whiskers.....	42
2.2. Elaboration des matériaux nanocomposites.....	43
3. Caractérisation des nanocomposites.....	44
Conclusion.....	46

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

II.1. Introduction.....	47
II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	48
II.2.1. Produits chimique utilisés.....	48
II.2.2. Préparation des charges végétales.....	48
II.2.2.1. Préparation de la farine du bois.....	48
II.2.2.2. Préparation des microcristaux de cellulose.....	49
A. L'extraction de cellulose des parois d'épicéa.....	49
B. Hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose.....	51
II.2.3. Elaboration des composites.....	51
II.2.3.1. Mise en oeuvre des mélanges.....	52
A. Principe d'injection.....	52
B. Equipement.....	53
II.3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.....	53
II.3.1. Analyse granulométrique.....	53
II.3.1.1. Principe.....	53
II.3.1.2. Equipement.....	54
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
II.3.2.1. Principe.....	54
II.3.2.2. Equipement.....	54
II.3.3. Préparation des échantillons et appareillage.....	54
II.3.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier.....	55
II.3.3.1. Principe.....	55
II.3.3.2. Equipement.....	55
II.3.4. Caractérisation mécanique.....	56
II.3.4.1. Etude de vieillissement.....	57
II.3.4.1.1. Chambre climatique.....	57
A. Principe.....	57
B. Equipement.....	58
II.3.4.2. L'essai de traction.....	58
A. Comportement mécanique en traction.....	58
B. Equipement.....	59
II.3.4.3. L'essai de choc Charpy.....	60
A. Principe.....	60

B. Equipement.....	61
II.4. Conclusion.....	62
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1.Introduction.....	63
III.2. Analyse granulométrique.....	64
III.2.1. Courbes des fréquences et cumulative.....	64
III.3. Analyse spectrale.....	66
III.3.1. Analyse des charges.....	66
III.3.2. Analyse des composites.....	68
III.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	69
III.4.1. Composite charges d'épicéa/PS.....	69
III.4.2. Composite microcristaux de cellulose/PS.....	70
III.5. Propriétés mécaniques.....	71
III.5. 1. L'étude de vieillissement hydrothermique.....	71
III.5. 1.1.Vieillessement des fibres naturelles.....	71
III.5.2. Résistance au choc.....	71
A. Avant vieillissement.....	71
B. Après vieillissement.....	72
III.5.3. Propriétés en traction.....	73
III.5.3.1. Module d'Young.....	74
A. Avant vieillissement.....	74
B. Après vieillissement.....	75
III.5.3.2. L'Allongement à la rupture.....	76
A. Avant vieillissement.....	76
B. Après vieillissement.....	77
III.5.3.3.Contrainte à la rupture.....	78
C. Avant vieillissement.....	78
D. Après vieillissement.....	79
III.6. Conclusion.....	81
Conclusion générale et perspectives.....	82
 Annexes :	
Annexe I : Composition de bois et caractérisation des polymères.....	84
Annexe II : Fiche Technique.....	85

Annexe III : Equipement utilisés et Résultats expérimentaux.....	87
Références Bibliographiques.....	93

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I-1 : Structure anatomique d'une fibre de bois.....	9
Figure I-2 : Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres.....	10
Figure I-3 : Unités de base des tannins hydrolysables.....	10
Figure I-4 : Unités de base des tannins condensés.....	11
Figure I-5 : Représentation des trois unités composant la lignine.....	12
Figure I-6 : Structure partielle et simplifiée de lignine de bois tendre.....	12
Figure I-7 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques.....	13
Figure I-8 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.....	14
Figure I-9 : Structure de galactoglucomannane de bois tendre.....	15
Figure I-10 : Représentation de la chaîne de cellulose.....	16
Figure I-11 : Liaisons hydrogène O-H-3' intramoléculaires.....	17
Figure I-12 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....	17
Figure I-13 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose.....	18
Figure I-14 : Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle.....	19
Figure I-15 : Projection des chaînes des cellulose I et II dans le plan ab.....	19
Figure I-16 : Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I et dans la cellulose II.....	20
Figure I-17 : Les deux méthodes d'extraction de la cellulose en milieu basique.....	21
Figure I-18 : Les deux méthodes d'extraction de la cellulose en milieu acide.....	22
Figure I-19 : Schéma simplifié du dispositif d'extraction à la vapeur « Vapocraquage ».....	23
Figure I-20 : Mécanisme d'hydrolyse acide de cellulose.....	24
Figure I-21 : Mécanisme de la biodégradation.....	38
Figure I-22 : Illustration du modèle à (n +1) phases utilisé par Albérola et Mélé.....	41
Figure I-23 : Image MET de whiskers de tunicine	43

Chapitre II :

Figure II-1 : La sciure du bois.....	49
Figure II-2 : dispositif des traitements chimiques.....	50

Figure II-3 : La farine du bois d'épicéa traité par NaOH.....	50
Figure II-4 : Microcristaux de cellulose.....	51
Figure II-5 : Schéma d'une presse à injection	52
Figure II-6 : Description du comportement mécanique (composantes de déformation) des plastiques grâce au modèle à 4 paramètres (à partir de ressort et d'amortisseurs).....	56
Figure II-7 : Allure des courbes charge- déformation pour différents polymères.....	59
Figure II-8: Epreuve sous traction.....	60
Figure II-9 : Epreuve Haltère type H ₂ norme NFT51-034 décembre 1981.....	60
Figure II-10 : Pendule de Charpy.....	61
Figure II-11 : Epreuve pour essai choc.....	61
Chapitre III :	
Figure III-1: Courbes de fréquence et cumulative.....	65
Figure III-2: Spectre Infrarouge de : (a) bois d'épicéa ,(b) cellulose extraite du bois d'épicéa.....	67
Figure III-3: Spectres infrarouge de :(c) cellulose extraite de bois ,(d) cellulose dépolymérisée (Les microcristaux).....	68
Figure III-4: Spectres infrarouge de : (e) Polystyrène pur ,(f) Composite « épicéa/PS » , (g) Composite « microcristaux de cellulose/PS ».....	69
Figure III-5: clichés de MEB : (a) Polystyrène pur, (b) Composite charge d'épicéa/PS à 15% ;(c) Composite charges d'épicéa/PS à 6%.....	70
Figure III-6: Cliché MEB de Composite « microcristaux de cellulose/PS » à 9% de charge[(a) X 1, 400, (b) X 8,000].....	70
Figure III-7: Influence du taux de charge sur la résilience des composites « épicéa/PS » et « microcristaux de cellulose/PS ».....	72
Figure III-8: Influence du taux de charge sur la résilience des composites « épicéa/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement.....	73
Figure III-9: Epreuves après essai de traction, (a) PS pur , (b) Composite « microcristaux de cellulose/PS » à 9% de charges.....	73
Figure III-10: Courbe de contrainte- déformation de Polystyrène pur en traction.....	74
Figure III-11: Influence du taux de charge sur la rigidité en traction des composites « épicéa/PS » et « microcristaux de cellulose/PS ».....	74
Figure III-12: Influence du taux de charges sur la rigidité en traction des composites « épicéa/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement.....	76

Figure III-13: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de taux de charges des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement77

Figure III-14: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de taux de charges des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement78

Figure III-15: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de taux de charges des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement.....79

Figure III-16 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de taux de charges des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement.....80

Annexes :

Figure 1 : Appareil de spectroscopie Infrarouge (FT-IR)87

Figure 2 : Enceinte climatique Binder KBF 240.....87

Figure 3 : Machine de traction.....87

Figure 4: Spectre Infrarouge de polystyrène pur.....90

Figure 5 : Spectre Infrarouge de cellulose en poudre.....90

Listes des tableaux

Chapitre I :

Tableaux I-1 : Teneur en cellulose de quelques espèces végétales.....	15
Tableau I-2 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.....	16
Tableau I-3 : Influence du taux de renfort sur les propriétés mécaniques de composite bois –polymère.....	31
Tableau I-4 : propriétés mécaniques de composite bois/polymère selon le thermoplastique.....	33
Tableau I-5 : Relation entre la structure et les propriétés mécaniques dans les fibres de cellulose.....	39

Chapitre II :

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés.....	48
Tableau II-2 : Les mélanges charge d'épicéa/PS.....	51
Tableau II-3 : Les mélanges microcristaux de cellulose/PS.....	51

Chapitre III :

Tableau III-1 : Résultats obtenus à partir de l'analyse granulométrique LASER.....	64
Tableau III-2 : Attribution des principales bandes observées sur les spectres IR pour les polysaccharides.....	66

Annexes :

Tableau 1 : Caractéristiques du comportement (Contrainte- déformation) des matériaux polymères.....	84
Tableau 2 : Composition typique de bois résineux et feuillus.....	84
Tableau 3 : Résultats de l'analyse par granulométrie Laser de la farine de bois..... d'épicéa.....	88
Tableau 4 : Résultats de l'analyse par granulométrie Laser des microcristaux de cellulose extraite de bois d'épicéa.....	89
Tableau 5: Résultats des essais mécaniques de composites « épicéa/PS » avant et après vieillissement	91
Tableau 6 : Résultats des essais mécaniques de composites « microcristaux de cellulose/PS » avant et après vieillissement	92

1. RESUME :

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des composites à matrice polystyrène et à charge d'origine végétale : sciure d'épicéa et microcristaux de cellulose. Ces derniers sont obtenus par l'extraction de cellulose à partir de la farine d'épicéa. Les éprouvettes composites ont été élaborées par injection/compression.

L'analyse granulométrique a permis, à la fois, de sélectionner la taille des deux types de charges et s'assurer de la réussite du traitement d'extraction, qui a été ensuite confirmé par l'analyse de l'infrarouge à transformée de fourier.

L'analyse par le MEB, a mis en évidence la dispersion des charges dans la matrice pour les deux matériaux. Une étude de vieillissement hydrothermique des deux matériaux et les essais mécaniques, ont montré que :

- Avant le vieillissement, il s'est produit une nette augmentation de la rigidité des deux matériaux avec une augmentation de la résistance au choc pour le composite « microcristaux de cellulose /PS » et une diminution dans le cas de composite « charges d'épicéa/PS » ;
- Après le vieillissement, il y a eu une diminution considérable des propriétés mécaniques des deux composites du fait de la dégradation des charges.

Mots clés: Composites, microcristaux de cellulose, polystyrène, moulage par injection/compression, vieillissement hydrothermique.

2. ABSTRACT:

This study focuses on the polystyrene matrix composites and micro loads of vegetable origin: Spruce sawdust and cellulose microcrystals. The latter are obtained by extracting the cellulose from flour spruce.

The composite samples were prepared by injection/compression. The particle size analysis made it possible to determine the size of the charges and to highlight the effectiveness of treatment extraction. Analysis of changes microstructurales was followed by transform infrared spectroscopy fourrier and morphology by scanning electron microscopy. The mechanical behavior and tensile strength were studied before and after hydrothermal aging:

- Pre-aging, a marked increase in the rigidity of two materials with increased impact resistance for the composite microcrystals cellulose / PS and a decrease in the case of composite spruce / PS;
- After aging, a fall of the mechanical properties of the two composites because of the deterioration of the burden.

Keywords: Composites, cellulose microcrystals, Polystyrene, Injection Molding, compression, Hydrothermal aging.

3. الملخص:

هذه الدراسة تتضمن تحضير ودراسة خصائص المركبات ذات قالب بوليستيران ومعزز من أصل نباتي: نشارة خشب البيسية وميكروبلورات السيليلوز، هذه الأخيرة تم الحصول عليها باستخراج السيليلوز من غيرة البيسية. إن مواد اختبار المركبات صنعت بعملية القولبة بالحقن/ضغط.

لقد مكن التحليل الجزئي من تمييز حجم المعززين المستعملين وأوضح نجاح عملية الاستخراج. إن تحليل التغيرات البنوية تم بالتحليل الطيفي بالأشعة الحمراء والمورفولوجي بالتحليل الطيفي بواسطة الأشعة الماسحة.

إن التجارب الميكانيكية قبل وبعد الشيخوخة الهيدرو حرارية للمركبين بينت ما يلي:

- قبل عملية الشيخوخة: هناك تزايد واضح في صلابة المادتين مع زيادة مقاومة الصدمة الخاصة بالمركب ميكروبلورات السيليلوز / بوليستيران، وانخفاض مستوى الصدمة بالنسبة للمركب البيسية / بوليستيران.

- بعد عملية الشيخوخة: هناك انخفاض ملحوظ في الخصائص الميكانيكية للمركبين نتيجة تحلل المعززات.

الكلمات المفاتيح: المركبات، ميكروبلورات السيليلوز، بوليستيران، القولبة بالحقن/ضغط، الشيخوخة الهيدرو حرارية.

4. GLOSSAIRE ET LISTE D'ABREVIATIONS :

Ce lexique sommaire permet de définir les grandeurs utilisées dans le mémoire :

A. Glossaire

- Amorphe : Les polymères sont amorphes quand leurs chaînes sont emmêlées n'importe comment, sans arrangement ordonné.
- Contrainte : Action extérieure sur un matériau (traction, compression), c'est le rapport F/S , force appliquée par unité de surface exprimé en MPa (MN/mm^2).
- Cristal : Ensemble de molécules arrangées d'une façon nette et ordonnée. Dans un cristal de polymère les chaînes sont alignées comme des crayons neufs dans une boîte. Elles sont aussi solidement liées par des interactions secondaires.
- Déformation (strain) : Différence de forme du matériau avant et après l'application d'une contrainte, a dimension ($\Delta l/l$ allongement/ longueur).
- Déformation élastique (elastic strain) : Déformation réversible du matériau. Quand les forces sont appliquées sur l'objet, celui-ci change de forme, mais retrouve sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (ex caoutchouc).
- Déformation plastique : Déformation irréversible du matériau (ex : pâte à modeler).
- Ductile : Se dit d'un matériau qui peut être étiré sans se rompre. S'oppose à fragile. Dans le cas de matériau ductile, une déformation plastique permanente, accompagnée généralement d'un durcissement du matériau, suit la déformation élastique. De nombreux matériaux présentent ce type de comportement : la majorité des métaux et des alliages, et certains polymères thermoplastiques (polymère possédant un état liquide).
- Extrusion : Processus consistant à faire passer du plastique fondu par un orifice préformé pour fabriquer un tuyau ou un profilé.
- Fragile (brittle) : Se dit d'un matériau qui se casse facilement (cas du verre). S'oppose à ductile. Le matériau fragile ne présentant pas de domaine plastique, la rupture se produit alors que les déformations sont élastiques.
- Limite d'élasticité (elastic limit) : Contrainte à partir de laquelle un matériau rentre dans la zone plastique
- Mélange/mélanger : Produit/ procédé consistant à associer des produits ensemble.
- Module d'Young E : Facteur de proportionnalité entre la contrainte et la déformation : σ (contrainte = $E \cdot \varepsilon$ (déformation)).

Moule / moulage : Cavité préformée dans laquelle les plastiques sont perforés. Après refroidissement, le moulage garde la forme du moule.

Liaison hydrogène : très forte attraction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif, et un atome électronégatif qui fait généralement partie d'une autre molécule. Par exemple les atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau sont très fortement attirés par les atomes d'oxygène d'autres molécules d'eau.

Occlus/ Occlusion : fermeture pathologique d'un conduit, d'un orifice.

Plastifiants : Composés organiques, mélangés parfois avec les polymères pour améliorer la flexibilité des plastiques (abaisse la température de transition vitreuse). Les plastifiants les plus courants sont les phtalates.

Polymère : Matériau organique composé d'une masse moléculaire importante dans laquelle un motif, le monomère, est répété un grand nombre de fois, Dans la plupart des plastiques, la chaîne principale est faite d'atome de carbone. Les polymères sont presque toujours mélangés avec des additifs avant utilisation. Plastique= polymère + additifs.

Résidus : Les matériaux qui restent après la séparation des déchets du premier matériau récupéré.

Résine : Polymère à haute densité d'origine industrielle résultant de la réaction chimique entre deux ou plusieurs substances, provoquée généralement par la chaleur ou un catalyseur. Cette définition couvre le caoutchouc synthétique, les silicones (élastomères).

Résilience : résistance au choc d'un matériau.

Température de transition vitreuse : Température à laquelle un polymère passe d'un état dur et fragile à un état mou et souple.

Thermodurcissable : Matériau réticulé dur et raid. Les thermodurcissables sont différents des thermoplastiques, qui deviennent moulables quand on les chauffe. Les thermodurcissables sont réticulés, donc ne sont pas moulables. Ils sont aussi différents des élastomères réticulés. Les thermodurcissables sont raides et ne s'étirent pas comme les élastomères.

Thermoplastique : Polymère qui se ramollit à l'exposition de la chaleur (la température de ramollissement dépend du plastique) et reprend sa forme normale lorsqu'il est refroidi à la température ambiante.

Vieillessement : définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau.

B. Liste d'abréviations

Symbole	Désignation
PS	polystyrène
PE	polyéthylène
PVC	polychlorure de vinyle
PP	polypropylène
MAPP	polypropylène maléaté ou polypropylène modifié à l'anhydride maléique
SEBS-MA	styrène-éthylène/butylène-styrène tribloc copolymère greffé avec de l'anhydride maléique
HDPE	polyéthylène haute densité
MDF	panneaux de fibres de densité moyenne
PNC	polymère Nano Composite
WPC :	composites bois/ polymères
DSC	analyse Enthalpique Différentielle
TMA	analyse thermo-mécanique
DMA	analyse mécanique dynamique
DMTA	analyse thermomécanique dynamique
RMN	résonance magnétique nucléaire
HCl :	acide chlorhydrique
H ₂ SO ₄ :	acide sulfurique
TiO ₂ :	oxyde de titane
CH ₃ Cl :	chloroforme
LiClO ₄ :	tétrachlorure de lithium
THF :	tétrahydrofurane
NaOH :	hydroxyde de sodium
IR :	infra rouge
UV :	ultra violet
MEB :	microscope électronique à balayage
MET :	microscope électronique à transmission
AFM :	microscope à force atomique
T _g :	température de transition vitreuse
E :	module d'élasticité ou module d'Young
DP :	degré de polymérisation
ε _R :	élongation à la rupture
σ _R :	contrainte à la rupture

5. INTRODUCTION GENERALE :

L'utilisation des composites à matrice polymère, a progressé de façon spectaculaire ces dernières années. En effet, cette utilisation concerne plusieurs secteurs d'activité tels que le bâtiment, l'automobile, la santé...etc... Cependant, l'emploi croissant de ces matériaux pose des problèmes écologiques majeurs qui nécessitent d'être réfléchis. De là, on s'interroge comment préserver notre environnement en synthétisant des matériaux non renouvelables ?

A ce titre, une solution a été proposée et qui consiste à renforcer les polymères par des charges d'origine végétale [1]. Ces charges présentent de nombreux avantages à savoir :

- Permettent la valorisation des déchets industriels (sciure de bois, fibres de banane, paille de blé...);
- Ayant un coût très faible et une densité peu élevée ;
- Sont des matières non abrasives et non nocives ;
- Facilitent le recyclage des composites obtenus ;
- Les propriétés mécaniques des composites obtenues sont comparables à celles d'un composite à charge inorganique [2].

De plus, une autre question reste à poser, quel est l'effet de la composition ainsi que la taille de ces charges tant sur les propriétés mécaniques de ces composites que sur leur dégradation par la suite ?

L'objectif de cette étude est de répondre à cette question, et ce, par la comparaison de deux composites ayant la même matrice et dont les charges végétales sont différentes; l'une des charges est extraite de l'autre. Cette comparaison est effectuée en deux temps, avant et après une étude de vieillissement.

Le plan de notre travail comporte une introduction, trois chapitres, trois annexes ainsi que les références bibliographiques.

L'introduction décrit les principaux objectifs ainsi que le plan de ce mémoire.

Le premier chapitre comporte une étude bibliographique; nous avons présenté une synthèse des résultats de recherches sur le bois, ses composantes et particulièrement la cellulose en tant que renfort. Nous avons étudié les paramètres influençant le comportement mécanique des composites bois/thermoplastique. L'étude des nanocomposites biodégradables, a pris part aussi de ce chapitre, notamment après avoir résumé les différents travaux de recherche menés dans ce domaine.

Le deuxième chapitre présente la méthodologie de travail en exposant le procédé d'élaboration des matériaux, ainsi que les différentes méthodes d'analyse utilisées et les essais mécaniques avant et après une étude de vieillissement des deux matériaux élaborés.

Le troisième chapitre expose les résultats significatifs de la partie expérimentale et leur discussion.

Enfin, les principaux résultats ont été résumés dans une conclusion générale.

Introduction :

L'objectif de l'élaboration d'un matériau composite est de combiner deux ou plusieurs matériaux tout en créant une synergie entre ces différents matériaux afin qu'il en résulte un composite plus performant que chacune des composantes prise individuellement.

Depuis de nombreuses années, le bois est principalement utilisé comme renfort dans un composite à matrice polymère en remplacement des traditionnelles charges minérales.

A ce titre, la fabrication des composites à matrice polymère renforcée par des fibres cellulosiques diffère selon l'usage du composite produit. Il existe en fait deux principaux modes de fabrication pour ces composites: les techniques de type plasturgiste et les techniques de conformation puis consolidation d'un matelas fibreux. Ces deux modes bien qu'ils recouvrent plusieurs techniques sont pour le premier, principalement, un usage du bois comme charge et pour le second des pratiques de l'industrie du bois qui permettent des fractions massiques de bois très importantes (allant jusqu'à 95% comme dans les panneaux structuraux).

C'est à la première catégorie de matériaux qu'appartiennent les matériaux réalisés et caractérisés dans le cadre de ce travail de mémoire.

Dans la première partie de ce chapitre, nous exposerons les connaissances actuelles concernant le bois, la cellulose. Nous commencerons par rappeler les constituants de bois, les caractéristiques de la cellulose en décrivant sa structure chimique et morphologique. Nous présenterons ensuite les méthodes d'obtention de ce polymère (cellulose) puis, nous exposerons la méthode de préparation des microcristaux.

Dans la deuxième partie nous présenterons l'ensemble des travaux ayant étudié les paramètres influençant le comportement mécanique des composites bois/thermoplastique.

Dans la troisième partie seront évoquées quelques généralités sur les nanocomposites à base de matrice thermoplastique et renfort cellulosique, les propriétés attendues, les procédés d'élaboration et la caractérisation de ces matériaux

A. NANOCOMPOSITE THERMOPLASTIQUE-RENFORT VEGETAL

1. Les renforts conventionnels

Nous désignerons par « renfort » tout produit susceptible d'améliorer une ou plusieurs propriétés du polymère qui sert de matrice (c'est-à-dire qui enrobe le renfort) [3].

Beaucoup de produits cellulosiques, tels que la sciure du bois, ont été longtemps employés comme renforts de polymères, afin de diminuer leur coût sans dégrader leurs propriétés mécaniques. En effet, Pendant 20 ans, des fibres de cellulose telles que les fibres en bois et le coton ont été de plus en plus étudiés pour leur potentiel comme des agents de renfort dans des composites. C'est-à-dire une force et un module du même ordre de grandeur que ceux des renforts minéraux, avec les avantages de la cellulose, qui est biodégradable et renouvelable.

1.1. Le bois- composition et extraction de sa composante cellullosique

Nous nous proposons dans cette partie de passer en revue les différents composants du bois avec une référence particulière à sa composante cellullosique.

1.1.1. Composition chimique du bois

La composition chimique du bois est complexe. Une première distinction peut être faite entre les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses et lignine) et ceux minoritaires à bas poids moléculaires tels que les substances minérales et extractibles. Les proportions et la composition chimique de la lignine et des polysaccharides diffèrent suivant les types de bois (dur ou tendre), quels que soit leur dureté réelle (de nombreux bois tendres sont en fait plus durs que certains bois dits durs) [4].

Ces polymères végétaux ne sont pas distribués uniformément au sein des parois cellulaires. De plus, leurs concentrations varient d'une région morphologique à une autre. La figure I-1 indique les différences de composition chimique entre les bois durs et les bois tendres.

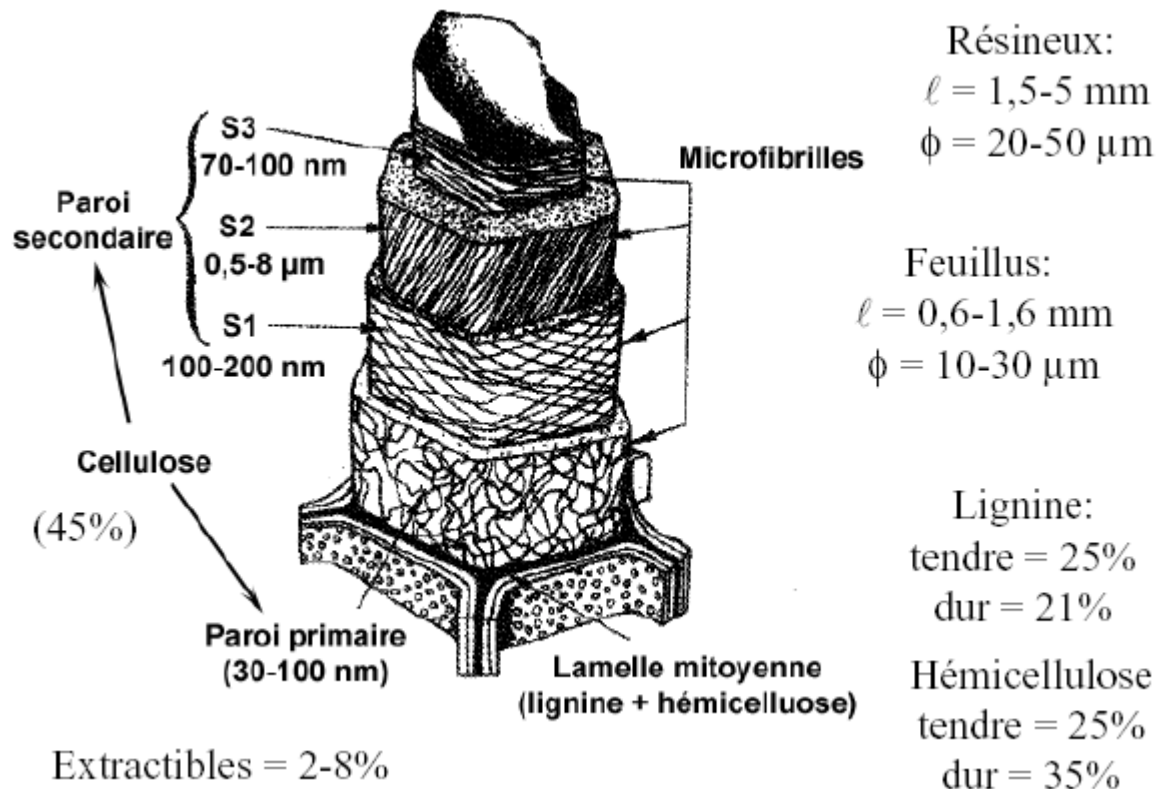


Figure I-1 : Structure anatomique d'une fibre de bois [A].

Dans les deux cas, le pourcentage massique de cellulose est du même ordre de grandeur, mais les bois tendres contiennent moins d'hémicelluloses et plus de lignines que les bois durs. De ce fait l'holocellulose, partie polysaccharidique des cellules végétales constituée de la cellulose et des hémicelluloses, tient une part plus importante dans la composition des bois durs que dans celle des bois tendres [5].

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux structures et caractéristiques de chaque famille de constituants du bois.

1.1.1.1. Les substances non glucidiques du bois

- **Les extractibles simples**

Le terme d'extractibles peut englober les constituants du bois autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ils comprennent un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés), la plupart ayant des masses moléculaires faibles.

Les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane...) ou dans l'eau. De manière générale, les composants majeurs des résines des bois résineux sont des acides gras ou leurs esters glycériques, et des terpènes (figure I-2) [6].

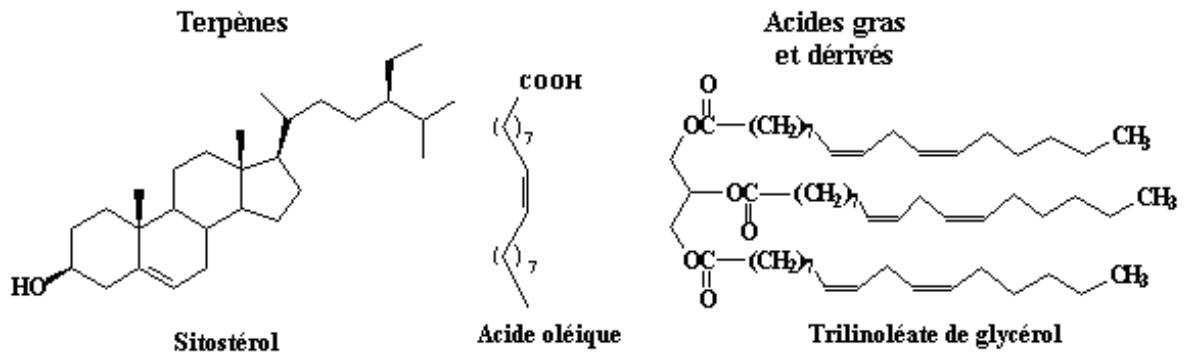


Figure I-2 : Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres [6].

- **Les tannins**

Les tannins sont des substances polyphénoliques qui s'associent aux protéines ainsi qu'à certains polyols. A l'origine, ces composés colorés étaient utilisés dans l'industrie du tannage du cuir. Ils représentent environ 2 à 5 % de la masse du bois. Ils peuvent être divisés en deux grandes familles : les tannins hydrolysables (figure I-3) et les tannins condensés, ou tannins catéchiques (figure I-4) [7].

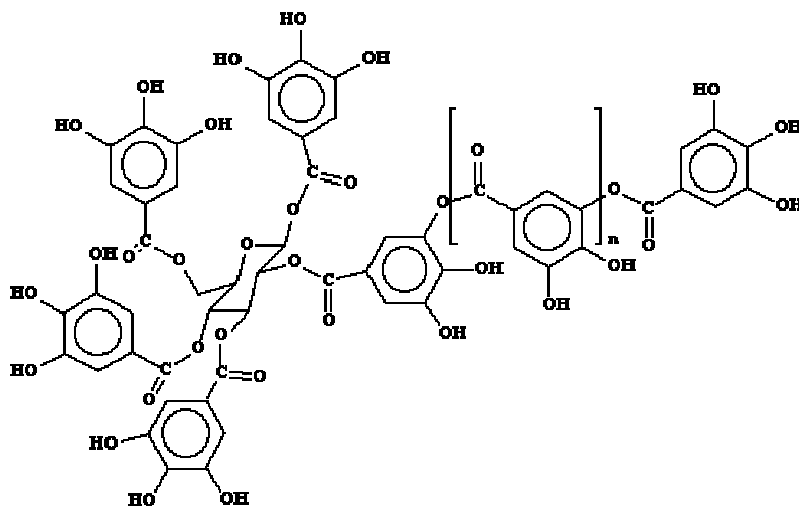


Figure I-3 : Unités de base des tannins hydrolysables [7].

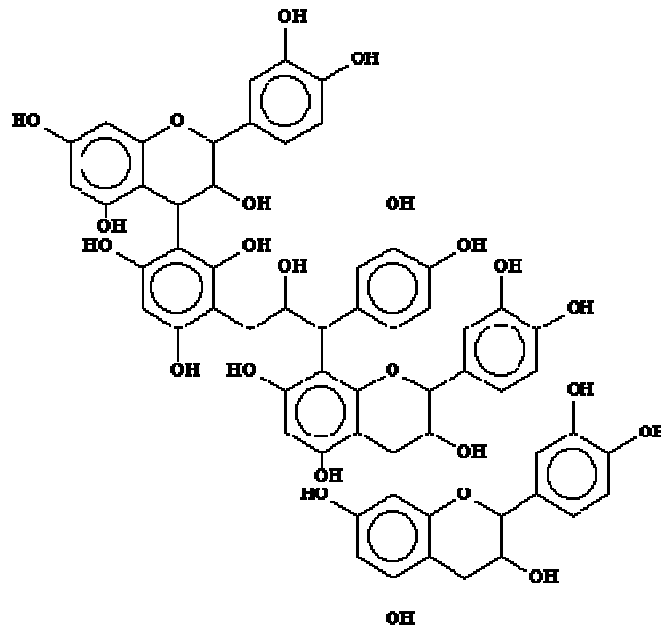


Figure I-4 : Unité de base des tannins condensés [7].

Les polyphénols comprennent les tannins hydrolysables et condensés. Les tannins insolubles condensés lient les parois cellulaires et les protéines et les rendent physiquement et chimiquement moins accessibles aux décomposeurs. Les tannins solubles condensés et hydrolysables réagissent avec les protéines et réduisent leur dégradation microbienne et donc les rejets azotés. Les polyphénols et la lignine attirent plus l'attention en tant que facteurs inhibiteurs [8].

- **Les lignines**

Les lignines originelles ou "protolignines", sont les plus importantes fractions non saccharidiques des fibres végétales. Ce sont des polymères tridimensionnels dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique (figure I-5) [9].

En raison de son caractère lipophile, la lignine diminue la perméabilité de l'eau à travers les membranes des cellules qui composent des fibres de cellulose et des hémicelluloses amorphes en permettant le transport de solutés des aliments et des métabolites dans le tissu conduit.

Deuxièmement, la lignine donne la rigidité aux membranes de cellules, et dans les pièces boisées, aussi pour les hémicelluloses, fonctions comme relieure entre les cellules produisant une structure composée avec une exceptionnel force et élasticité.

En conclusion, les matériaux composés de lignine, résistent efficacement à des attaques par micro organismes en empêchant la pénétration des enzymes destructives dans les membranes des cellules. Incorporé dans le plastique, la lignine, grâce à sa structure de base phénolique, a pu améliorer les propriétés mécaniques [10].

De plus, La lignine n'a pas de point de fusion, elle ramollit ou fond entre 135 et 195°C. Elle se décompose à partir de 270°C [11].

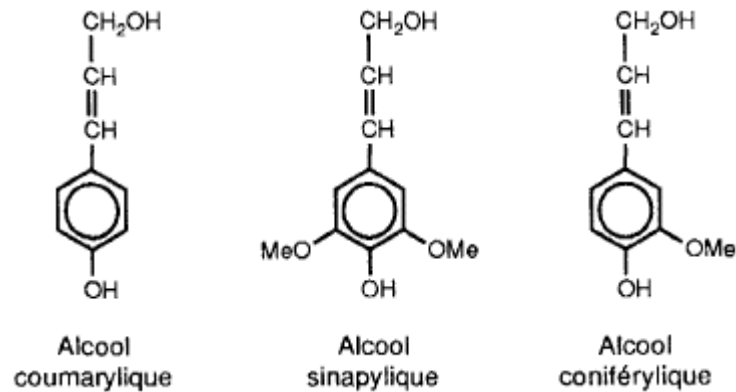


Figure I-5 : Représentation des trois unités composant la lignine [9].

La figure I-6 représente une structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre.

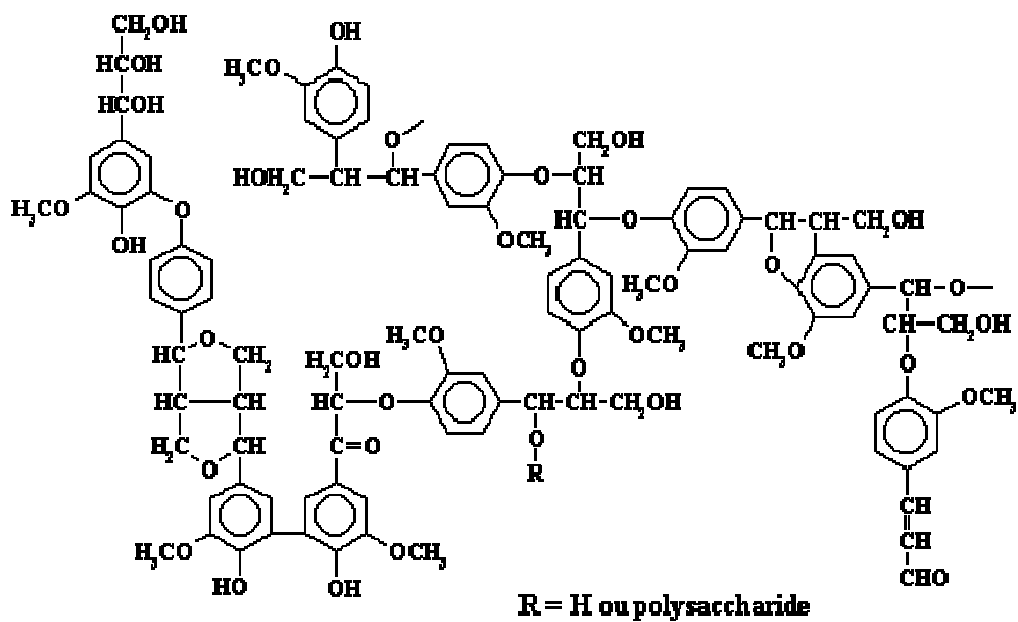


Figure I-6 : Structure partielle et simplifiée de lignines de bois tendre [4].

1.1.1.2. Les substances glucidiques

- **Les pectines**

Les substances pectiques sont des macromolécules glucidiques composées, leurs proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1% dans le bois). Les pectines, situées dans la paroi primaire, jouent un rôle structural important dans le maintien de l'architecture cellulaire et participe également au métabolisme végétal, notamment au niveau de l'expansion et de la défense cellulaire [12].

Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'unités d'acide α -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons α (1-4), interrompu par la présence d'unités L-rhamnopyranose. D'autres glucides sont présents dans les pectines, comme le β -D-galactose, le β -D-glucose, le β -L-arabinose, le β -D-xylose et le α -D-fucose (figureI-10) [7].

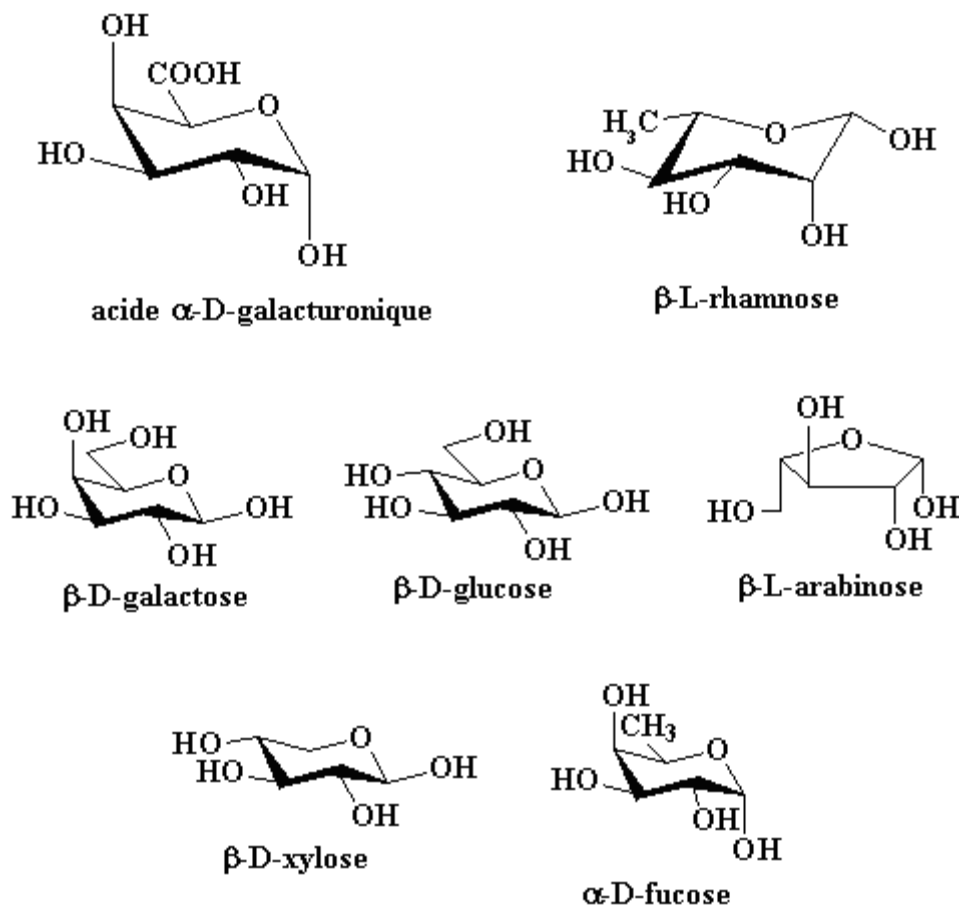


Figure I-7 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques [7].

Les pectines sont généralement obtenues à partir d'échantillons végétaux par extraction à l'eau chaude. Elles sont utilisées comme gélifiants dans l'industrie agroalimentaire.

- **Les hémicelluloses**

Ce sont des polysaccharides amorphes, solubles dans l'eau et pouvant être extraites de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent en moyenne de 15 à 30% de la masse sèche du bois [13]. Elles sont extraites de l'holocellulose du bois (résidu obtenu après délignification) par action de solutions alcalines de concentrations croissantes permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses [5].

Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. La figure I-8 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

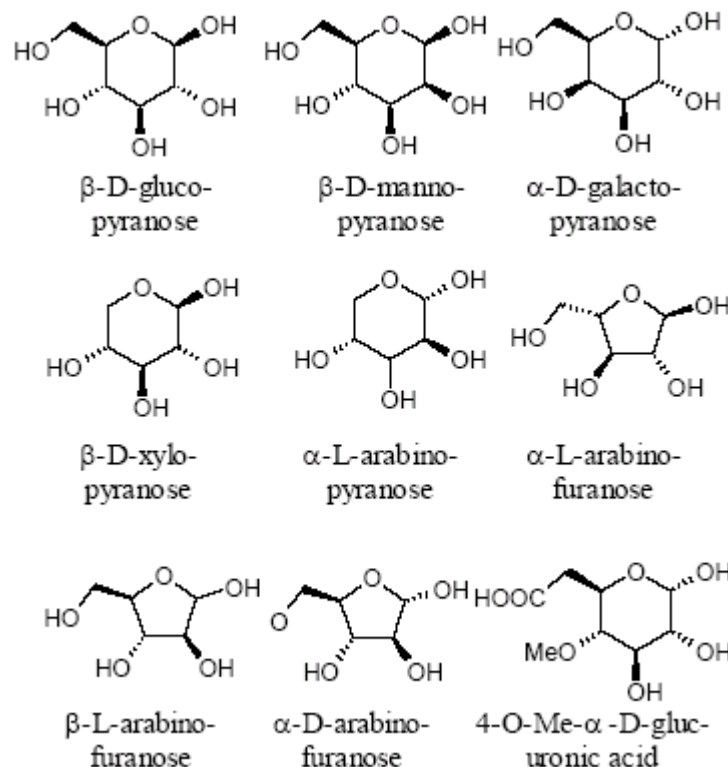


Figure I-8 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses de bois [14].

Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, on trouve les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée de xylose, de mannose et de galactose respectivement. En bois durs, les hémicelluloses les plus abondantes sont O-acetyl-(4-O-methylglucurono)xylan et glucomannan. En bois tendres, arabino-(4-O-glucurono)xylan et (galacto)glucomannan sont les hémicelluloses les plus abondantes. Une formule structurale représentative pour le bois tendre le galactoglucomannane est représentée sur la figure I-9 [15].

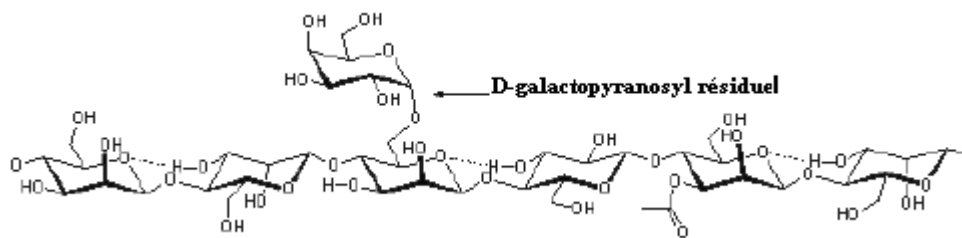


Figure I-9 : Structure de galactoglucomannane de bois tendre [15].

- **La cellulose**

La cellulose constitue la structure principale de nombreux végétaux. Néanmoins, sa teneur varie selon l'espèce végétale d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton (tableau I-2) [16].

Tableau I-1 : Teneur en cellulose de quelques espèces végétales.

Espèce végétale	Teneur en cellulose (en pourcentage de la matière sèche)
Coton	95-99
Lin	70-75
Bambou, bouleau (bois), blé (paille)	40-50
Maïs	17-20

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à la cellulose.

2. La cellulose

2.1. Généralités et structure

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons de type β (1 \rightarrow 4). L'unité de répétition, le cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose orientés à 180° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glycosidique C1-O-C4.

Les deux extrémités de la molécule ont une fonctionnalité chimique différente : une extrémité non-réductrice en position C4 et une extrémité réductrice en position C1 (fonction hémiacétale de l'alcool secondaire terminal). Ceci confère à la cellulose une polarité chimique (figure I-10) [15].

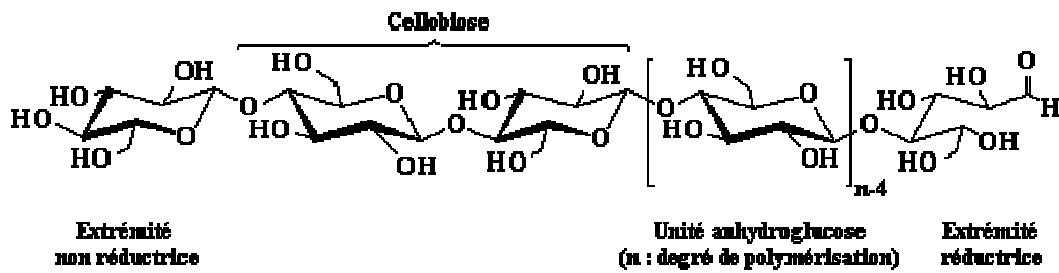


Figure I-10 : Représentation de la chaîne de cellulose [15].

Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale (tableau I-2) [13].

Tableau I-2 : Degré de polymérisation (DP) de la cellulose provenant de différentes espèces végétales.

Espèce végétale	DP
Algue valonia	26500
Coton, bouleau	10000
Chanvre, lin, ramie	9000
Épicéa	8000

L'analyse de la cellulose par chromatographie en phase gazeuse, après hydrolyse et dérivation, montre que celle-ci est constituée à plus de 95% de glucose [17], mais on ne peut pas exclure que certains sucres tels que le galactose ou le xylose soient incorporés en très petites quantités dans le polymère.

La diffraction des rayons X par des monocristaux de cellulose a permis d'établir que deux motifs b-D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle en position 3' (figure I-11) [17]. Il existe d'autres liaisons hydrogène pouvant mettre en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose.

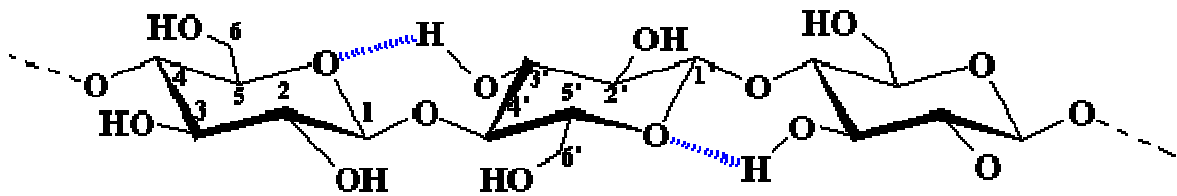


Figure I-11 : Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires.

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure I-12). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

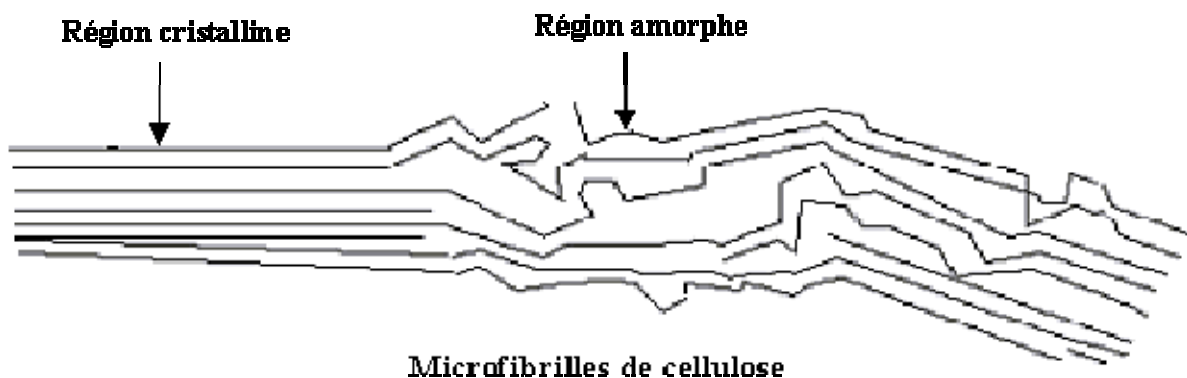


Figure I-12 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose [17].

2.2. Les différentes morphologies de la cellulose

La cellulose présente un polymorphisme important. En effet, on dénombre sept morphologies pour la cellulose (I α , I β , II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}), dont les existences ont été démontrées par des études RMN, infra-rouge et de diffraction X [11]. Les différentes voies de conversions entre ces morphologies sont représentées sur la figure I-13.

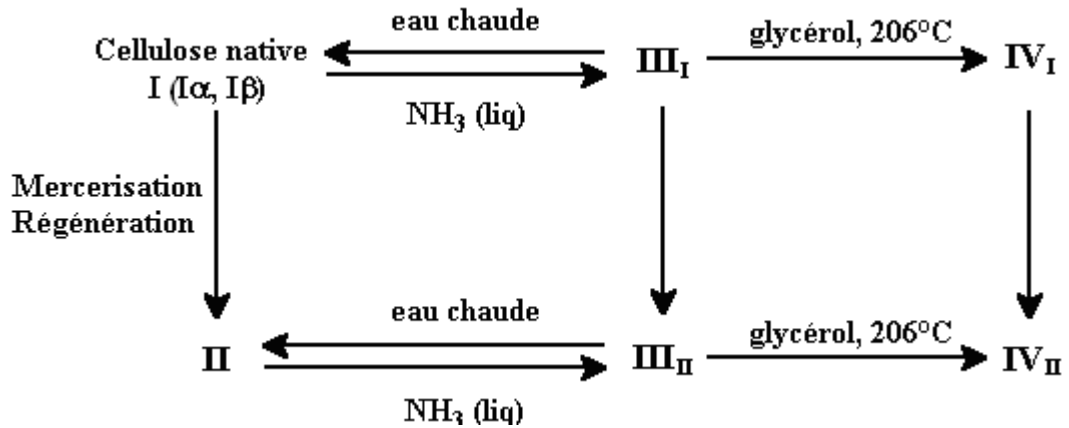


Figure I-13 : Interconversions entre les différentes formes de cellulose [12].

Les deux morphologies les plus couramment rencontrées sont la cellulose I et la cellulose II.

La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est à dire sous la forme du mélange des celluloses I α et I β . La cellulose II est obtenue de manière irréversible à partir de la cellulose native par deux procédés distincts :

- La mercerisation est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.
- La régénération consiste en la destruction de la viscose (cellulose greffée par du sulfure de carbone) [18].

Les formes III_I et III_{II}, quant à elles, sont obtenues réversiblement à partir de la cellulose I et II respectivement, par traitement à l'ammoniac et évaporation ultérieure de l'excès d'ammoniac. Ces deux nouvelles morphologies conduisent à la formation des celluloses IV_I et IV_{II} par chauffage à 206°C dans le glycérol [19].

Nous allons, dans le prochain paragraphe, explorer les différences les plus importantes entre les deux polymorphes majeurs de la cellulose : les celluloses I et II.

2.3. Comparaison structurale des celluloses I et II

Comme nous l'avons déjà mentionné, la cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose I par action d'une solution de soude concentrée. Il est possible de schématiser la transition entre ces deux formes par le changement d'orientation de la chaîne du polymère (figure I-14) [20].

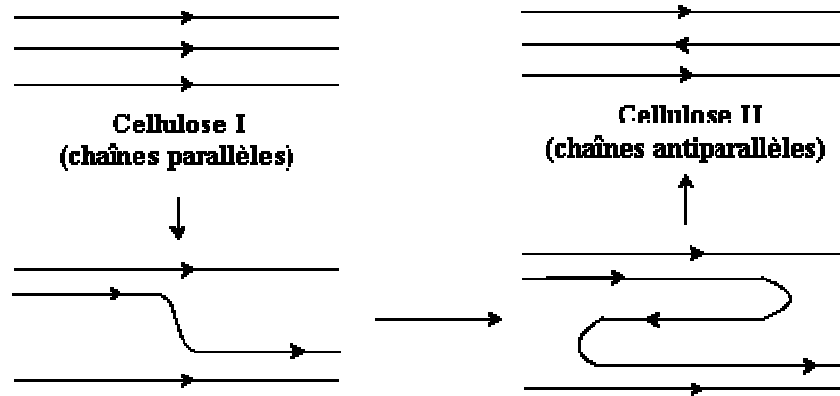


Figure I-14 : Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle [20].

Les formes I et II sont des états cristallins différents par l'orientation de l'empilement des chaînes. Des études aux rayons X ont montré que la cellulose I est constituée d'enchaînements parallèles alors que la cellulose II consiste en l'enchaînement antiparallèle des chaînes glucosidiques [20].

Le nombre de liaisons hydrogène interchaînes dépend du positionnement des chaînes entre elles, positions illustrées par la projection des chaînes de cellulose dans le plan ab (figure I-15) [21].

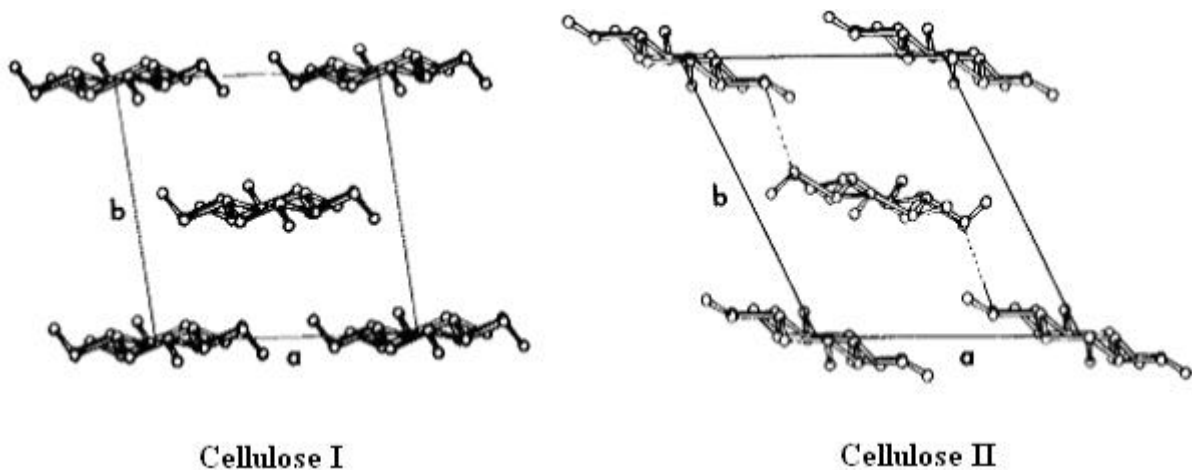


Figure I-15 : Projection des chaînes des celluloses I et II dans le plan ab [21].

La structure antiparallèle présente les caractéristiques idéales du point de vue des liaisons hydrogènes entre les chaînes. En effet, dans la structure de la cellulose I, les chaînes ne sont reliées que par des liaisons hydrogène OH-6---O-3 selon l'axe a et forment des feuillets, la cohésion entre ces feuillets n'étant assurée que par des interactions de type Van der Waals, du fait de leur décalage selon l'axe b (figure I-16) [14].

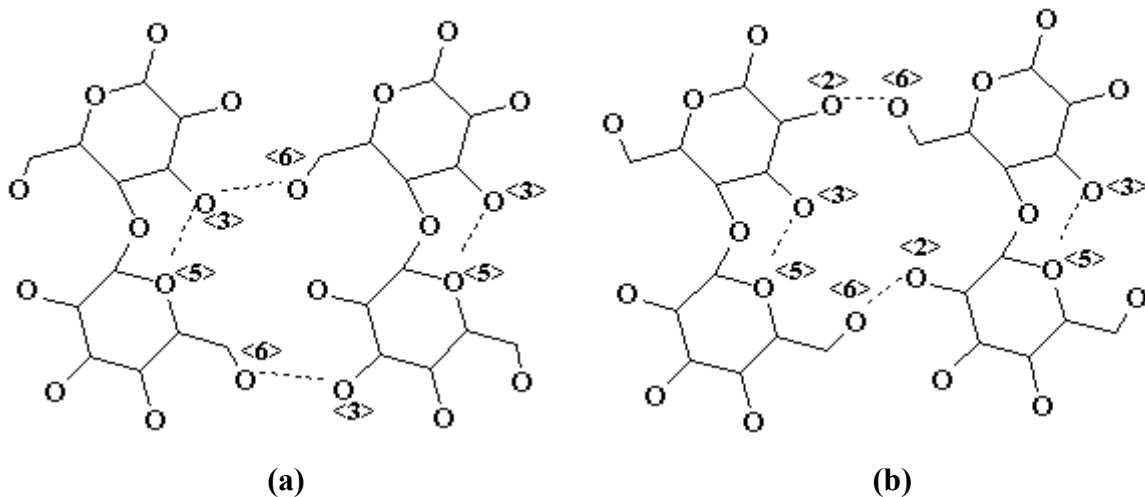


Figure I-16 : Position des liaisons hydrogène dans la cellulose I (a) et dans la cellulose II (b).

Au contraire, dans la cellulose II, les chaînes sont liées selon l'axe a par des liaisons hydrogène OH-6---O-2. De plus, selon l'axe b, les chaînes constitutives des feuillets étant antiparallèles, la cohésion entre ces feuillets est assurée par des liaisons hydrogène de type OH-2---O-2 (figure I-16).

2.4. Méthodes d'obtention de la cellulose

Plusieurs méthodes d'obtention de la cellulose à partir de la biomasse ont été décrites. Toutes ces méthodes consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires des végétaux. Les traitements appliqués aux échantillons végétaux peuvent être chimiques ou physico-chimiques.

2.4.1. Traitements chimiques

Les traitements chimiques vont permettre, par action conjuguée de solvants adaptés, d'éliminer tous les constituants du bois autres que la cellulose ce qui fait l'objet d'un grand nombre d'étude. L'extraction de la cellulose de co-produits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'étude [22].

Cette extraction est préférentiellement appelée « enrichissement en cellulose » car on n'obtient pas de la cellulose parfaitement pure mais plutôt une matière enrichie en cellulose. Les méthodes d'enrichissement peuvent être divisées en deux grandes catégories suivant la nature de la cellulose obtenue (cellulose I ou cellulose II) :

- L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes antiparallèles.
- L'extraction en milieu acide ou neutre qui conserve la structure parallèle des chaînes.

❖ Méthodes d'obtention de la cellulose II

Lorsqu'on a besoin de conserver les différents constituants de l'échantillon intacts, on peut utiliser les deux méthodes [23, 24] représentées sur la figure I-17.

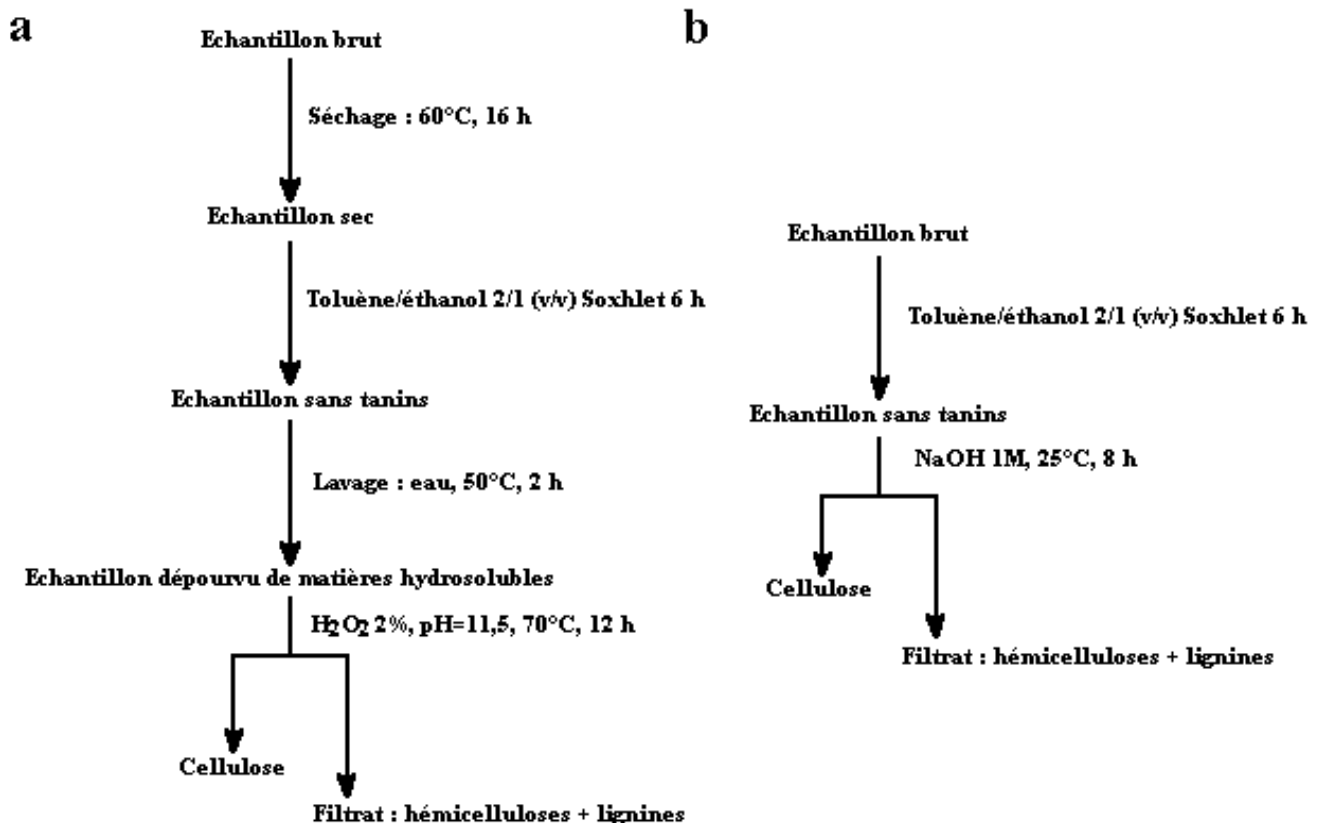


Figure I-17 : Les deux méthodes d'extraction de la cellulose en milieu basique ;
 a[23]: méthode d'extraction utilisant plusieurs lavages dont un avec de l'eau oxygénée ;
 b[24] : méthode d'extraction utilisant la soude à 1 M.

Par contre, si on ne veut pas récupérer les hémicelluloses et les lignines, il existe une méthode [25] beaucoup plus rapide qui consiste à immerger l'échantillon dans une solution aqueuse de soude à deux moles par litre à 70°C pendant 5 heures.

❖ Méthodes d'obtention de la cellulose I

Il existe deux méthodes d'obtention de la cellulose I. Dans les deux cas on opère en milieu acide. La méthode de Adams [26] (figure I-18a) conduit à la destruction des lignines alors que la méthode de Monthiès [27] permet d'obtenir la cellulose d'une part et les lignines d'autre part (figure I-18b).

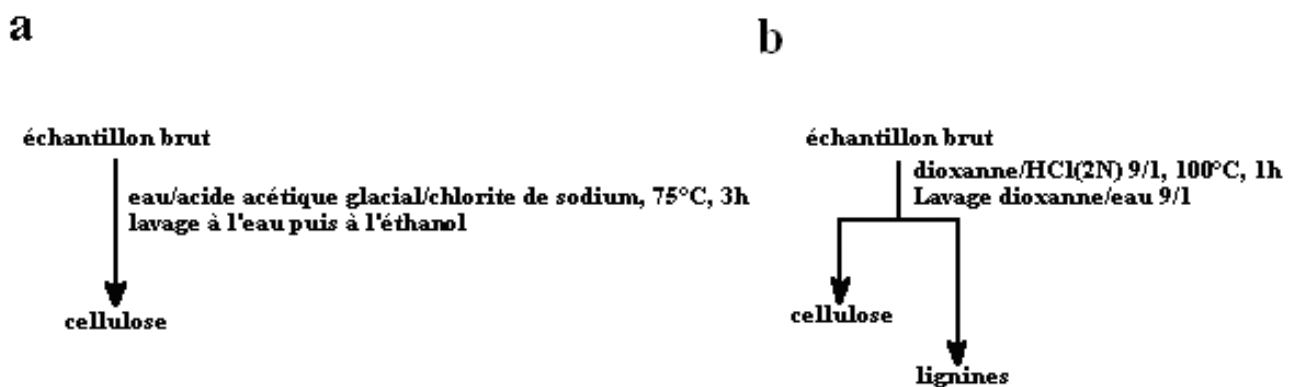


Figure I-18 : Les deux méthodes d'extraction de la cellulose en milieu acide:

a [26] : méthode de Adams ;

b [27]: méthode de Monthiès.

2.4.2. Traitement physico-chimique

La deuxième grande voie de fractionnement de la biomasse est un traitement physico-chimique appelé explosion à la vapeur. Elle consiste en la solubilisation par de la vapeur d'eau à très haute température et sous forte pression des différents constituants des échantillons étudiés. Une représentation du principe de l'explosion à la vapeur est schématisée sur la figure I-19 [28].

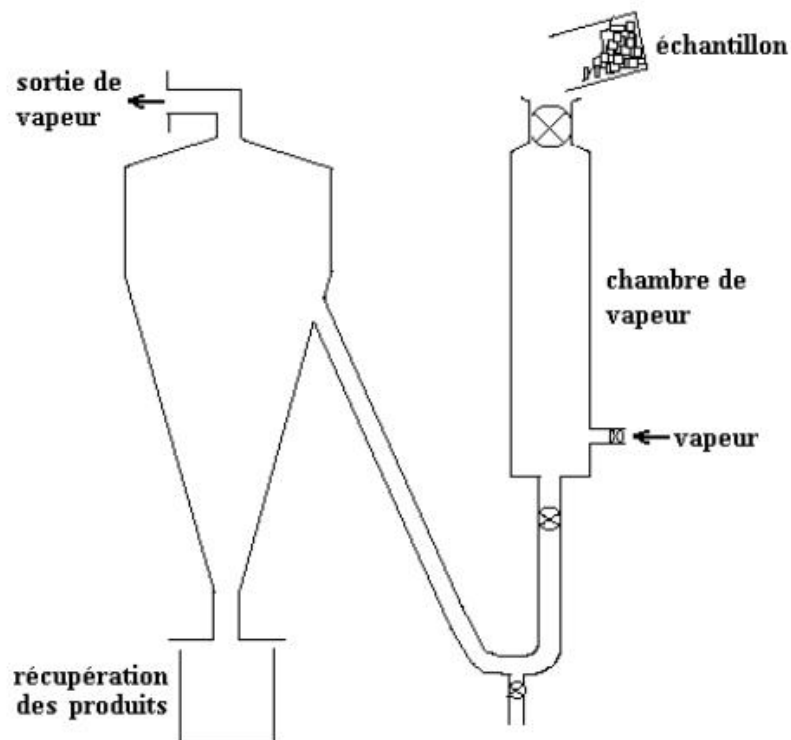


Figure I-19 : Schéma simplifié du dispositif d'extraction à la vapeur « vapocraquage ».

2.5. Microcristaux de cellulose

Comme nous l'avons rappelé précédemment, la cellulose présente, dans le monde végétal, sous forme de microfibrilles semi-cristallines. L'assemblage des parties cristallines de la cellulose au sein des microfibrilles fait depuis longtemps l'objet de controverses. Des études de microscopie électronique à transmission [29] tendent à prouver que la microfibrille est l'élément cristallin de base de la cellulose native. Les zones cristallines sont reliées dans la longueur par des zones amorphes responsables du clivage des microfibrilles en microcristaux plus courts lors de leur hydrolyse acide [30].

2.5.1. Préparation par hydrolyse acide

L'hydrolyse acide contrôlée de ces microfibrilles permet d'isoler les parties cristallines qui les constituent et d'obtenir ainsi des microcristaux isolés. Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la cellulose est schématisé sur la figure I-20 [13]. On distingue trois étapes. Dans un premier temps, le proton de l'acide qui est un catalyseur interagit rapidement avec l'oxygène de la liaison β (1,4)-glycosidique (I), formant un acide conjugué (II). Cette étape est suivie par la scission de la liaison C-O qui entraîne une dépolymérisation donnant lieu à un cation carbonium cyclique intermédiaire (III). La protonation peut aussi se produire sur l'oxygène du cycle (II') entraînant la formation d'un

cation carbonium non cyclique (III'). Cependant, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène de la liaison glycosidique qui est plus accessible que celui du cycle (moins d'encombrement stérique). Le cation carbonium, ion instable, libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice [13,31].

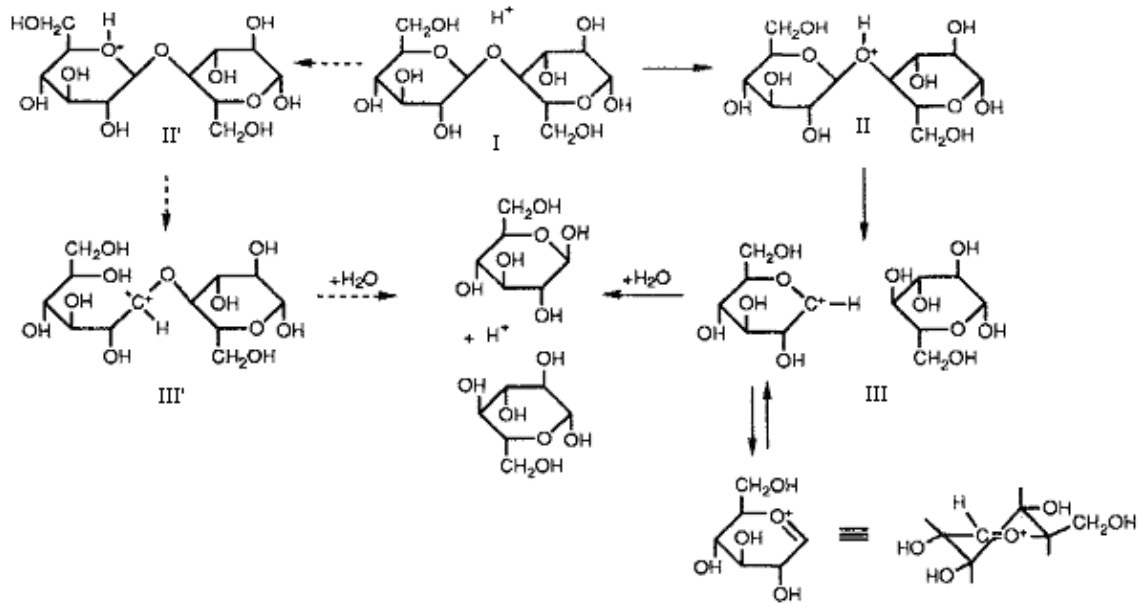


Figure I-20 : Mécanisme d'hydrolyse acide de cellulose [13].

En évitant la dégradation de la cellulose, l'hydrolyse acide ménagée des microfibrilles permet d'obtenir des microcristaux individuels allongés appelés "whiskers". L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des zones désorganisées des microfibrilles (Figure I-12). Les ions hydroniums diffusent plus facilement dans ces régions moins ordonnées entraînant la coupure hydrolytique des liaisons β -glycosidiques et conduisant à l'individualisation des parties cristallines sous forme de whiskers [32].

2.5. 2. Influence du type d'acide

L'acide le plus couramment utilisé pour hydrolyser les microfibrilles est l'acide sulfurique (H_2SO_4). Sous des conditions contrôlées, il permet de préparer des microcristaux de cellulose qui forment des suspensions dans l'eau particulièrement stables [32]. Avec l'acide chlorhydrique (HCl), les suspensions ne sont généralement pas stables et flocculent. La stabilité des suspensions est liée à la densité de charge à la surface des

microcristaux, qui peut être déterminée quantitativement par analyse élémentaire ou par dosage conductimétrique.

L'analyse conductimétrique révèle que l'hydrolyse à HCl ne donne que des whiskers chargés par des groupements carboxyles (acides faibles) en quantité très faible, alors qu'avec H₂SO₄ il y a en plus des groupements sulfates (acides forts) en quantité beaucoup plus importante [33].

La stabilité pour les suspensions obtenues par H₂SO₄ est due à la présence de ces groupements sulfates chargés négativement. Grâce à la répulsion électrostatique qui en résulte, les microcristaux ne flocculent pas et ont un comportement de suspension colloïdale stable.

2.5.3. Traitement par sonication

Les microfibrilles, selon l'origine de la cellulose, forment dans les parois des architectures complexes dans lesquelles elles ne sont pas nécessairement bien individualisées.

L'hydrolyse et la purification ne suffisent pas généralement à obtenir des microcristaux indépendants. On observe des objets comprenant plusieurs unités cristallines accolées latéralement via des liaisons hydrogène et/ou des forces de Vander Waals. Ces unités peuvent, parfois, être séparées par un traitement de sonication qui casse ces liaisons faibles sans rompre les liaisons covalentes primaires au sein des cristaux. Ceci permet d'améliorer la dispersion et la stabilité des suspensions [34].

2.5.4. Influence de l'origine de la cellulose

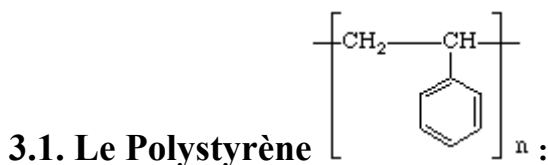
Le degré de cristallinité de la cellulose dans les organismes ainsi que les dimensions des microfibrilles variant d'une espèce à l'autre. En effet, certains chercheurs ont montré que les microfibrilles de cellulose d'algues et de tuniciers sont très cristallines (80 à 95 %) et donnent des microcristaux de quelques micromètres de long [35]. En contrepartie, les microfibrilles de bois ont une cristallinité plus faible (60 à 70 %) et donnent des microcristaux plus courts, de quelques centaines de nanomètres [36]. La morphologie et les dimensions des microcristaux sont déterminées en utilisant différentes techniques d'imagerie comme la microscopie électronique à transmission (MET) ou la microscopie à

force atomique (AFM). La taille des microcristaux de cellulose de bois mesuré par AFM est de 141 ± 6 nm en longueur et 5 ± 0.3 nm en dimensions transverses [37].

3. Les Thermoplastiques

Les thermoplastiques sont dérivés de polymères linéaires ou légèrement ramifiés. Sous l'action de la chaleur, le matériau thermoplastique se ramollit et les chaînes moléculaires s'écoulent les unes sur les autres; le matériau se solidifie par refroidissement en prenant une nouvelle forme. Le processus de ramollissement par chauffage et de durcissement par refroidissement peut être répété un nombre indéfini de fois, car à la différence des résines thermodurcissables, les matières thermoplastiques ne subissent aucune modification chimique. Par conséquent, les déchets thermoplastiques peuvent être récupérés et recyclés.

Les pièces fabriquées à partir de thermoplastiques peuvent couvrir toute une gamme de produits, allant des épingles et capteurs à des grands réservoirs d'eau et peuvent inclure des formes complexes telles que des revêtements, des adhésifs, des mousses, des plastiques renforcés (armés), ainsi que des matériaux résistants aux températures élevées.



Avec une production annuelle de $6 \cdot 10^6$ tonnes, le polystyrène occupe la quatrième place derrière le PE, le PVC et le PP [38]. C'est un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques. Il est obtenu par polymérisation du styrène fabriqué par alkylation du benzène par l'éthylène et déshydrogénation de l'éthylbenzène [39]. Le styrène est l'un des rares monomères qui offre la particularité de pouvoir se polymériser par voie radicalaire ou ionique.

La polymérisation ionique est effectuée en solution et à basse température (-80 à $+60^\circ\text{C}$).

La polymérisation radicalaire peut être effectuée en solution, en masse, en émulsion ou en suspension [40,41]. Le polystyrène peut être amorphe et atactique c'est à dire que ses centres stériques sont aléatoirement répartis tout au long des chaînes de polymères. La

forme isotactique existe à l'état cristallin ou amorphe et présente les mêmes propriétés, cette forme est la plus répandue dans le commerce [42].

A l'échelle industrielle, il est produit par polymérisation en suspension: le styrène est dispersé en fines gouttelettes dans une phase aqueuse. Ce procédé discontinu est de moins en moins utilisé pour le PS standard mais reste d'actualité pour la production de billes ou de perles de PS expansibles (PSE) [42].

Polymérisation en masse : procédé continu et délicat utilisé pour la fabrication du PS cristal et du PS choc [43].

La diversification du PS est également due aux additifs que l'on lui ajoute. Par exemple nous retrouvons des lubrifiants améliorant la résistance mécanique du PS. Nous noterons que la plupart des additifs cités ci-dessous sont réactifs et se trouvent dans la matrice du polymère :

- Les lubrifiants, permettent de modifier la rhéologie du polymère à l'état fondu. Les lubrifiants typiques sont par exemple, les alcools gras C₁₂-C₂₂ ou les acides gras C₁₄-C₁₈. Ils sont appliqués soit dans la masse soit en surface de manière à réduire les frictions avec les appareillages de thermoformage, mais également de conférer au PS une flexibilité accrue.
- Les agents antistatiques ioniques sont utilisés afin de diminuer la chargeabilité du PS. Ils sont appliqués soit sur la surface du polymère soit ajoutés lors de la polymérisation.
- Les agents de soufflage, utilisés spécifiquement dans le PSE (polystyrène expansé). Ce sont des substances générant des gaz inertes.
- Les stabilisants comme les antioxydants phénoliques qui sont des stabilisants thermiques et des photoantioxydants qui absorbent les rayons UV.
- Les pigments, comme le TiO₂ par exemple

Les agents de renforcement pour accroître la résistance aux chocs ou à la chaleur, comme par exemple, le talc.

La présente étude se base sur un renfort d'origine végétale.

Le polystyrène a des propriétés exceptionnelles définies ci-après :

Physiques : transparence sous forme « cristal », brillance, grande légèreté, possibilité de décoration et de collage.

Mécaniques : le PS cristal a le comportement d'un polymère très rigide mais fragile, la résistance aux chocs est de l'ordre 2 KJ.m^{-2} (fragile). Cette résistance aux chocs croît avec la teneur en élastomère jusque vers 12 KJ.m^{-2} [44]. Il faut noter la facilité de mise en oeuvre et la possibilité d'obtenir des designs variés pour le PS.

Rhéologiques : comme la majorité des thermoplastiques, les polymères styréniques à l'état fondu ont un comportement non newtonien et un caractère viscoélastique [44].

Chimique : Le PS est soluble dans les solvants aromatiques et les halogénés mais également dans les éthers, cétones et esters. Il est résistant aux solutions salines, bases et acides dilués. En présence de lumière UV et d'oxygène le PS s'oxyde, jaunit et devient cassant. Ils présentent une faible absorption d'eau, une bonne stabilité dimensionnelle, de bonnes propriétés d'isolation et une assez bonne résistance aux agents chimiques, d'une densité réelle de 1,03 à 1,05, le polystyrène est solide à 20°C et pâteux à 120°C , la fusion s'opérant entre 150°C et 170°C . [45].

Thermique : La littérature décrit les températures des diverses relaxations et transitions. La divergence entre les cas pratique et théorique existe en raison de la conformation du polymère, des additifs et de sa cristallinité. Nous retenons de la littérature: le polystyrène isotactique cristallin ($T_g = 100^\circ\text{C}$), est plus monotone que le polystyrène amorphe ($T_g = 80^\circ\text{C}$).

La dégradation thermique et la photo oxydation interviennent sous atmosphère d'air. Le polymère jaunit par suite d'une oxydation, il se dégrade vers 260°C . En atmosphère inerte le polystyrène se dégrade vers 350°C et l'auto inflammation vers 490°C . En présence d'oxygène les produits de la décomposition sont le benzaldéhyde, le formaldéhyde, des oxydes de carbone et de l'eau après que les monomères, dimères et trimères se soient produits [45].

Au point de vue de la production commerciale, Les principaux plastiques commerciaux à base de PS se divisent en trois types: d'usage général (standard), à poids moléculaire élevé et résistant à la chaleur. Le type d'usage général ou standard est le moins

coûteux et sert dans les applications qui exigent une bonne transparence et rigidité, comme par exemple, les jouets, les emballages, les conteneurs et les assiettes à jeter après usage. Etant donné sa faible conductivité thermique, le PS sert d'isolant thermique sous forme de mousse de polystyrène, où le polymère constitue la matrice solide.

Les principaux inconvénients des plastiques à base de PS sont leur fragilité, leur basse température de fléchissement (de 82 à 88°C) et leur faible résistance aux solvants organiques y compris les produits de nettoyage à sec. En outre, de par leur nature, les résines PS offrent une faible résistance aux intempéries; lorsqu'elles sont exposées à l'extérieur, elles jaunissent et se fendillent. Cependant, plusieurs des défauts mentionnés précédemment peuvent être surmontés par une formulation adéquate, par copolymérisation du styrène avec les copolymères les plus importants du styrène sont le caoutchouc synthétique à base de copolymère de styrène-butadiène et le copolymère de styrène-butadiène utilisé dans la peinture au latex. Le copolymère de styrène et d'acrylonitrile revêt aussi une grande importance. Les résines ABS sont des systèmes à deux phases: une phase formée par un caoutchouc à base de copolymère styrène-butadiène et en une matrice vitreuse continue de copolymère de styrène-acrylonitrile. Les plastiques à base de ABS ont une plus grande stabilité aux températures élevées et une meilleure résistance aux solvants que les PS qualité choc et conviennent particulièrement bien à la fabrication des pièces robustes. Les ABS servent à fabriquer des tuyaux de drainage, d'évacuation et de ventilation, des portes coulissantes, des glissières de fenêtres, des coupe-bises, des coffrages du béton et des appareils ménagers.

Les composants en polystyrène solide comme les tasses de café peuvent être recyclés dans des applications comme les casiers de cassettes vidéo, le matériel de bureau, etc. Les déchets de polystyrène expansé et solide sont efficacement recyclés sous forme de poutres en plastique extrudé. Par contre les mousses de polystyrène expansé perdent leurs caractéristiques alvéolaires dans le cadre du processus de récupération, le matériel récupéré peut être retransformé en mousse par gazéification mais le produit est alors plus expansé que le matériel vierge. Il est utilisé sous une forme solide dans les applications de moulages classiques comme les vidéocassettes et les cintres [41].

B. LES COMPOSITES BOIS - THERMOPLASTIQUES

Ce sont les composites bois/polyoléfine, fabriqués par le procédé du « melt-blending » qui sont les plus étudiés à ce jour, et donc sur lesquels la littérature est la plus abondante.

1. Propriétés des composites fibres lignocellulosiques- thermoplastique

Les propriétés mécaniques des composites bois /thermoplastique sont influencées par plusieurs paramètres. Ces derniers sont liés parfois au renfort, parfois à la matrice ou aux deux ensemble.

1.1. Le renfort : les matériaux lignocellulosiques

Le renfort d'un matériau composite est supposé améliorer les propriétés structurelles ou mécaniques. Toutefois, bien qu'ils soient définis comme des renforts, les matériaux lignocellulosiques ne sont en réalité, souvent, que des charges bon marché qui ont pour but l'allègement de la masse et du coût des composites bois/polymère.

Les nombreuses formes que peut prendre le renfort permettent, parallèlement au rôle de charge, de les utiliser de manière efficace dans une recherche de performance. Les effets affectant ou produits par le renfort seront divisés en différentes parties. Ces parties sont distinctes bien qu'il existe de fortes interactions entre elles et qu'il s'agisse, en réalité, souvent d'un couplage de ces différents effets.

1.1.1. L'influence de l'humidité et de la température

L'humidité est un point prépondérant qui évolue et intervient tout au long de la vie du composite bois/polymère par l'intermédiaire du renfort. Les fibres naturelles sont, à l'origine, très sensibles aux conditions hygroscopiques. Cette sensibilité joue un rôle important sur l'adhésion, mais aussi sur les caractéristiques mécaniques et physiques du produit. Le gonflement, la résistance à l'eau ou au feu sont fortement dépendants du renfort [45, 46,47]. La solution la plus courante pour stabiliser les matériaux bois/polymère est l'acétylation des fibres de bois.

1.1.2 L'influence de la quantité de renfort

L'augmentation du pourcentage de renforts lignocellulosiques améliore quasi systématiquement les performances mécaniques du composite bois/polymère. Cependant,

une trop grande quantité de bois implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performance dans certains cas (tableau I-3). Il faut aussi souligner, qu'il existe une proportion de renfort au-delà de laquelle des difficultés majeures apparaissent, notamment au niveau du mode de fabrication. Il est effectivement assez peu fréquent de trouver dans la littérature, des composites bois/polymère fabriqués par des techniques plasturgistes contenant un pourcentage de bois supérieur à 50-60%, pour lesquels il n'y aurait pas l'apparition de nombreuses difficultés lors du moulage et ces difficultés sont croissantes dans l'ordre compression-extrusion-injection. Klason et al [49] observent, qu'à partir de 50%, le matériau devient dur et la surface présente des ruptures. De trop grandes quantités de bois créent aussi des problèmes techniques de mélange des constituants.

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 biodégradable. Les propriétés d'élongation, la résistance à l'impact sont amoindries par l'accroissement de la quantité de bois.

Tableau I-3 : Influence du taux de renfort sur les propriétés mécaniques de composite bois –polymère [49,50]

Polymère	Renfort	% de bois	E (GPa)
HDPE	Farine de bois	20	1,45
		40	2,15
		60	3.00
PP + MPPA (3%)	Fibre de bois	70	4,08
		80	4,80
PP + MPPA (1%)	Fibre de bois	70	4.74
		80	4.51

1.1.3 L'influence de la morphologie du renfort

L'aspect le plus important de la morphologie du renfort est probablement le facteur de forme. En effet, à partir d'une certaine limite les fibres discontinues peuvent être considérées et analysées, d'un point de vue mécanique, comme des filaments continus. Le facteur de forme donne donc une information sur le comportement mécanique du renfort.

Lors de nombreux travaux, la comparaison entre des farines, des particules et des fibres a montré, que les renforts se comportent comme des charges pour des facteurs de forme faibles, alors que les renforts à fort facteur de forme (>10) permettent un bien meilleur usage de leurs bonnes caractéristiques mécaniques.

La taille de l'élément renforçant a naturellement une influence sur le procédé de fabrication mais aussi sur les propriétés mécaniques du composite bois/polymère. Ceci a été mis en évidence par Stark et al [51] lors d'un travail sur les effets de la taille des particules de farine de bois, indépendamment du facteur de forme. Ils 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'initiation de fissures (la concentration des contraintes est plus importante). Concernant la résistance à la traction, la résistance à la flexion, le module d'élasticité et l'allongement, il semblerait qu'il existe une taille optimale de 0,25 mm. Tout éloignement de cette valeur, dans la gamme 0,05-0,6 mm, a conduit à une diminution de performance. En effet, Oksman et Clemons [52] notent que de petites particules bien dispersées augmentent généralement les propriétés de résistance.

Stark et Sanadi [53], lors d'une étude sur des composites bois/polymère ont abouti à la conclusion que c'est bien le facteur de forme qui est le paramètre prépondérant influençant les propriétés mécaniques. De sorte que les particules améliorent la rigidité et les fibres quant à elles améliorent aussi la résistance mécanique.

1.1.4 L'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 particulier des composants est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du composite bois/polymère. En effet, les particules ou fibres lignocellulosiques 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 lesquelles les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre). Klason et al [49] 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%.

1.2. La matrice

Les propriétés de chaque polymère sont variables, et par conséquent la matrice n'apporte pas les mêmes performances, qu'il s'agisse de PE haute densité, basse densité, de PP rigide ou souple ou de PVC. La proportion de plastique joue aussi un rôle au même titre que la proportion de bois, ces quantités étant toutefois complémentaires. Le tableau I-4 adapté de Bledzki et al [54] donne une idée des variations des propriétés mécaniques dues à la matrice.

Tableau I-4 : propriétés mécanique de composite bois/polymère selon le thermoplastique [54].

WPC	Proportions (%)	$E_{flexion}$ (GPa)	$\sigma_{flexion}$ (MPa)	E (GPa)
Bois/PP	55/45	2,3	41,2	2,6
Bois/PE	55/45	2,3	28,4	2,4
Bois/PVC souple	50/50	0,5	14,5	0,5
Bois/PVC _{souple} /PVC _{rigide}	50/25/25	2,7	40,0	2,6
Bois naturel	100	9,4	87,9	10,1
MDF	100	3,9	36,7	3,1

Les problèmes liés à l'humidité sont amoindris par le thermoplastique, qui améliore les propriétés mécaniques sous conditions humides du composite bois/polymère. La comparaison qu'ils ont effectuée avec les panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) est convaincante. Après un séjour identique dans l'eau, le gonflement du MDF est d'environ 50% pour seulement 3 à 9% dans le cas des composites bois/polymère. La résistance à la flexion après 28 jours dans l'eau est réduite de 95% pour le MDF alors que les composites bois/polymère n'ont subi une baisse que de 8 à 35%, respectivement pour le PP et le PVC. Le choix du polymère est prépondérant car il influe aussi sur les modifications d'interface éventuelle et sur leur efficacité.

1.3. Adhérence fibre - matrice

L'adhérence de la fibre à la matrice joue un rôle très important dans le renfort des composites avec des fibres courtes. Pour avoir des composites avec de bonnes propriétés mécaniques, la charge doit être transférée efficacement à partir de la matrice aux fibres. Ceci exige la bonne interaction aussi bien que l'adhérence entre les fibres et la matrice c-

à- d interface fibre-matrice forte et efficace. Ceci peut être commandé par l'un ou l'autre traitement extérieur appliqué à la fibre ou par l'utilisation des additifs tels que des agents de couplage.

1.3.1. Les effets des modifications de l'interface

Lors de leur étude sur les agents de couplage dans les composites bois/polymère, Lu et al [55] ont mis en lumière le fait que les agents organiques génèrent une bien meilleure adhésion que les agents inorganiques. Les agents les plus polaires sont les isocyanates, les anhydrides, les silanes et les copolymères maléates.

Le travail de Dalvåg et al [56], est très intéressant puisqu'il contient une grande quantité de données comparables sur différents composites bois/polymère qui ont tous subi les mêmes modifications. Les modifications faites ont été classées en deux groupes : les effets des additifs dispersifs et des élastomères ; les agents de couplage. Les résultats montrent de manière évidente les améliorations, détériorations, obtenues ou pas, en fonction de la quantité, d'additif ou d'agent, introduite. D'une manière générale, il est possible d'améliorer la résistance à l'impact grâce à une grande quantité d'additif (10%), et cela est d'autant plus facile pour les fibres cellulosiques que pour les fibres de bois. L'élongation à la rupture est améliorée. Le module d'élasticité baisse dans de nombreux cas, alors que la résistance à la rupture est de façon systématique fortement diminuée par la présence d'un additif. Les agents de couplage sont le MAPP et un titanate, ce dernier étant bien moins efficace que le MAPP. Les propriétés d'élongation, de résistance et d'impact sont toutes améliorées par le MAPP. La résistance à la limite élastique présente un plateau dès 2 à 3% de MAPP alors que les autres propriétés croissent avec le pourcentage de MAPP. Cette valeur limite de 2 à 3% de MAPP est reprise par de nombreux auteurs, qui observent même pour certains, une chute des propriétés au-delà de cette valeur optimale [50, 57]

1.3.2. Des modifications spécifiques

Lai et al [58] ont réalisé une étude comparative sur différentes polyoléfines maléates employées dans des composites PE/farine de bois fabriqués par extrusion. Chacun se révèle améliorer en partie les propriétés mécaniques. Cependant, les polyéthylènes maléates démontrent une meilleure adhésion (résultats MEB, DMTA), le SEBS-MA présente une grande capacité d'amélioration de la résistance à l'impact comme souvent et le MAPP, qui est moins compatible, n'apporte guère de changements positifs si ce n'est un

plus grand module d'élasticité (le squelette du PP est plus rigide que celui du PE). Cette étude confirme le fait que le rôle de l'agent dépend de son association à la matrice et de l'application destinée au produit fini.

Les récents travaux de Colom et al [59] montrent au travers d'analyses FTIR et MEB que pour un composite HDPE/fibres lignocellulosiques, un agent comme le silane peut être globalement plus 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. Cet article souligne la multiplicité des réactions à l'interface et la spécificité de chacun d'entre eux.

1.4. Les effets couplés

Peu d'auteurs ont examiné l'ensemble des facteurs capables d'influencer les propriétés physiques et mécaniques des composite bois/polymère. Un tel travail est délicat car cela nécessite la prise en compte d'une multitude de paramètres. C'est pourquoi, généralement la plupart des études se concentrent sur un seul ou deux paramètres sachant que ces paramètres possèdent déjà plusieurs modalités. Toutefois certains auteurs se sont attachés à étudier plusieurs paramètres et leurs interactions. Les interactions posent des difficultés qui souvent masquent le rôle exact des paramètres sur la performance du composite.

Myers et al [60] ont réalisé une étude assez complète intégrant comme facteur : la proportion de polymère, la granulométrie d'une farine de bois, la présence d'un agent de couplage (MAPP: Epolène E-43) et le nombre d'extrusions employées lors de la fabrication. L'analyse statistique de ce plan factoriel a abouti au classement hiérarchique des facteurs et interactions entre les facteurs comme suit :

1. La quantité de MAPP est le facteur prépondérant. Son absence empêche une bonne adhésion.
2. L'interaction MAPP/granulométrie vient en second. La distribution des liens créés par l'agent est liée à la dispersion de la farine.
3. L'interaction MAPP/nombre d'extrusions est moins importante.
4. Les autres paramètres ou interactions influent à un niveau moindre.

L'agent de couplage apparaît au coeur de chacun des points présentés ci-dessus, ceci confirme l'obligation d'avoir une bonne interface. Il faut remarquer que le peu de variation (10% seulement) accordé à la proportion de polymère, et par voie de conséquence à la quantité de bois, ne permet pas de mettre en forme, le rôle important qui est généralement dévolu à ce facteur.

Costa et al [57] proposent eux aussi une étude basée sur un plan d'expérience. Cette fois, les variables sont le taux de fibres (10-30%), le taux d'agent de couplage (MAPP : 2 et 10%) et enfin le type de matrice (PP ou MAPP). Le rôle de la proportion de fibre est prépondérant dans cette étude. Cependant il est dommage que le taux de fibres n'ait pas dépassé les 30%. En effet, au-delà d'une certaine proportion, de nombreux problèmes comme l'intimité du mélange et la faiblesse des liens mécaniques apparaissent, et ce bien que l'augmentation de la quantité de bois s'avère bénéfique si elle est accompagnée d'une amélioration de l'adhésion. Ceci explique probablement, le fait que l'importance de l'interaction MAPP/taux de fibres, apparaisse très faible dans cette étude. Le MAPP est le second facteur, son rôle est bien sûr, moins apparent dans les composites bois/polymère à matrice MAPP. Ces deux travaux sont très intéressants car ils dévoilent une partie du rôle joué par différentes interactions. Ils sont aussi formateurs car ils présentent certaines limites et nous indiquent comment tenir compte au mieux d'un facteur en choisissant judicieusement ses modalités. Enfin, ils mettent en perspective la complexité et l'étendue des facteurs et mécanismes impliqués dans la performance d'un composite bois/polymère.

1.5. Les matières recyclés

Les fibres naturelles comme les déchets agricoles, les déchets de construction en bois ou les papiers recyclés, peuvent être utilisées dans les composites bois/polymère. Elles se comportent alors, sensiblement de la même manière que les autres fibres naturelles, à l'exception près qu'elles peuvent avoir subi un traitement supplémentaire qui risque de les avoir altérées.

Les polymères synthétiques ne sont pas tous recyclables mais les thermoplastiques le sont en général. Leurs propriétés peuvent, cependant, être modifiées de façon plus ou moins importante (cristallinité), bien des polymères lorsque mélangés sont incompatibles et le produit recyclé doit être de qualité. Ainsi, les produits recyclés au niveau industriel ont une qualité plus constante et reproductible que ceux de type post-consommation.

Les études réalisées sur les composites (bois/polymère) constitués de matériaux recyclés, montrent qu'il n'y a pas de chute significative des propriétés mécaniques des composites. Dans le cas des mélanges, le produit est assez stable, avec une légère baisse lorsque le composite est recyclé plusieurs fois. Le peu d'influence de l'usage de matière plastique recyclé est confirmé par l'étude de Yam et al [61]. Les études de Mishra et Naik [62], démontrent la faisabilité de composites à partir de matières recyclées.

C. NANOCOMPOSITES CELLULOSE / POLYMERE

Le développement de l'emploi des matériaux plastique aussi bien thermodurcissables que thermoplastiques a été dès ses débuts, lié inextricablement à celui des charges et renforts. Ces derniers permettent en effet d'en modifier pratiquement et dans certaines limites, évidemment, toutes les caractéristiques physiques et chimiques. Toutefois, l'apparition des nanocharges a permis de mettre en évidence que l'effet apporté devient de plus en plus marquer au fur et à mesure que la taille de la charge diminue.

L'élaboration de nanocomposites polymères (matières composites où au moins une dimension du renfort est dans la gamme de 1-100 nm) [64] émerge rapidement comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir les applications des polymères au grand avantage de nombreux types d'industries, en particulier ceux à base de polyoléfines, styrènes, polyamides et polyesters. D'autres PNC sont élaborés à partir de résines thermodurcissables dont les époxydes, les polyesters non saturés et les polyuréthanes.

1. Propriétés attendues

1.1. Influence de la présence de nanocharge biodégradable :

Les matériaux naturels issus de végétaux tels que le bois, le lin ou le coton sont biodégradables « Il sont connus depuis des millénaires ». Les matières plastiques deviennent elles aussi biodégradables, lorsqu'elles sont renforcées par des fibres végétales. Alors qu'il faut parfois plusieurs centaines d'années pour dégrader un plastique ordinaire, quelque mois suffisent à ces nouveaux matériaux pour être réduits en eau et dioxyde de carbone au contact de micro-organismes. Ces matières peuvent, également, être utilisées dans des situations où elles sont soumises à des charges [B]. La plupart des grands chimistes industriels en proposent maintenant dans leur gamme de plastiques.

1.1.1. La biodégradation

Un matériau est dit biodégradable s'il a la capacité d'être dégradé par des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues. Le résultat final de cette dégradation doit être de l'eau, du dioxyde de carbone ou du méthane [63].

1.1.2. Mécanisme de la biodégradation :

Une biodégradation complète se déroule en trois phases (figure I-21) [C] :

Biofragmentation. Les micro-organismes, aidés par d'autres facteurs comme la chaleur, les contraintes mécaniques (déchirures, poinçonnages, élongations...) ou le rayonnement ultraviolet, attaquent le matériau. Ils le cassent en composés plus petits, micro fragments ou grosses molécules.

Bioassimilation. Les composés sont ensuite absorbés par les micro-organismes.

Minéralisation. Les composés assimilés sont enfin "minéralisés", ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone s'il y a présence d'oxygène (condition aérobies) ou en eau et méthane sans présence d'oxygène (condition anaérobies).

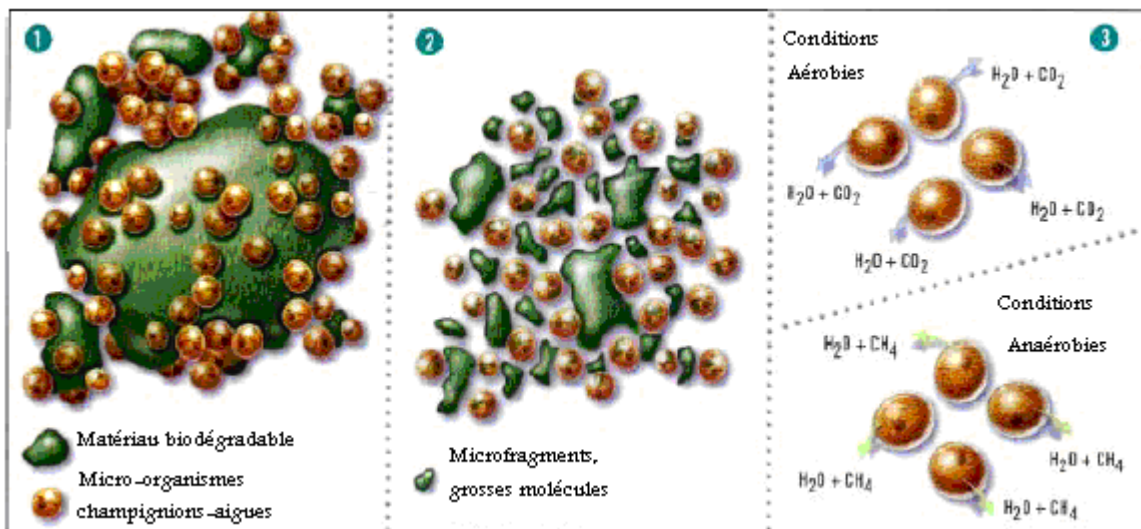


Figure I- 21 : Mécanisme de la biodégradation [C].


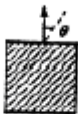

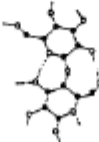
1.2. Comportement mécanique

1.2.1. L'effet de la structure de fibre sur les propriétés mécaniques

La performance de cellulose comme renfort est augmentée à la même mesure que sa structure réduite en microfibrilles. La relation entre la structure et les propriétés mécaniques dans les fibres de cellulose est présentée dans le tableau I-5 [15].

Des whiskers de cellulose extraits à partir des animaux de mer ont été utilisés avec succès comme renfort pour des nanocomposites de polymère [65]. Ces microstructures cristallines produit biologiquement sont presque sans défaut et ont des propriétés physiques axiales qui se rapprochent de ceux des cristaux parfaits. D'autres études [66] ont été basées sur l'utilisation de la cellulose bactérienne (BC), produite par des espèces Acetobacterie, qui présentent les propriétés uniques telles que la haute résistance mécanique et le réseau extrêmement fin et pur de fibre.

Tableau I-5 : Relation entre la structure et les propriétés mécaniques dans les fibres de cellulose [15].

Composant	Structure	Module d'Young
Bois		10 GPa
Fibre de la pulpe		40 GPa
Microfibrilles		70-150 GPa
Les Cristaux		250 GPa

1.2.2. Interactions entre particules de renfort

Lors de la mise en forme des nanocomposites, la surface développée est si grande que les forces d'interaction ne sont plus négligeables devant les forces hydrodynamiques : les nanoparticules se retrouvent généralement agrégées dans la matrice. Plusieurs études ont mis en évidence ce phénomène d'agrégation particulaire que conduit à une augmentation du module [67,68].

Les agrégats de renfort induisent deux phénomènes :

- ils piègent une certaine quantité de matrice qui ne perçoit plus de champs de contrainte (ou qui ne participe pas à la déformation). Tout se passe alors comme si la fraction de renfort était supérieure à sa valeur effective ;
- lorsque les agglomérats s'étendent d'un bout à l'autre de l'échantillon, et que l'interaction entre les particules de renfort est importante, une forte augmentation de module est observée (percolation mécanique). renfort percole, on constate une forte augmentation du module (percolation mécanique).

1.2.2.1. Agglomérés et matrice occluse

Le concept de matrice occluse, lié à l'agrégation des particules de renfort, a été utilisé par plusieurs auteurs. Il est très répandu dans le domaine des élastomères chargés mais également dans le domaine des suspensions : Quemada [69] remplace, dans le modèle de Kriger, la fraction volumique V_F par la fraction volumique efficace V_{EFF} qui intègre la fraction de polymère ne participant plus à la déformation.

Parmi les méthodes auto-cohérentes, l'utilisation du modèle à (3+1) phases permet d'intégrer la notion de matrice occluse : la première inclusion représente alors la matrice occluse, assorti du concept de percolation par Albérola et Mélé [70], a permis de prendre en compte la formation d'agrégats de particules conduisant à la présence d'inversions de phases locales. Les auteurs ont défini un motif morphologique représentatif constitué de trois sphères concentriques noyées dans le milieu homogène équivalent (Figure I-22)

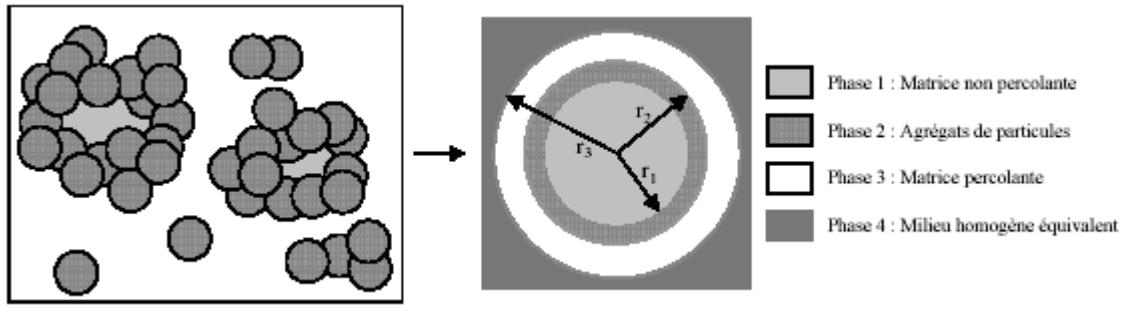


Figure I-22: Illustration du modèle à (n+1) phases utilisé par Albérola et Mélé [70].

La sphère centrale du motif morphologique correspond à la matrice non-percolante, la phase 2 est constituée des inclusions et la couronne extérieure représente la matrice percolante. Les rayons de chacune des sphères sont reliés aux fractions volumiques des différentes phases. Ce modèle auto-cohérent a permis de décrire efficacement le comportement viscoélastique de composites (modules complexes G^* , K^* et E^*) sur une large gamme de fractions volumiques (de 5 à 50%).

1.2.2.2. Percolation des charges

Lorsque la fraction volumique de renfort dépasse un certain seuil (seuil de percolation géométrique), il s'établit un chemin continu de particules d'un bout à l'autre de l'échantillon. La participation mécanique de ce réseau dépend des interactions entre les charges :

- si ces interactions sont fortes (transmission de moment mécanique possible), la continuité de la phase renforçante augmentation notable de la rigidité,
- si elles sont faibles, l'augmentation du module sera peu affectée par l'apparition de ce chemin percolant (plus faible).

Argawal [71] a illustré ce phénomène en observant une augmentation significative du module au-delà de 20% de charges pour des films issus de mélanges de latex recuits à une température supérieure à la T_g de la phase rigide.

Dans sa thèse, V. Favier [72] développe de nouveaux matériaux nanocomposites obtenus à partir de latex filmogènes de P(S-ABu) et de whiskers de cellulose mis en forme différemment. Les whiskers de cellulose sont liés par liaison hydrogène, contrairement au cas d'une mise en forme sans eau (lyophilisation/extrusion/compression). On observe que

dans le cas des renforts liés, la percolation géométrique coïncide avec la percolation mécanique.

Pour une distribution aléatoire de particules de renfort, la théorie de la percolation [73] donne la fraction volumique P de renfort percolant. C'est le rapport de volume de renfort percolant sur le volume total. P s'exprime en fonction de la fraction volumique V_F de renfort :

$$P(V_F) = 0 \quad \text{pour } V_F < V_C$$

$$P(V_F) \propto \left\{ \frac{V_F - V_C}{1 - V_C} \right\}^\beta \quad \text{pour } V_F > V_C$$

Où $\beta = 0,4$ (en 3D) et V_C est la fraction volumique de charges au seuil de percolation.

Cette équation permet de connaître la fraction volumique globale de charge percolante.

Dans le cas de polymères renforcés par des particules minérales, la connexité de la phase renforçante n'est possible que par l'intermédiaire de contacts "liants" entre particules. Les conséquences de la percolation géométrique sont difficiles à mettre en évidence sur les propriétés mécaniques [74].

2. Le procédé d'élaboration des nanocomposites renforcé par des whiskers de cellulose :

2.1. Traitement des whiskers

Parmi les diverses manières d'obtenir les whiskers de cellulose les plus parfaits ont été obtenus à partir des animaux de mer, à savoir tunicates, d'après un traitement décrit par Sassi [75].

Les whiskers de cellulose sont obtenus par l'hydrolyse acide de la biomasse. Ces nanochristaux se présentent sous la forme de bâtonnets dont le facteur de forme L/d varié de 1 à 100 selon l'origine de cellulose (Figure I-23) [76].

Le traitement commence par l'extraction de cellulose qu'elle soit d'origine animale (tunicates) ou végétale (paille de blé).

Le procédé d'extraction des whiskers de cellulose consiste d'abord à faire subir aux fragments utilisés un traitement de blanchiment dans une solution de chlorite [77,78]. Dans

le cas de la paille de blé, cette extraction sera faite par pyrolyse (dans un réacteur d'explosion de vapeur développé à CERMAV) [79,80].

En seconde phase, on passe à hydrolyse acide qui se fait en générale par un bain d'acide sulfurique. Ce traitement a deux rôles :

- permet d'abord d'éliminer les zones amorphes des microfibrilles ;
- charge les microcristaux en surface ; la présence de groupement sulfates en surface individualise les whiskers et empêche leur floculation.

La suspension microcristalline a été alors épurée par l'eau distillée jusqu'à la neutralité et conservée dans la réfrigérateur après l'addition d'une goutte de CH_3Cl pour la préservation du poids.

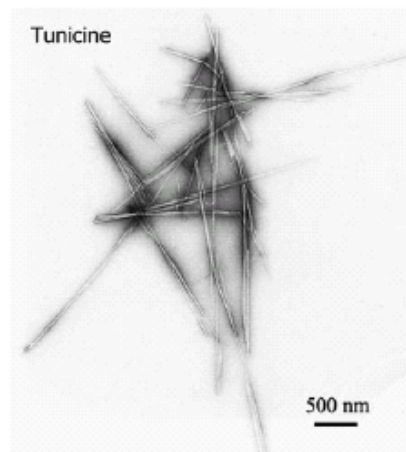


Figure I-23 : Image MET de whiskers de tunicine [76].

2.2. Elaboration des matériaux nanocomposites

La dispersion homogène de ces microfibrilles ou de whiskers individualisés au sein d'une matrice polymère doit donc permettre d'obtenir des structures nanocomposites.

La matrice utilisée est un copolymère statistique composé de styrène et d'acrylate de butyle [78, 79, 80,81]. Il se présente sous forme de particules sphériques, chargées en surface, dispersées collidalement dans l'eau. De tels milieux, encore appelés latex, sont préparés par des techniques de polymérisation en émulsion. La proportion de styrène (50% en poids) et d'acrylate de butyle (50% en poids) a été choisie de telle sorte que la température de transition vitreuse du copolymère soit égale à 20°C. Ces latex ont été fournis par le Cerdatto Elf Atochem (Serquigny, France).

La suspension aqueuse contenant les billes de latex est mélangée avec la suspension aqueuse de whiskers, ce qui assure une bonne dispersion du renfort dans la matrice. Ce mélange est coulé dans l’empreint d’un moule et la filmification se fait par évaporation à 30°C. Après trois semaines, ils obtiennent des films d’épaisseur comprise entre 1 et 2 mm et contenant différents taux de renfort en poids compris entre 0 et 14%.

V. Favier et al [78] ont préparé différents mélanges de latex et suspension whiskers avec la fraction de poids de cellulose comprise entre 0 et 6 % en poids, 3 types de films de composite sont obtenus par :

- Évaporation de mélange (matériaux E).
- Lyophilisation de mélange et haute pression (matériaux PP).
- Lyophilisation, extrusion (extrudeuses cylindriques sont aléatoirement dispersées dans le moule) et aussi haute pression (matériaux XP).

En 2004, Michael et al [77] ont utilisé un autre type de matrice polymère, qui est le copolymère ethylene oxide-epichlorohydrin (EO-EPI), LiClO₄. Les nanocomposites ont été produits en combinant des quantités appropriées de la suspension colloïdale de whiskers avec la solution THF/polymère/LiClO₄.

Le dissolvant a été lentement évaporé aux conditions ambiantes et les films résultants ont été séchés dans le vide à 60°C et à 15 mbar. Les matériaux ont été alors moulés par compression à 80°C sous une pression de 500 livres par pouce carré, de rapporter aux films homogènes une épaisseur 200-300 micromètre.

3. Caractérisation des nanocomposites

La caractérisation microstructurale est essentielle pour la compréhension des relations entre la structure et les propriétés des nanocomposites. Plusieurs techniques sont utilisées aujourd’hui pour la caractérisation de ces matériaux.

La microscopie électrique à balayage (MEB) : elle n’a qu’une faible résolution (quelques nanomètres) mais elle est bien adaptée aux études de surface, à l’examen de fractures par exemple. Elle a été utilisée pour étudier la morphologie des matériaux. [77,80].

La microscopie électronique à transmission (MET) [78]: elle offre une résolution jusqu'à 0.2 nm et permet, entre autre, d'observer directement les charges et leur orientation.

La préparation des échantillons est difficile (ultra microtomie) et la taille des échantillons très faibles peut entraîner des conclusions incorrectes.

Calorimétrie à balayage différentiel : elle a été utilisée pour déterminer T_g . La masse des échantillons de 15 mg. Chaque échantillon était analysé de -50°C à 50°C à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [79].

Diffraction des Rayon X [79]: La diffusion des Rayon X aux petits angles (SAXS) est bien adaptée au problème des nanocomposites en raison du fort contraste électronique entre les charges et la matrice. Cette technique donne de bonnes informations sur la taille, la structure des charges et les distances inter-charges.

Essais de tension [77,81] : Un appareil de contrôle de tension est utilisé pour obtenir la courbe de contrainte-tension normale de unifibre matrice et composite. Des études thermomécaniques pouvaient être menées à partir d'un four spécifique.

Les mesures mécaniques dynamiques : Cette méthode est basée sur la mesure du module complexe dans un large intervalle de températures [78, 80, 81]. La courbe E' ou G' (module réel) = $f(T)$ comporte des points d'inflexion et dans certains cas des ruptures de pente au niveau des transitions, alors que la courbe E'' ou G'' (dissipation) = $f(T)$ passe par des maxima.

Des températures de transition ainsi mesurées dépendent de la fréquence de sollicitation utilisée pour la mesure. Au maximum d'un pic de la courbe E'' ou $G'' = f(T)$, on a

$$\omega \cdot \exp(E/RT) = \text{cte}, \text{ ou } \omega = \text{fréquence}$$

E = Energie d'activation caractéristique du processus

T = température de transition [2].

Conclusion

Nous avons vu dans le premier chapitre l'ensemble des éléments de la bibliographie nécessaire à la réalisation de ce travail, qui consiste en l'élaboration et la caractérisation de deux composites de catégorie bois/thermoplastique ainsi que la comparaison entre leur comportements mécaniques vis-à-vis du taux de renfort avant et après une étude de vieillissement hydrothermique.

En premier lieu, nous avons rappelé la composition du bois et plus précisément la cellulose, lesquels seront utilisés comme renforts dans ce travail. De plus, nous avons développé les différentes morphologies de la cellulose, les méthodes utilisées pour son extraction et la préparation par hydrolyse des microcristaux de cellulose ainsi que l'analyse des paramètres influençant cette opération, puis les données de la littérature sur le polystyrène qui sera utilisé comme matrice par la suite.

En deuxième lieu, nous avons vu les composites "bois/thermoplastique", ainsi que les paramètres influençant leur comportement mécanique.

En dernier lieu, nous avons passé en revue, l'effet de cellulose utilisée comme charges sur le comportement des nanocomposites, leur procédé d'élaboration et les méthodes de caractérisation microscopiques, chimiques et mécaniques.

II.1. Introduction :

Les propriétés d'un matériau composite sont plus avantageuses que la somme de celles des parties qui le compose. Toutefois, il est indispensable comme nous l'avons vu au chapitre précédent de bien connaître ces différentes parties et l'histoire de leur assemblage pour espérer comprendre, interpréter et éventuellement optimiser le comportement du composite.

Dans cette perspective, le présent travail porte sur l'élaboration et la caractérisation d'un composite biodégradable, il s'agit d'un thermoplastique renforcé par des charges végétales (bois, cellulose). Il est à noter que le polymère utilisé est le polystyrène.

La méthode poursuivie consiste à présenter en premier lieu les modalités de préparation des échantillons utilisés au cours de cette étude. Il s'agit d'abord de choisir le bois comme renfort naturel disponible vu son caractère biodégradable et qui permet l'amélioration des propriétés mécaniques d'un thermoplastique. Ce dernier sert à la préparation des microcristaux de cellulose qui seront, par la suite, utilisés comme deuxième renfort.

Nous détaillerons ensuite la préparation des microcristaux de cellulose par l'hydrolyse acide de cellulose obtenue à partir du bois.

En deuxième lieu, nous présenterons les conditions opératoires pour la mise en œuvre des deux matériaux composites à savoir, le polystyrène renforcé par la farine d'épicéa et le polystyrène renforcé par les microcristaux de cellulose.

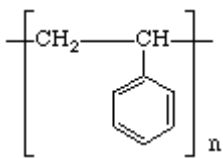
Enfin, nous passerons à l'étude des caractéristiques des échantillons par l'analyse granulométrique et spectrale (FT-IR) des charges, ainsi que la caractérisation des composites du point de vue des propriétés mécaniques (traction et choc) avant et après une étude de vieillissement, l'analyse microscopique électronique à balayage (MEB) et l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

II.2.1- Produits chimiques utilisés

Nous allons présenter dans le tableau, l'ensemble des produits utilisés dans le traitement des charges végétales et l'élaboration des matériaux composites de la présente étude.

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés.

Produits	Propriétés	Source
NaOH	M = 40g/mol, C = 98%	PROLABO
H ₂ SO ₄	M = 98.07g/mol	PROLABO
HCl	C = 37%, d = 1.18	PROLABO
1,4 -Dioxane (CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O)	M = 88.11g/mol	AnalaR
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	C = 95%, M= 46.07g/mol	PROLABO
Polystyrène 	d = 1.05g/cm ³ (voir Annexe II)	ATOFINA

Les propriétés du polystyrène utilisé sont présentées en détail dans La fiche technique (Annexe II).

II.2.2.Préparation des charges végétales

II.2.2.1. Préparation de la farine du bois:

Notre choix s'est porté sur la farine d'épicéa (bois tendre), qui représente une part importante des déchets de l'industrie du bois. Avant d'être incorporées au composite, les fibres de bois nécessitent un prétraitement spécifique. Tout d'abord, il s'agit d'obtenir un taux faible d'humidité par séchage dans une étuve pendant 16h à T = 80°C.

L'étape suivante est le broyage. C'est une opération mécanique qui consiste à diminuer la taille des fibres et à homogénéiser la poudre. Cette étape permet d'obtenir de la «farine». En l'absence de broyage, on parlera plutôt de « sciure ».

La dernière étape est le tamisage. Cette opération nous permet d'obtenir des charges de faibles granulométries.



Figure II-1: La sciure du bois

II.2.2.2. Préparation des microcristaux de cellulose

A. L'extraction de cellulose des parois d'épicéa :

La cellulose d'épicéa a été obtenue à partir de la sciure par deux types de traitement, en utilisant un dispositif constitué de chauffe ballon, ballon, thermomètre et réfrigérant (figure II-2) :

En premier lieu on met la sciure du bois dans une solution de soude à 2 M à 80°C, pendant 5 heures.

La dissolution des hémicelluloses et des lignines sous forme d'alkalilignines est observée par le changement de couleur de la sciure (figure II-3).

Le résidu cellulosique obtenu, d'une morphologie de type II, représente 60% en masse de la sciure d'épicéa.

La même méthode a été utilisée par Nicola Joly [17], sur la sciure de châtaignier et elle a donné 52% en masse des sciures.

Le deuxième type de traitement se fait en deux étapes :

- l'extraction des tannins en utilisant un solvant éthanol/eau 2/1(v/v) à 50°C;
- l'élimination des lignines du résidu par acidolyse dans le Dioxane/HCl 80/20 à 100°C pendant 2 heures.

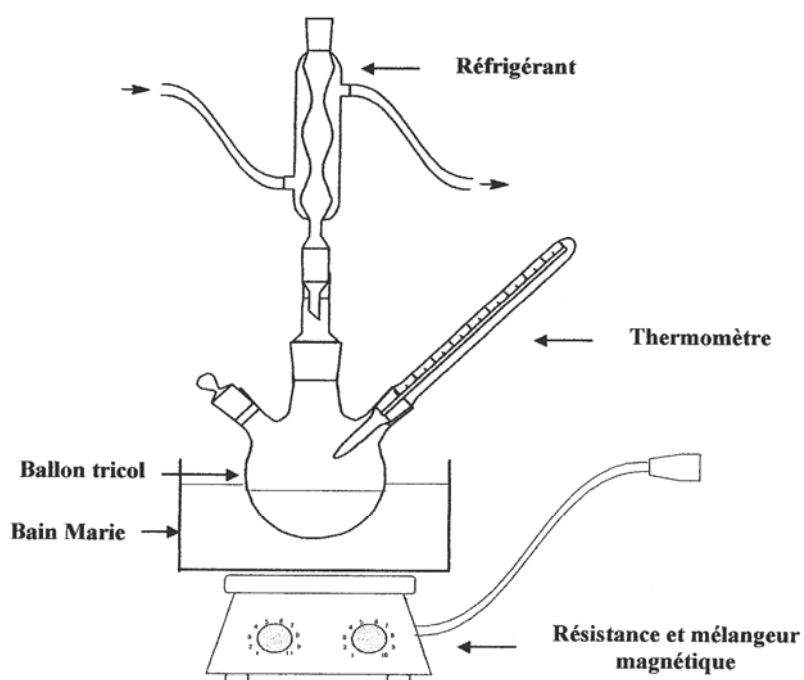


Figure II-2 : dispositif des traitements chimiques

Par ailleurs, des études menées par C. Moine et al [82], ont montré que cette étape a permis, également, l'élimination de la majorité des hémicelluloses.

Il est à noter que le résidu cellulosique obtenu par cette méthode représente 50% des sciures d'épicéa. En revanche, l'étude réalisée par Nicola Joly [17] a donné 42% des sciures de châtaignier.



Figure II-3: La farine du bois traité par NaOH

B. Hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose

Afin d'hydrolyser les microfibrilles de cellulose nous avons versé 250 ml d'une solution H_2SO_4 à 65 % dans un ballon, placé dans un bain-marie à une température variant de 60 à 80°C. Après stabilisation de la température de la solution. On procède à l'hydrolyse en ajoutant 20 g des microfibrilles de cellulose séchés. La solution est homogénéisée par agitation mécanique pendant 20 minutes. La suspension change de couleur au cours de l'hydrolyse. Elle passe de l'orange clair au marron foncé en fin d'hydrolyse (figure II-3).



Figure II-4: microcristaux de cellulose

II.2.3. Elaboration des composites

Pour l'obtention des échantillons, des mélanges ont été réalisés à différents pourcentages (0% ; 6% ; 9% ; 15%) de poids de renfort épicea/PS et microcristaux de cellulose/PS.

Tableau II-2 : Les mélanges charge d'épicéa/PS

Echantillons N°	1	2	3	4	5
% Polystyrène	100	97	94	91	85
% farine d'épicéa	0	3	6	9	15

Tableau II-3 : Les mélanges microcristaux de cellulose/PS

Echantillons N°	1	2	3	4	5
% Polystyrène	100	97	94	91	–
% Microcristaux de cellulose	0	3	6	9	–

II.2.3.1. Mise en œuvre des mélanges

Les composites ont été obtenues par le biais d'une machine d'injection.

II.2.3.1.Principe d'injection

L'injection est un procédé semi continu dans lequel un polymère fondu est injectée dans un moule tempéré, retenu sous pression et retiré lorsqu'il est solidifié.

En fait, une presse à injection peut être représenté comme un hybride entre une extrudeuse et une presse à compression (Figure II-5). Comme l'extrusion, la résine est incorporée dans une trémie et plastifiée par une vis d'accumulation. À la différence de l'extrusion, la vis de la presse recule à mesure que s'effectue la plastification; le polymère fondu et homogénéisé s'entasse à l'avant de la vis dans une zone adéquatement nommée zone d'accumulation. Lorsqu'une quantité prédéterminée de polymère a été plastifié, la vis agit comme piston et injecte la résine à haute pression vers le moule tempéré.

La pression d'injection est maintenue pendant un certain temps après l'étape de remplissage pour assurer un retentissement adéquat des chaînes moléculaires. L'éjection de la pièce se fait lorsqu'elle est suffisamment refroidie [83].

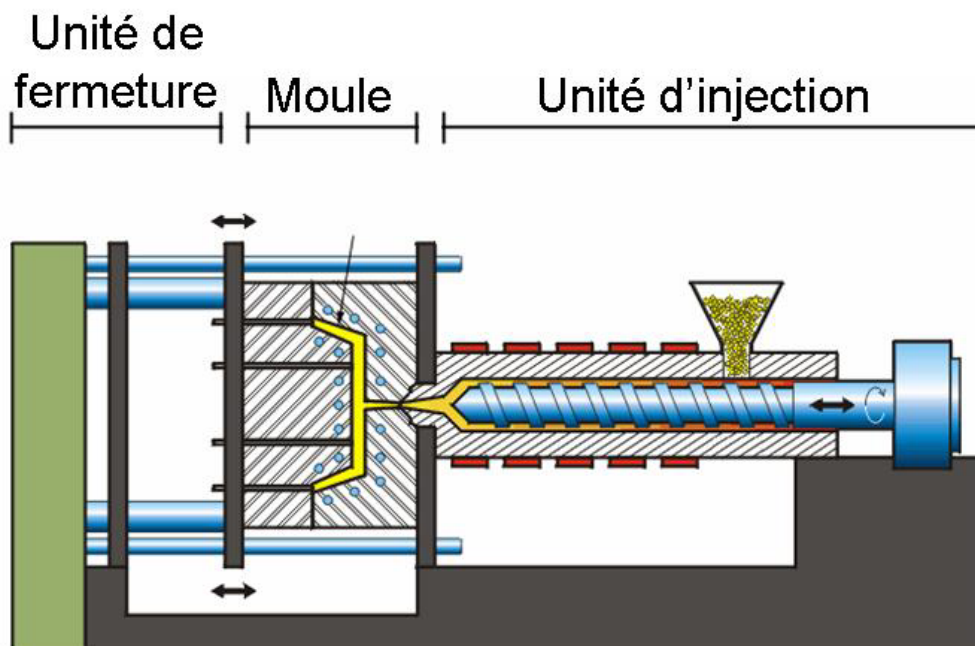


Figure II-5: Schéma d'une presse à injection [84].

II.2.3.2. Equipement

L'injection des composites a été effectuée par une machine d'injection de type D.K France 1971 dont les caractéristiques sont :

- Capacité d'injection est de 40 gr ;
- Température d'injection 200°C ;
- Pression d'injection 50 bars ;
- Temps d'injection 02 secondes ;
- Temps de refroidissement 15 secondes.

Les composites sont élaborés sous forme de plaques carrées afin de découper des éprouvettes rectangulaires pour les essais de choc et haltères pour les essais de traction.

Le découpage des éprouvettes est effectué à l'aide d'un disque tranchant. Après cette étape, on a fait le polissage des extrémités pour éliminer les défauts de surface.

II. 3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS**II.3.1. Analyse granulométrique.****II.3.1.1.Principe :**

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'une farine. C'est une caractéristique fondamentale, en relation directe avec toutes les opérations unitaires de broyage et séparation.

En raison de la forme irrégulière des particules, le résultat de la mesure est exprimé par le diamètre qu'aurait la sphère théorique se comportant de la même manière que la particule considérée pour la technique utilisée. Une telle sphère est appelée sphère équivalente. La distribution de ces sphères est ajustée ensuite sur des lois théoriques dans différentes échelles de dimension. La finesse de la farine est caractérisée alors par un paramètre de position (le diamètre médian ou le diamètre moyen), et l'hétérogénéité granulométrique par un paramètre de dispersion (l'étendue ou l'écart type) [85].

Les principales techniques utilisées sont le tamisage, à sec ou en milieu liquide, la diffraction de la lumière laser, l'imagerie. Ces deux dernières sont rapides, non destructives et peuvent être montées en ligne.

II.3.2.2. Equipement :

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un Granulomètre à Laser de type MASTERSIZER « S » qui est un kit composé des éléments suivants :

1. Un analyseur de type, blanc long, comprenant principalement un générateur de source laser, deux possibilités d'analyses (voie humide et voie sèche), une façade de convergence de lumière, 44 détecteurs (capteurs) et une carte électronique d'interface.
2. Deux échantillonneurs (voies humide et voie sèche).
3. Un Ordinateur de type Compaq Pentium.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

II.3.2.1. Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions de 5 à 30 kV. Ces électrons vont interagir avec la surface de l'échantillon. Les deux principaux types d'électrons réémis par la surface sont:

- *les électrons rétrodiffusés*, renvoyés par l'échantillon après des chocs élastiques avec la cible. Leur énergie est à peu près égale à celle des électrons incidents.
- *les électrons secondaires*, émis après des interactions de la cible avec des électrons incidents ou rétrodiffusés. Ils sont de faible énergie (typiquement 5 à 50 eV).

Le signal émis en chaque point de la surface de l'objet est capté et amplifié par différents types de détecteurs. Le balayage du faisceau est synchronisé avec celui d'un écran vidéo, permettant la formation d'une image composite modulée par l'intensité du signal détecté.

II.3.2.2. Equipement :

Les structures microscopiques des différents échantillons des composites ont été analysées avec un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6360LV Scanning electron Microscope.

II.3.2.3. Préparation des échantillons et appareillage :

Les échantillons ont été préparés par fracture de films composites trempés au préalable dans de l'azote liquide. Les fragments de films ont été déposés sur des plots métalliques recouverts d'adhésif. Le matériau composite étant isolant, les surfaces

fraîchement fracturées ont été rendues conductrices par évaporation d'une couche d'or de 3 nm d'épaisseur à l'aide d'un métalliseur Cressington 108 Sputter coater.

II.3.3. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier :

FT-IR, est une technique spectroscopique infrarouge utilisant un interféromètre pour l'acquisition de données et une transformation de Fourier numérique pour le traitement des données.

II.3.3.1. Principe

Cette technique d'analyse moléculaire est basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies lors de l'émission de rayons infrarouges.

Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux analysés en détectant la présence de groupes fonctionnels par le mode vibratoire de leurs liens, ce qui nous permet de comparer les spectres des échantillons.

Les spectres infrarouges a transformée de Fourier (FT-IR) des échantillons ont été réalisés en pastilles de KBr :

Les échantillons à analyser (la farine de bois, la cellulose de bois d'épicéa et la cellulose dépolymérisé) sont d'abord séchés dans l'étuve à une température de 80°C pendant 16 h. Une quantité de 2 mg de chaque échantillon est ensuite mélangée avec 200 mg du bromure de potassium sec (KBr) qui seront bien broyés et pressés à l'aide d'une presse manuelle. Une pastille d'environ 6 mm de diamètre est obtenue. Elle sera simultanément placée dans l'appareil. Les différents spectres seront obtenus en absorption.

Tous les spectres infrarouges sont enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} , la résolution utilisée est de 8 cm^{-1} et à balayage 32.

II.3.3.2. Equipement :

L'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformation de Fourier de marque ThermoNicolet, série Nexus (figure 1 en Annexe III). Parcourant la gamme 400- 4000 nm à température ambiante.

II.3.3. Caractérisation mécanique :

Le but de la caractérisation mécanique est de connaître le comportement mécanique des matériaux polymères pour ne pas dépasser les contraintes maximales permises afin d'éviter des ruptures.

Le comportement mécanique d'un matériau est caractérisé par sa déformation sous l'action de sollicitations extérieures. Pour les plastiques, on peut distinguer trois types de comportement, qui sont toutefois généralement connexes et peuvent se superposer [86.87] :

- déformation élastique instantanée impliquant une réversibilité spontanée ;
- déformation viscoélastique au cours de laquelle intervient la composante temps, impliquant à la fois de la relaxation et une certaine réversibilité ;
- déformation visqueuse (dépendant du temps, irréversible) (figureII-6).

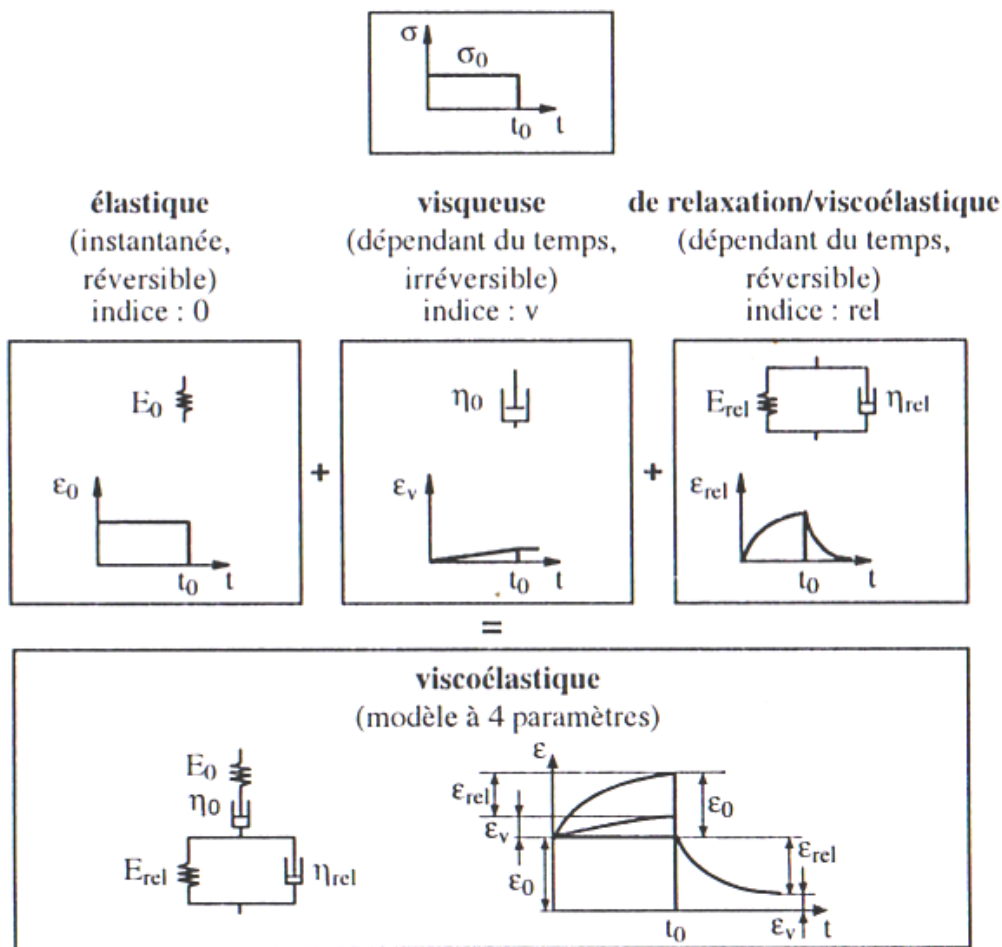


Figure II-6 : Description du comportement mécanique (composantes de déformation) des plastiques grâce au modèle à 4 paramètres (à partir de ressort et d'amortisseurs) [86].

II.3.3.1. Etude de vieillissement

Quel que soit la complexité du moyen d'exposition utilisé, il n'est pas possible de reproduire parfaitement le vieillissement naturel. Le recours à un procédé de vieillissement accéléré est nécessaire.

Ceci consiste à soumettre les éprouvettes à des conditions de température et d'humidité relative représentatives et contrôlées, les deux voies pouvant être appliquées simultanément, et de combiner des contraintes mécaniques (extrême, impact, fatigue, fluage), dans la limite des conditions d'utilisation de la structure composite en restant au plus près des conditions de contraintes rencontrées en service.

Le choix des températures et des conditions hygrométriques est effectué en se basant sur les températures extrêmes rencontrées en service et sur leurs fréquences d'occurrence. De manière à pouvoir extrapoler les vieillissements, au moins trois conditions d'exposition par paramètre à étudier sont réalisées. Un plan d'expérience combinant les divers paramètres d'exposition et les essais de suivi du vieillissement à réaliser sont mis en place de manière à optimiser et éviter de dupliquer les essais, surtout les plus long à réaliser [87].

II.3.3.1.1. Chambre climatique

L'étude de vieillissement peut se réaliser dans de différentes conditions d'essais. Nous intéresserons dans notre étude aux essais en étuve à température et humidité constante contrôlée.

A. Principe

Ces essais consistent à appliquer une température et une humidité constante pendant un temps donné. Ils sont utilisés pour simuler un vieillissement naturel et mettent en évidence les défauts liés à la sorption. Les résultats sont utilisés pour réaliser un modèle de prévision du comportement basé sur ces deux paramètres.

Des enceintes régulées en température et en humidité permettent de contrôler parfaitement et précisément les conditions pour obtenir des essais « contrôlés » et reproductibles. Typiquement, la précision en température doit être de ± 1 °C et la plage d'humidité comprise entre 5 et 95 % d'humidité relative (HR) avec une précision de ± 3 %.

Pour des essais à haute température (fours), il faut s'assurer de l'homogénéité de la température dans la totalité du volume de l'enceinte.

B. Equipement

Notre étude de vieillissement a été réalisée dans une enceinte climatique de séries KBF APT de BINDER (figure 2 en Annexe III).

Cette chambre climatique peut fonctionner dans une gamme de -10°C jusqu'à $+100^{\circ}\text{C}$ de température et un taux d'humidité de 10 à 90%.

Le test de vieillissement a été effectué en mettant des éprouvettes dans la chambre climatique sous conditions de température $T= 50^{\circ}\text{C}$ et d'humidité de l'ordre de 90%, et ce, pendant quatre jours.

II.3.3.1. L'essai de traction :

L'essai de traction est la méthode la plus simple pour évaluer la résistance mécanique d'un matériau solide. Cet essai consiste à soumettre un échantillon homogène, de section régulière, à une déformation unidirectionnelle de vitesse constante ; on enregistre alors la charge en fonction de la déformation.

Lorsque la rupture de l'échantillon intervient dans le domaine élastique après une faible déformation, mais à une charge élevée, on dit qu'il est *fragile*. Par contre, si la rupture est précédée par une déformation plastique qui est intervenue à partir d'un certain seuil de déformation, on qualifie le matériau de *ductile*.

A. Comportements mécaniques en traction

Les comportements mécaniques des polymères sont différents suivant la température, la nature du matériau, etc. Afin d'illustrer ceci, des auteurs [87,88] présentent quatre courbes charge- déformation correspondant à quatre familles différentes de polymères (figure II-7).

- polymère mou et peu résistant : la rupture intervient peu après la partie linéaire de la courbe dont la pente est très faible. C'est le cas des gels et des polymères de faible masse moléculaire.

- (b) polymère mou et résistant : comme précédemment le module est faible mais la déformation est très importante. Celle-ci reste quasiment élastique jusqu'au point ultime de la rupture. On notera qu'il y a une forte augmentation de la pente vers la fin de l'essai. Ce phénomène indique un durcissement de l'échantillon probablement dû à une réorientation des chaînes dans l'axe de la déformation. C'est le cas des élastomères.
- (c) polymère dur et fragile : le module est élevé mais la déformation est faible ; il n'y a pas de déformation plastique. C'est le cas du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle.
- (d) polymère dur et ductile : le module est élevé mais la déformation est importante du fait d'une forte déformation plastique. Il est fréquent dans ce cas d'observer une striction sur l'échantillon. C'est le cas des polyamides et des polyesters.

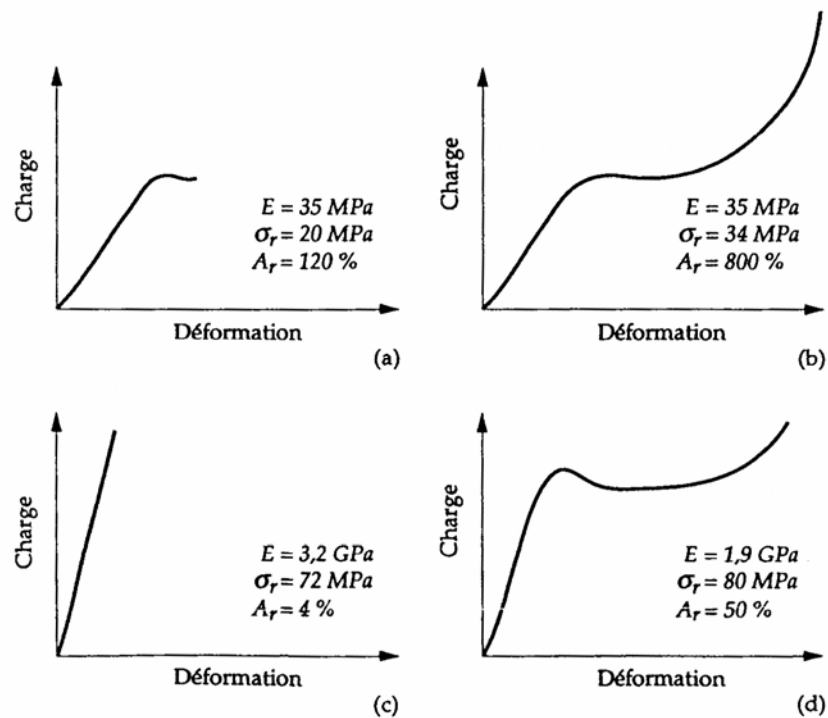


Figure II-7: Allure des courbes charge-déformation pour différents polymères : (a) mou et peu résistant ; (b) mou et résistant ; (c) dur et fragile ; (d) dur et ductile ; E = module d'élasticité ; σ_r = contrainte à la rupture ; A_r = l'allongement à la rupture [88].

B. Equipement :

Les essais de traction ont été effectués sur une machine Zwick/Roell Z050, représentée dans la figure 3 en Annexe III, ce dynamomètre relié à une chaîne d'acquisition permet l'enregistrement simultané du temps, du déplacement (avec

extensomètre), de la charge et la déformation. Les informations sont stockées et traitées par ordinateur à l'aide du logiciel TestXpert V 9.01, en utilisant 3 éprouvettes d'essai pour chaque échantillon en forme d'haltère (figure II-9), suivant la norme NFT 51-014 1981.

Les mâchoires utilisées lors de la traction sont auto serrant afin d'éviter tout glissement de l'éprouvette pendant l'essai (figure II-8).



Figure II-8: Eprouvette sous traction

Le dépouillement des résultats nous permet d'obtenir : le module élastique (ou module d'Young), la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture.

Les dimensions de l'éprouvette sont :

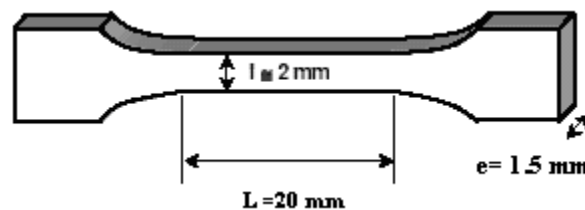


Figure II-9 : éprouvette haltère type H₂ norme NF T 51-034 décembre 1981.

II.3.2.2. L'essai de choc Charpy :

A. Principe :

La résistance aux chocs est mesurée à l'aide d'un mouton-pondule, genre Charpy (figure II-10). Un barreau de matière plastique, dont les dimensions sont bien définies, est

frappé par un mouton de masse et de forme définies tombant verticalement d'une hauteur connue. Après rupture de l'éprouvette, le mouton, poursuivant sa course, remonte d'une certaine hauteur, toujours inférieure à la hauteur de départ.

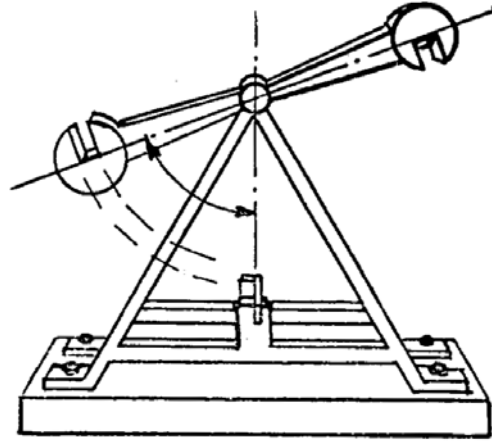


Figure II-10 : Pendule de Charpy [83].

L'énergie fournie et l'énergie restante sont calculables : elles sont proportionnelles aux hauteurs de départ et de remontée. La différence entre ces deux énergies représente le travail de rupture [82].

B. Equipement :

L'essai de choc Charpy a été effectué sur une machine Zwick/Roell avec un mouton pendule à chute libre de 7.5 J, sur des échantillons de 15 mm² de section (figure II-11). Pour chaque échantillon on a effectué cinq essais pour déterminer une valeur moyenne de la résistance au choc, ainsi pour calculer l'écart type (Annexe III: tableaux des résultats des essais mécaniques).

Les dimensions de l'éprouvette sont :

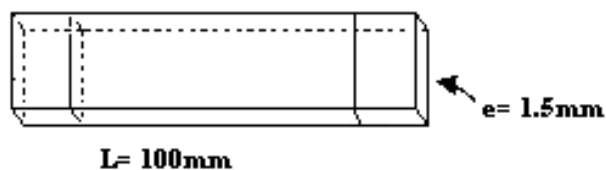


Figure II-11: Eprouvette pour essai choc.

II.4. Conclusion

L'introduction de charges dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées ou nouvelles, comme les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optiques, de retardateur de feu ou barrière.

La particularité de ces matériaux, par rapport aux composites classiques, est de présenter une très grande quantité d'interface et de faibles distances interparticulaires. Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à la surface vont jouer un rôle non négligeable sur le comportement mécanique global de ces matériaux. Les forces d'interaction entre les charges, mêmes faibles, peuvent donner lieu à des phénomènes d'agrégation des charges, pouvant aller jusqu'à l'échelle de l'échantillon (percolation). La percolation des renforts peut alors entraîner une augmentation significative des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de renforcement dûs aux charges, nous avons choisi d'élaborer et caractériser des systèmes modèles de bois/ thermoplastique.

En effet, nous avons pu définir les modalités d'obtention des charges et celles de mise en œuvre de matériaux composites constitués d'une matrice thermoplastique (polystyrène), renforcés par des charges végétales (farine d'épicéa ou microcristaux de cellulose). Aussi, il a été présenté les différentes techniques utilisées pour caractériser les propriétés morphologiques, structurales des charges, et les propriétés morphologiques, structurales et mécaniques des composites.

Les résultats de l'élaboration et de la caractérisation ainsi que leur discussion font l'objet du chapitre suivant.

III.1. Introduction

Le développement rapide des produits, des pratiques technologiques et industrielles est accompagné par de nouvelles générations de matériaux. Parmi ces matériaux, les composites qui ne cessent d'évoluer vers des produits plus performants ou moins coûteux ou 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 : matières recyclées ou biodégradables).

En effet, l'utilisation du bois dans notre expérience permet d'associer un matériau résistant, léger, abondant, non abrasif, structuré et à faible coût avec le thermoplastique. Cette association peut prendre divers rapports de mélanges et donner de produits à caractéristiques différentes à l'origine.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats ainsi que leurs interprétations, après avoir réalisé les différents essais dans la partie expérimentale et présenté les procédures et méthodes d'analyse utilisées. Il s'agit, en effet, de déterminer la taille des charges utilisées ainsi que leur composition.

En suite, décrire la morphologie des composites et l'influence aussi bien du type que du taux de charges sur les propriétés mécaniques avant et après une étude de vieillissement.

L'interprétation des résultats décrits dans ce chapitre tient compte des travaux de recherche réalisée dans le domaine de composite bois/thermoplastique.

III.2. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

La granulométrie de la farine d'épicéa et des microcristaux de cellulose a été déterminée par des analyses en voie humide et en voie sèche pour disperser la poudre dans la chambre d'analyse. Les résultats de ces analyses sont présentés dans la figure III-1, sous la forme de courbes qui donnent la fréquence et le pourcentage inférieur cumulé (en volume) en fonction du diamètre des particules, et sous forme de différents diamètres moyens dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Résultats obtenus à partir de l'analyse granulométrique LASER.

Les charges	D (v,0.1) (μm)	D (v,0.5) (μm)	D (v,0.9) (μm)	D [3.2] (μm)	D [4.3] (μm)
bois d'épicéa	151.34	332.71	593.39	138.6	352.9
Microcristaux de cellulose	32.07	105.71	274.22	43.9	132.3

D (v, 0.1) est la taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

D (v, 0.5) est la taille de particules pour laquelle 50% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

D (v, 0.9) est la taille de particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

D [3.2] est le diamètre moyen mesuré en surface.

D [4.3] est le diamètre moyen (volume).

III.2.1. Courbes de fréquence et cumulative :

Les graphes se présentent en échelle logarithmique.

L'abscisse (X) indique le diamètre des grains en μm et l'ordonnée (Y) avec deux échelles, dont l'échelle de gauche est relative aux pourcentages (%) des fraction lues sur la courbe de fréquence (forme de cloche) ; l'échelle de droite, indique le pourcentage (%) cumulé dans le cas ou une courbe cumulative est représentée (forme de « S »).

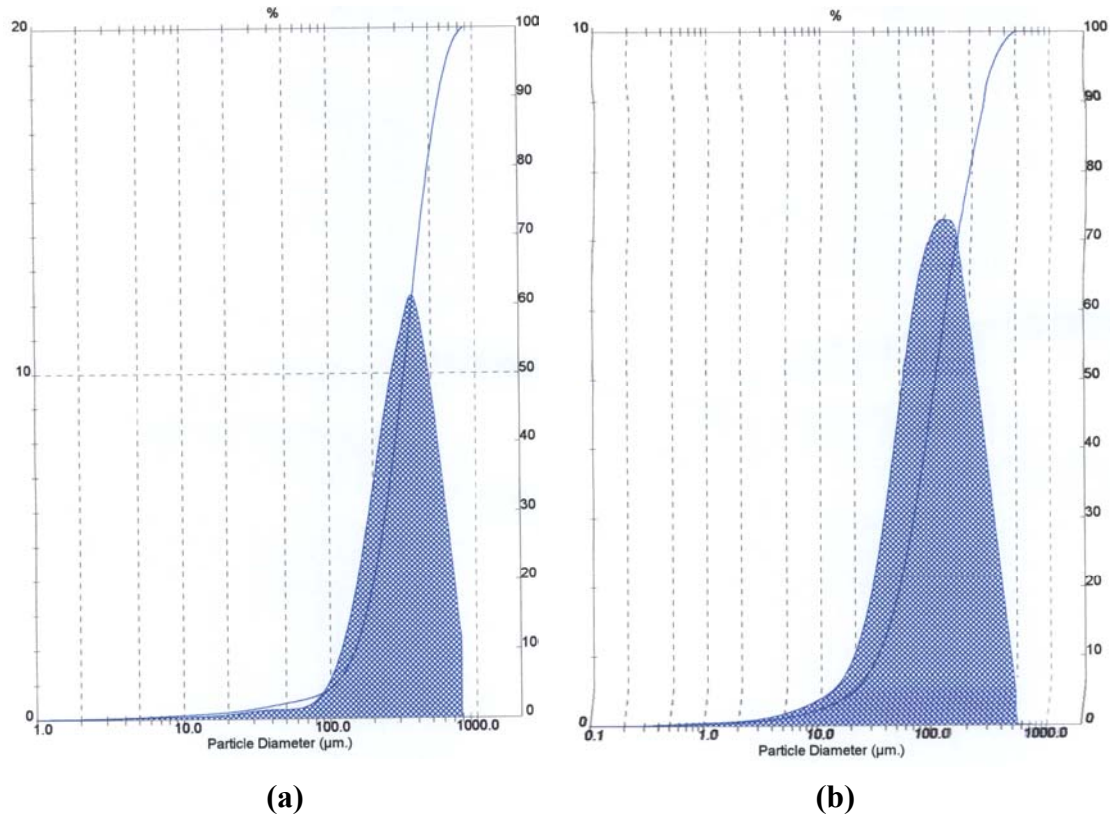


Figure III-1 : courbes de fréquence et cumulative ;
 (a)-charges d'épicéa, (b)-microcristaux de cellulose.

De l'analyse précédente, nous avons pu obtenir des résultats relativement positifs, concernant l'extraction de cellulose de bois et sa fragmentation en microcristaux. Cependant, la taille d'une proportion de 50% des charges d'épicéa est de 332.71 μm , tandis que celle des microcristaux de la cellulose est de 105.71 μm , ce qui explique une diminution, de plus que la moitié, de la taille des charges après l'extraction de cellulose et sa fragmentation en microcristaux.

Dans une étude, J-F. Sassi, et H. Chanzy, montrent que les microfibrilles de bois ont une cristallinité de 60 à 70 % et donnent des microcristaux courts de quelques centaines de nanomètre [36]. Par ailleurs, la taille des microcristaux de cellulose de bois mesuré par microscope à force atomique (AFM) est de 141 ± 6 nm en longueur et 5 ± 0.3 nm en dimensions transverses [37].

Il y a lieu de noter que la taille de nos microcristaux de cellulose est supérieure à celle obtenue dans les études citées ci-dessus. Cette différence est probablement due à l'absence d'utilisation du traitement de sonication.

D'après Araki et al [34], l'hydrolyse et la purification ne suffisent généralement pas à obtenir des microcristaux indépendants ; Il y a des objets comprenant plusieurs unités cristallines accolées latéralement via des liaisons hydrogène et/ou des forces de Vander waals. Le traitement de sonication casse les liaisons faibles sans rompre les liaisons covalentes primaires au sein des cristaux.

III.3. ANALYSE SPECTRALE :

III.3.1. Analyse des charges

Certains polysaccharides possèdent dans leur structure des groupements caractéristiques qui peuvent être mis en évidence assez facilement par spectroscopie infrarouge (tableau III-2). Ces groupements donnent, en infrarouge, des bandes très différenciées de celles des autres groupements présents dans la cellulose ou les hémicelluloses.

La détection par infrarouge des hémicelluloses dans le résidu cellulosique n'est pas toujours évidente. Ces derniers sont généralement dépourvus ou renferment de faibles quantités de groupements permettant de les différencier de la cellulose.

Tableau III-2 : Attribution des principales bandes observées sur les spectres IR pour les polysaccharides [12].

Vibration	Attribution	Fréquence en cm^{-1}
νOH	Polysaccharides et eau d'hydratation	3370
νCH et νCH_2	Polysaccharides	2918 et 2850
Liaisons hydrogène et eau adsorbée		1650
$\nu\text{C=O}$	Ester et acides	1730
$\delta\text{C-H}$ et δCH_2 et $\delta\text{O-H}$	Polysaccharides	1430
$\nu\text{C-C}$ et $\nu\text{C-O}$	Polysaccharides	1160-1000

L'analyse infrarouge a été réalisée sur la farine du bois et sur la cellulose (extraite du bois) par absorbance directe à travers la pastille de KBR. La comparaison a été faite entre les deux spectres obtenus.

Cependant, nous avons remarqué la disparition du pic 1730 cm^{-1} de la liaison $\text{C}=\text{O}$ dans le spectre (b), caractérisant la lignine dans le bois (figure III-2). De plus, ce spectre ressemble au spectre de la cellulose pure dont les principaux pics sont 3374 cm^{-1} (O-H), 2908 cm^{-1} (C-H) et 900 cm^{-1} (COC) (Annexe III) ; ceci confirme la réussite du premier traitement (l'obtention de cellulose).

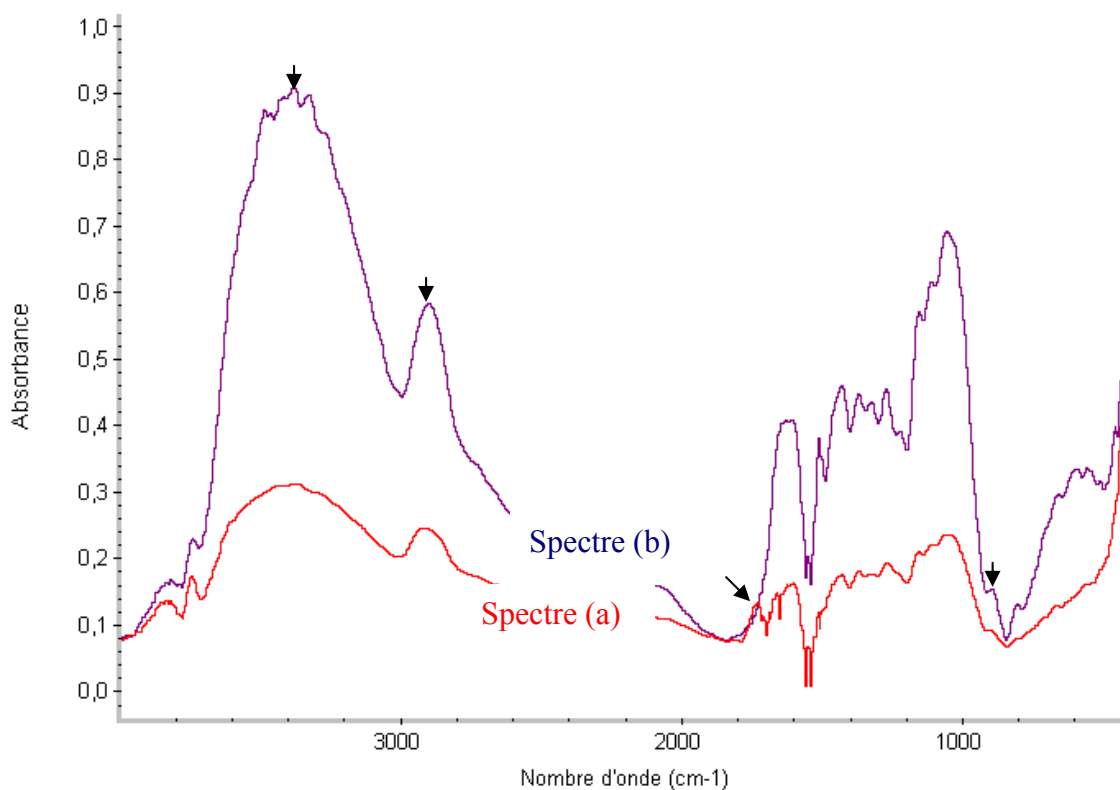


Figure III-2 : Spectres infrarouge de ; (a) bois d'épicéa, (b) cellulose extraite de bois.

Une deuxième analyse spectrale a été réalisée sur la poudre obtenue après hydrolyse de cellulose d'épicéa par l'acide sulfurique. Cette analyse a abouti au spectre (c) (figure III-3). La comparaison avec le spectre (b), montre un abaissement des deux pics 1300 cm^{-1} et 900 cm^{-1} indiquant l'existence de la liaison COC dans la cellulose. Ceci explique la diminution de nombre de liaisons COC après la dépolymérisation de cellulose par l'hydrolyse et l'accroissement dans l'intensité des autres principaux pics.

Il y a lieu de noter que X.M. Dong, et al [32] ont montré que l'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des zones désorganisées (amorphe) des microfibrilles entraînant la coupure hydrolytique des liaisons β -glucosidiques C_1OC_4 et conduisant à l'individualisation des parties cristallines sous forme de whiskers. Cependant, selon B.

Philip et al [31], la dépolymérisation est définie par la scission de la liaison COC liées les cycles dans la cellulose. Le nombre de ces liaisons diminue après dépolymérisation ceci est en adéquation avec nos résultats.

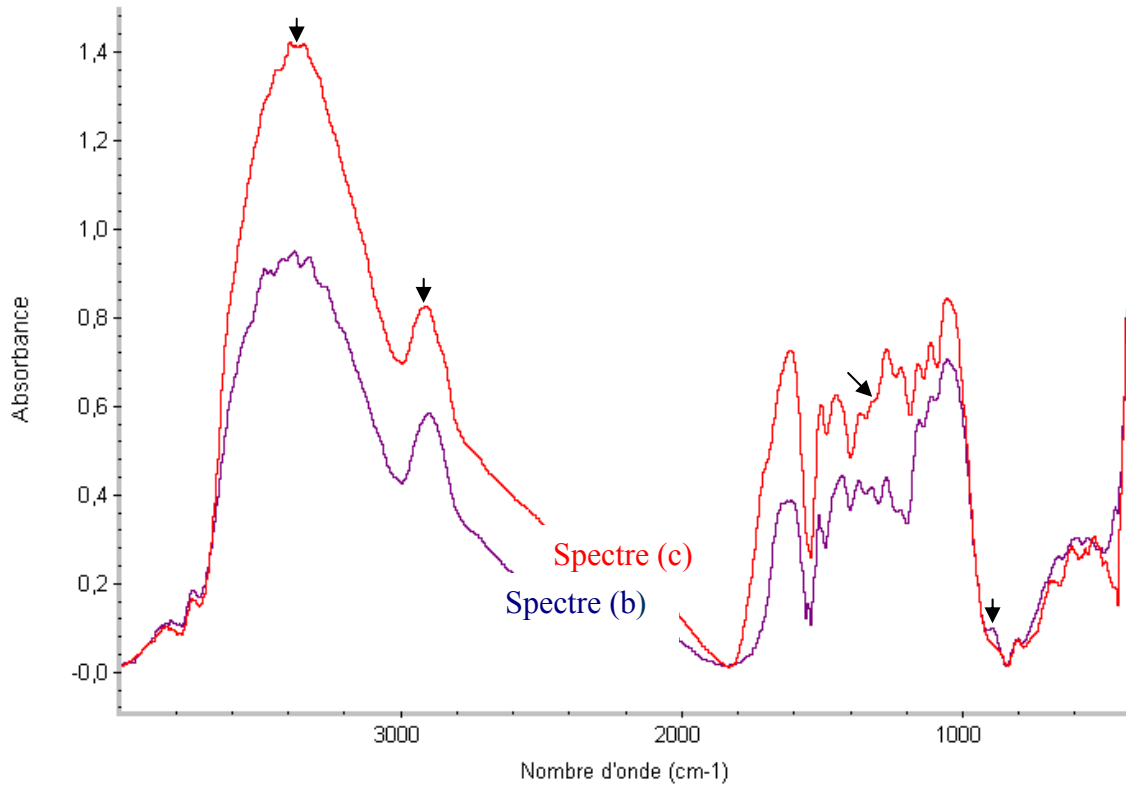


Figure III-3 : Spectres infrarouges de; (c) cellulose extraite de bois, (d) cellulose dépolymérisée (Les microcristaux).

III.3.2. Analyse des composites

La figure III-4 présente trois spectres de FI-IR, à savoir : polystyrène pur, composites épicea/PS (6%) et composites microcristaux de cellulose/PS (6%). Nous observons qu'aucun changement (ou nouveaux pics), caractérisant des liaisons chimiques entre la matrice et ces renforts n'a été produit. Ceci est dû au caractère hydrophobe de polystyrène et hydrophile des charges.

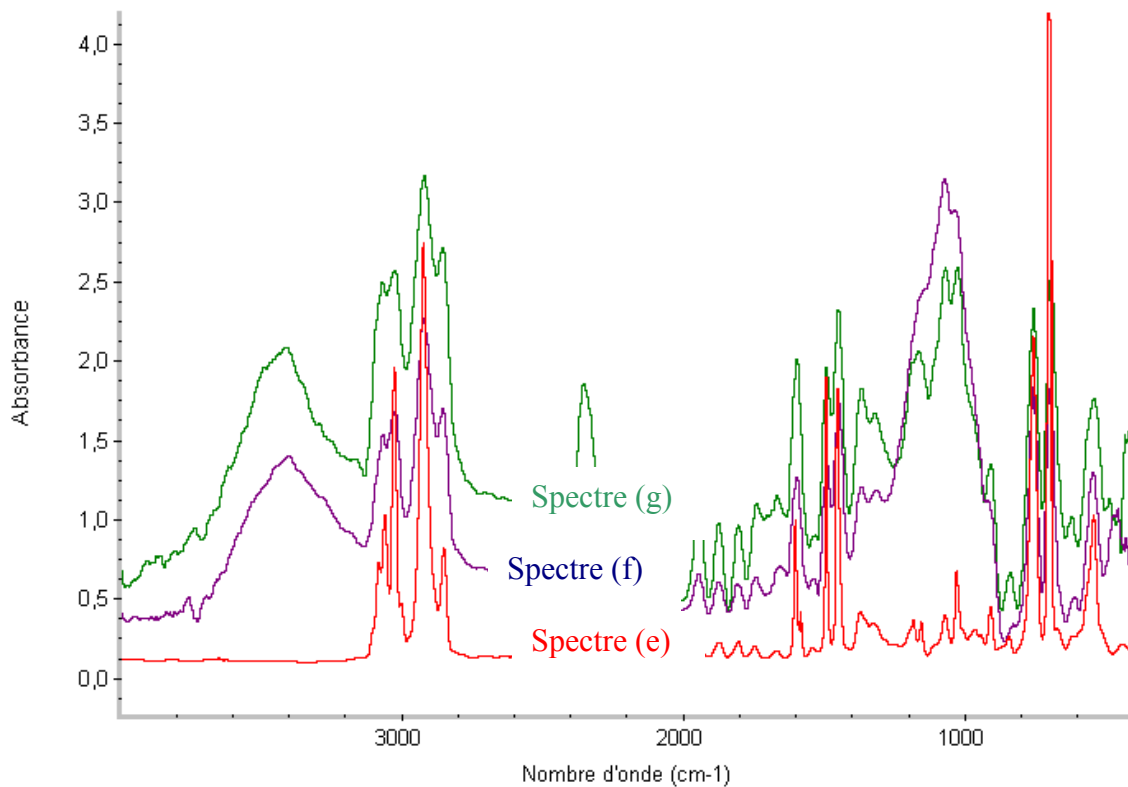


Figure III-4 : Spectres infrarouge de ; (e) Polystyrène pur, (f) Composite « charges d'épicéa/PS », (g) Composite « microcristaux de cellulose/PS ».

III.4. ANALYSE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE À BALAYAGE

III.4.1. Composite charges d'épicéa/PS

La qualité de la dispersion des charges dans le polystyrène a été évaluée grâce à l'observation par MEB des petites surfaces d'échantillons non renforcés (Figure III-5a) et renforcés avec 15 % de charges d'épicéa (Figure III-5b). On constate que la surface du polystyrène est lisse et uniforme, tandis que celle du composite présente des taches uniformément répartis. Ces taches sont les charges renforçant la matrice de polystyrène.

L'étude menée par Fabienne Lagattu et al [1] sur l'utilisation de bois comme renfort dans une matrice thermoplastique nous renseigne que la taille de particules de bois utilisé est de 0 à 530 μm , ceci rend possible la comparaison de nos résultats avec ceux de cette étude.

En effet, Fabienne Lagattu et al [1], ont pu observer par microscope la répartition des fibres de bois qui était relativement bien homogène. Cette observation concorde avec nos résultats expliqués ci-dessus.

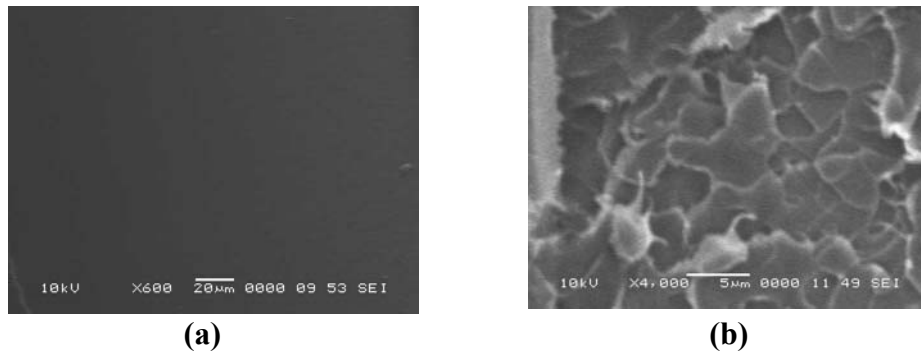


Figure III-5 : Clichés de MEB; (a) Polystyrène pur, (b) Composite « épicea/PS » à 15%

III.4.2. Composite microcristaux de cellulose/PS

Les clichés de MEB dans la figure III-6, représentent la surface et la dispersion des microcristaux de cellulose dans le polystyrène de composite à 9% de charges. Ils montrent également les microcristaux distribués uniformément dans la matrice, mais sous forme d'agrégats. Il apparaît clairement après la grandissement (figure III-6b) un réseau percolant, ceci est dû à l'existence de liaison hydrogène et des forces de Vander Waals entre les microcristaux.

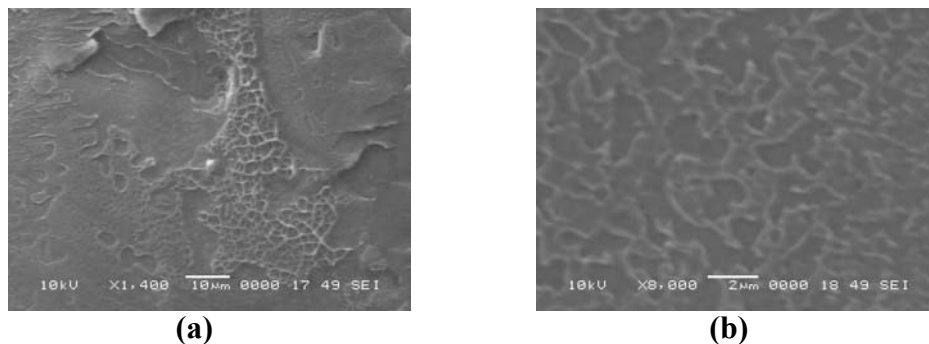


Figure III-6 : Cliché MEB de Composites « microcristaux de cellulose/PS » à 9% de charge avec grandissement [(a) X 1, 400 ; (b) X 8,000].

Les études précédentes sur les composites renforcés par les microcristaux de cellulose, ont abouti à l'existence d'une distribution des charges sous forme d'agrégats (d'aggloméré), ceci est dû aux interactions entre les microcristaux qui forment un réseau percolant de charges dans la matrice. Ces résultats ont été confirmés également dans le présent travail [77, 79,80].

III.5. PROPRIETES MECANIQUES :

Les résultats des essais mécaniques sont rassemblés dans les tableaux 5 et 6 en Annexe III. Les résultats présents dans cette partie sont obtenus par calcul de la moyenne et de l'écart type des mesures sur cinq essais reproductifs.

III.5. 1. L'étude de vieillissement hydrothermique

Il est à rappeler que l'étude de vieillissement hydrothermique a été réalisée dans une enceinte climatique de séries KBF APT de BINDER. Le test de vieillissement consiste à mettre les éprouvettes dans une chambre de vieillissement pendant 4 jours à température $T = 50^{\circ}\text{C}$ et d'humidité $H = 90\%$.

III.5. 1. 1. Vieillissement des fibres naturelles

Les principaux composants des fibres naturelles sont : la cellulose, hémicellulose, lignine, pectine, cires et substances hydrosolubles. Les propriétés physiques des fibres sont principalement déterminées par la cellulose (contenu et orientation des molécules), hémicellulose et lignine. L'hémicellulose et la pectine sont responsables de la biodégradation, absorption d'humidité, et dégradation thermique de fibre. La lignine est thermiquement non dégradable néanmoins, elle se dégrade sous le rayonnement UV [2].

III.5.2. Résistance au choc :

A. Avant vieillissement

Les résultats obtenus lors des essais Charpy sont présentés sur la figure III-7. De cette figure, nous observons une tendance positive pour la courbe de composites « microcristaux de cellulose/PS », mais nous constatons une diminution de la résilience pour le composite « épïcéa/PS ». Ceci nous indique que le renforcement de polystyrène par les microcristaux de cellulose le rend plus résistant et leur renforcement par les charges d'épicéa baisse leur résilience.

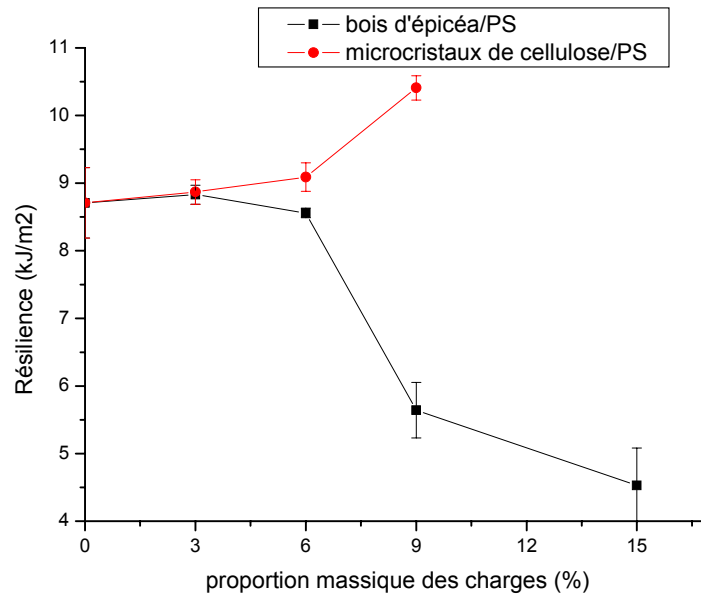


Figure III-7 : influence du taux de charge sur la résilience des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS ».

Ces résultats concordent bien avec ceux de Stark [51], selon lesquels tout éloignement de la taille des particules de 0.25mm, dans la gamme 0.05-0.6mm, implique une diminution de la résistance du matériaux. Ce qui s'est produit dans le cas de la farine de bois (taille moyen = 0.33mm). Par ailleurs, la taille des microcristaux de cellulose est inférieure à 0.25 (tableau III-1), aussi, la bonne dispersion de ces microcristaux améliore la résistance de composite [52,53]. Cette dispersion est bien observée par le MEB (figure III-6).

B. Après vieillissement :

L'essai de choc Charpy après vieillissement des deux Composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS », a donné lieu à des résultats présentés dans la figure III-8. Cet essai montre la diminution de la résistance au choc, après prise de l'humidité pour les deux composites. Cependant, la diminution est beaucoup plus dominante pour le composite « microcristaux de cellulose/PS », vu que les molécules d'eau affectent la structure et les propriétés des charges, ainsi que l'interface charge- matrice.

D'après Thielemans et al [10], en raison de son caractère lipophile, la lignine diminue la perméabilité de l'eau à travers les membranes des cellules de bois qui composent des fibres de cellulose et des hémicelluloses amorphes en permettant le transport de solutés des aliments et des métabolites dans le tissu conduit. De plus, les matériaux composés de lignine, résistent efficacement à des attaques par micro organismes en empêchant la pénétration des enzymes destructives dans les membranes des cellules. Ceci explique le fait que le composite « bois d'épicéa/PS », résiste mieux au vieillissement que le composite « microcristaux de cellulose/PS ».

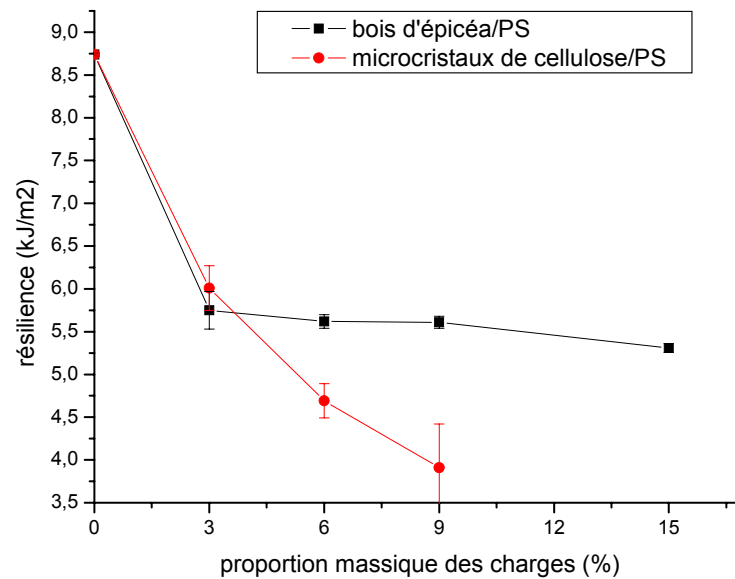


Figure III-8 : influence du taux de charge sur la résilience des composites épicea/PS et microcristaux de cellulose/PS après vieillissement

III.5.3. Propriétés en traction :

Le comportement contrainte- déformation a été obtenu pour tous les échantillons ayant été élaborés au titre de notre expérimentation (cf. Tableaux 5 et 6, Annexe III).



Figure III-9 : éprouvettes après essai de traction, (a) PS pur ; (b) Composite « microcristaux de cellulose/PS » à 9% de charges

La courbe contraintes – déformations du polystyrène pur, montre les caractéristiques d'une rupture fragile (figure III-10).

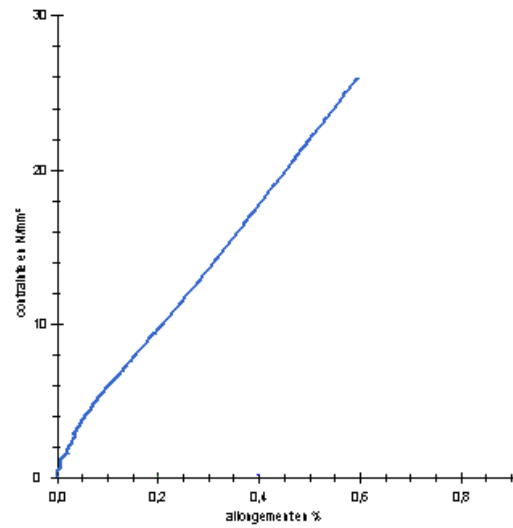


Figure III-10 : Courbe de contrainte- déformation de Polystyrène pur en traction.

III.5.3.1. Module d'Young

A. Avant vieillissement :

Les modules d'Young des échantillons épicea/PS et microcristaux de cellulose/PS, sont tracés en fonction de pourcentage massique des charges (la figure III-11).

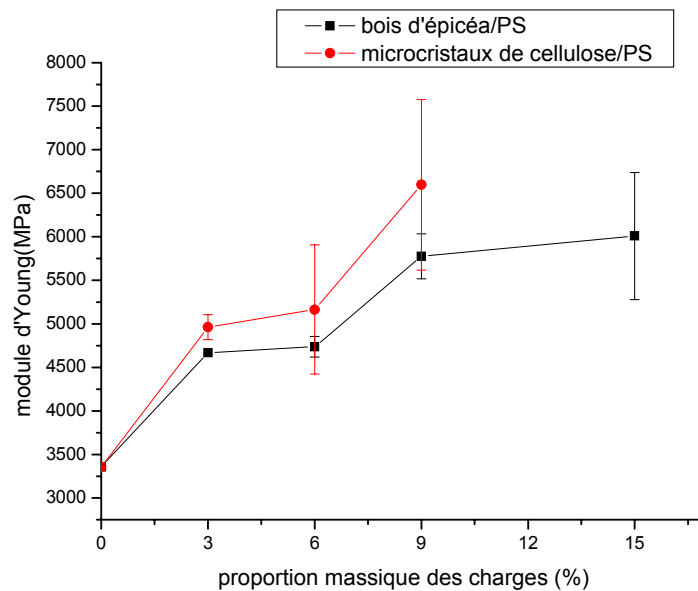


Figure III-11 : Influence du taux de charge sur la rigidité en traction des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS ».

Il apparaît clairement que la rigidité augmente au fur et à mesure que le contenu en charges augmente pour les deux composites, toutefois l'amélioration de la rigidité dans le cas de composites microcristaux de cellulose/PS est forte par rapport à celle d'épicéa /PS, ceci est dû à la composition unique des charges en microcristaux de cellulose ayant un module de Young élevé.

Cette augmentation de la rigidité du composite de microcristaux de cellulose/PS, est due à la diminution du degré de polymérisation par hydrolyse des charges de cellulose en plus du phénomène d'agrégation [67].

Par ailleurs, les résultats concernant le composite épicéa/polystyrène ne concordent pas avec ceux trouvés par Stark et al [51] qui ont observé, que les petites particules de taille > 0.25 et dans la gamme 0.05-0.6, diminuent le module d'élasticité. Ceci est probablement dû au processus de mélange (injection) qui nous a donné une bonne dispersion des charges confirmé par le MEB (figure III-6). En revanche, selon Klason et al [49], l'amélioration du processus de mélange permet une augmentation du module d'élasticité et de l'élongation à la rupture en une valeur supérieure à 10%.

Il faut noter également que les taux de charges utilisés dans la présente étude sont faibles par rapport à ceux utilisés dans les études précédentes (tableaux II-1 et II-2, Chapitre II).

B. Après vieillissement

La figure III-12, explique la différence de rigidité des deux composites « épicéa/PS » et « microcristaux de cellulose/PS ». En effet, au moment où la rigidité des composites charges d'épicéa/PS suit une faible régression des valeurs du module d'Young, la rigidité des composites « microcristaux de cellulose/PS » subit une forte régression, et ce, au fur et à mesure que le contenu des charges augmente. Nous attribuons ce phénomène à la forte dégradation de cellulose par rapport au bois, car ce dernier contient les tannins et les lignines qui sont des inhibiteurs de la dégradation [2,10].

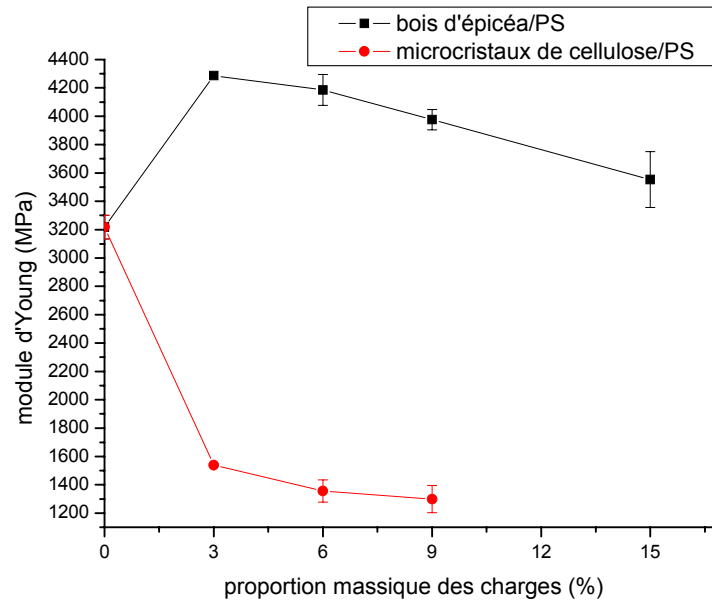


Figure III-12 : influence du taux de charge sur la rigidité en traction des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement.

III.5.3.2. l'allongement à la rupture

A. Avant vieillissement :

La figure III-13 représente l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de taux de charges dans les deux composites (épicea/PS et microcristaux de cellulose/PS) que nous avons élaboré dans ce travail. Nous constatons la plus grande influence de taux de charges sur le composite dans le cas des microcristaux de cellulose et une légère augmentation de l'allongement pour le composite charges d'épicea /PS. Ce fait est dû à la liaison d'hydrogène et à la force de Vander Waals entre les microcristaux (agglomérations) qui empêchent une partie de la matrice de participer à la déformation [67,68].

Pour les composites épicea/polystyrène, les résultats des études de Klason et Stark [49,51], nous permettent de constater une certaine équivalence entre l'effet de taux de charges sur le module d'élasticité et son impact sur l'allongement à la rupture. Dans notre étude, les mêmes constatations ont été observées.

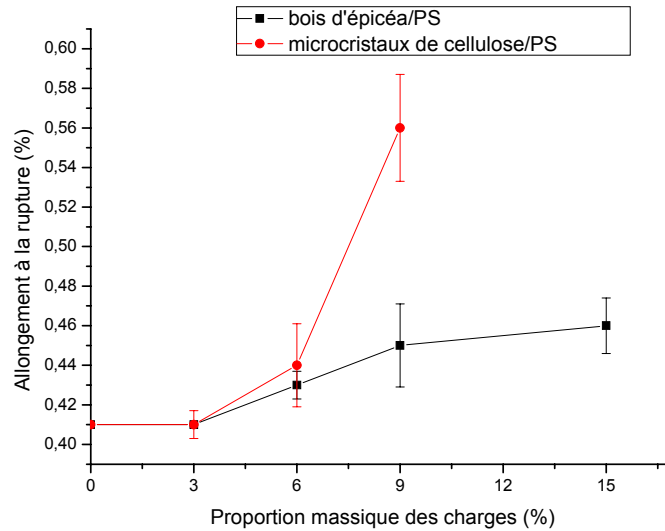


Figure III-13 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de charges des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS »

B. Après vieillissement :

La dégradation des charges renforçant les deux composites après le vieillissement hydrothermique implique une diminution de leurs propriétés mécaniques. C'est le cas de l'allongement à la rupture (figure III-14), qui subit un abaissement en fonction du taux de charges, il apparaît mieux pour le composite de charges d'épicéa/PS que pour les composites microcristaux de cellulose/PS qui est touché plus dans sa rigidité (module d'Young très faible).

Nous expliquons ces résultats par l'existence du réseau parcourant des microcristaux dans le composite « microcristaux de cellulose/PS », ce qui rend l'allongement à la rupture moins sensible à l'effet de vieillissement.

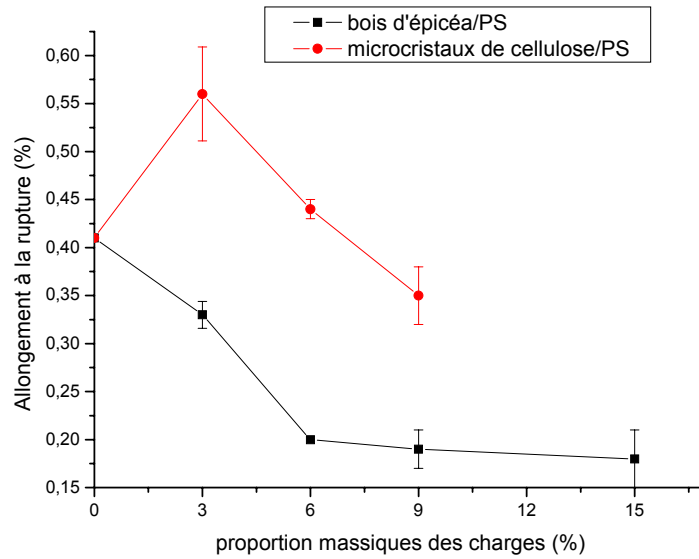


Figure III-14 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de taux des charges des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement.

III.5.3.3. La contrainte à la rupture

A. Avant vieillissement :

Comme pour le module d'Young, la contrainte à la rupture des deux composites élaboré dans ce travail (épicea/PS et microcristaux de cellulose/PS) subit une augmentation au fur et à mesure que le taux de charges augmente (figure III-15). On comprend alors que les charges rendent le polystyrène plus résistant à la force de traction.

Dans ce cadre, Oksman et Clemons [52] notent que de petites particules bien dispersées augmentent généralement les propriétés de résistance à la traction, ce qui est le cas des microcristaux de cellulose.

Par ailleurs, Stark et Sanadi [53], lors d'une étude sur des composites bois/polymère, ont abouti à la conclusion que c'est bien le facteur de forme qui est le paramètre prépondérant influençant les propriétés mécaniques, de sorte que les fibres améliorent la résistance mécanique.

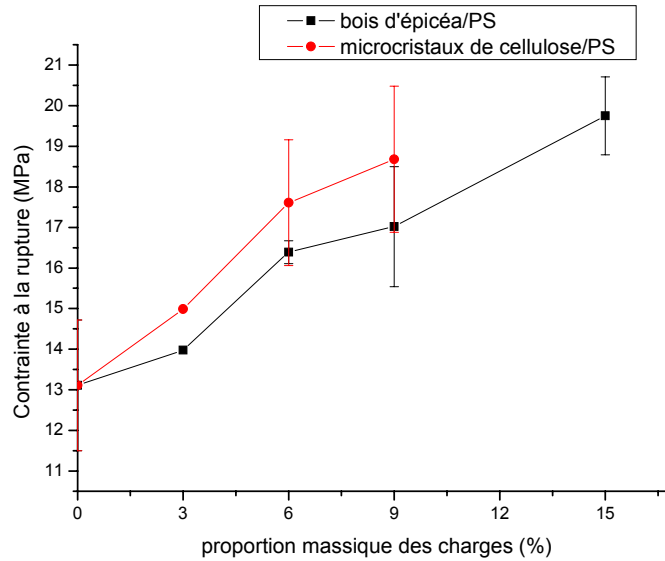


Figure III-15 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charges des composites « épicea/PS » et « microcristaux de cellulose/PS ».

B. Après vieillissement :

La figure III-16, représente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de taux des charges après vieillissement pour les deux composites (épicea/PS et microcristaux de cellulose/PS) élaborés dans ce travail.

Nous observons une diminution importante de la contrainte à la rupture de composites microcristaux de cellulose/PS, de la même manière que dans le cas du module de Young et l'allongement à la rupture. La dégradation des charges par vieillissement hydrothermique nécessite une diminution des propriétés mécaniques du composite. Il est clair que cette diminution des propriétés mécaniques est moins importante dans le cas du composite bois d'épicéa/PS. Ce composite résiste mieux au vieillissement du fait que le bois contient d'autres constituants (tannins, lignine), ce qui allonge sa durée de vie.

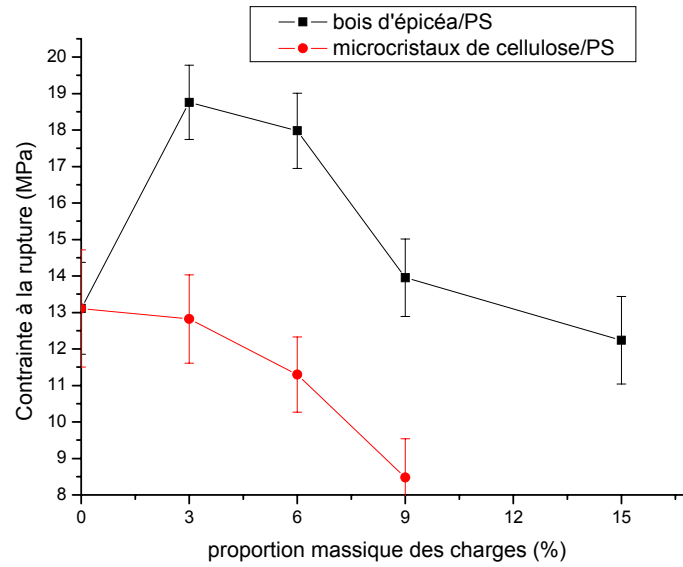


Figure III-16 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux de charges des composites « épicéa/PS » et « microcristaux de cellulose/PS » après vieillissement.

III.6. Conclusion

- L'analyse granulométrique a présenté des résultats de charges en taille micromètre. Aussi, cette analyse a montré la diminution de la taille des charges d'épicéa après avoir subi des traitements chimiques ;
- L'analyse spectrale a confirmé l'obtention de cellulose par le premier traitement et sa dépolymérisation par hydrolyse acide ;
- L'analyse par microscope électronique à balayage a montré une distribution homogène des deux types de charges dans la matrice, ainsi que la dispersion des microcristaux sous forme d'agrégats dans la matrice ;
- Les résultats obtenus lors des essais Charpy montrent une différence de comportement entre les deux types de composite ; au moment où les charges d'épicéa diminuent la tenue au choc de polystyrène, les microcristaux de cellulose augmentent très nettement cette tenue au choc ;
- Les résultats des essais de traction montrent une augmentation de la rigidité des deux composites élaborés (épicéa/PS et microcristaux de cellulose/PS). Ils ont montré, également, l'efficacité des microcristaux de cellulose comme renfort et le rôle de son caractère biodégradable dans le vieillissement des composites.
- L'augmentation du taux de charges améliore les propriétés mécaniques des deux composites étudiés (épicéa/PS et microcristaux de cellulose/PS) avant vieillissement. Par contre, l'augmentation du taux de charges affaiblit ces propriétés mécaniques après vieillissement.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude réalisée à l'effet d'obtenir des composites biodégradables à matrice polystyrène et à charges d'origine végétale : la farine d'épicéa et la cellulose extrait de la sciure de bois d'épicéa.

Pour ce faire, nous avons procédé à l'élaboration des éprouvettes, par injection ; le pourcentage des charges utilisées est de 0% à 15%, la taille des charges est sélectionnée par granulométrie laser. L'analyse spectrale nous a permis de confirmer les résultats de traitement chimique pour l'obtention de cellulose et sa dépolymérisation en second lieu.

Une analyse par microscope électronique à balayage effectuée nous a permis d'observer la distribution et la dispersion des charges dans la matrice, d'où une répartition homogène des charges a été confirmée.

Les matériaux élaborés ont fait l'objet des essais mécaniques et ont donné des résultats satisfaisants. En effet, la détermination du module d'Young par essai de traction, a montré une amélioration de la rigidité des deux composites.

Par ailleurs, la mesure de la résilience par essai de choc Charpy, a indiqué que le renforcement de la matrice par les microcristaux de cellulose, augmente la tenue au choc de ces composites, tandis que le renforcement par les charges d'épicéa entraîne un effet inverse.

De plus, une nouvelle série des essais mécaniques ont été réalisés après une étude de vieillissement des composites. Ces essais ont montré une diminution plus remarquable des propriétés mécaniques dans le cas de composite de microcristaux de cellulose.

L'utilisation des charges d'origine végétale a donc permis d'obtenir un gain important de la rigidité de matériau alors que, l'utilisation des microcristaux de cellulose, améliore aussi bien la rigidité que la résistance au choc et accélère leur dégradation par la suite.

Il est à rappeler que les recherches dans le domaine des composites ont montré qu'au fur et à mesure que la taille des charges est plus fine, les propriétés mécaniques seront meilleures. Dans cette optique, notre étude a été basée sur l'hypothèse d'avoir une taille nanométrique des charges de cellulose.

En pratique, les outils utilisés n'ont pas permis d'atteindre cette taille. De ce fait, l'utilisation des moyens techniques plus performants est indispensable afin d'obtenir des résultats meilleurs.

Il y a lieu de noter qu'une étude rhéologique est indispensable et ce, afin de déterminer l'effet du taux de charges sur le comportement rhéologique des composites.

Par ailleurs, l'utilisation de l'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de déterminer l'effet de taux de charges sur le comportement mécanique des composites au dessus et en dessous de la température de transition (T_g).

Enfin, la diffraction X pourra donner de bonnes informations sur la taille, la structure des charges et la distance inter- charges. Il convient de signaler que la microscopie électronique à Transmission (MET), permet d'observer directement les charges et leur orientation.

Annexe I

Tableau 1 : Caractéristiques du comportement (Contrainte- déformation) des matériaux polymères [86]

Caractéristiques des matériaux polymères	Types de matériaux polymères			
	Dur et fragile	Dur et résistant	Dur et tenace	Mou et tenace
	PS PMMA, Phénolique	PVC rigide, mélange de PS	PE, PTFE	PVC plastifié, Caoutchouc
Module d'élasticité	Elevé	Elevé	Elevé	Faible
Contrainte à la limite élastique	Nulle	Elevée	Elevée	Faible
Résistance à la rupture	Modérée	Elevée	Elevée	Modérée
Allongement à la rupture	Faible	Modéré	Elevé	Elevé

Tableau 2: Composition typique de bois résineux et feuillus [A]

Constituants	Composition massique (%)		Rôle
	Résineux	Feuillus	
Cellulose	40-45	38-50	Renfort
Hémicellulose	7-15	19-26	Matrice
Lignine	26-34	23-30	Matrice
Extractibles	4	4	Lubrifiant
Cendres	<1	< 1	-

Annexe II

FICHE TECHNIQUE


LACQRENE® 1540
Polystyrène cristal fluide
Description :

Le LACQRENE® 1540 est un polystyrène fluide destiné à l'extrusion ou à l'injection. En extrusion, il permet d'augmenter les cadences d'extrusion et de thermoformage en dilution avec un super choc (de type LACQRENE®7240). Très brillant, il est également particulièrement adapté au plaxage. En moulage par injection, le LACQRENE® 1540, de par sa faible viscosité à haut gradient de cisaillement a une injectabilité proche de celle du LACQRENE® 1811, et présente en outre l'avantage d'une température de ramollissement plus élevée.

Applications :

- Feuilles laitières, gobelets (dilution avec du polystyrène choc)
- Injections diverses : Boîtes et étuis divers, articles de bureaux, mercerie, fournitures scolaires, corps de stylos et jouets, bacs pour réfrigérateurs, gobelets.

Propriétés :**Rhéologiques :**

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Indice de fluidité (200°C-5kg)	ISO1133H	G/10 mm	12

Thermiques :

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Température Vicat 10 N (Montée en T°=50°C/h)	ISO306A50	°C	91
Température Vicat 10 N (Montée en T°=50°C/h)	ISO306B50	°C	86
Température de fléchissement sous charge 1.8 MPa non recuit	ISO75-2A	°C	73
Température de fléchissement sous charge 1.8 MPa non recuit	ISO75-2A	°C	83
Coefficient de dilatation linéaire		mm/°C	7.10E-5

Mécaniques :

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Choc Charpy non entaillé	ISO 179/1eU	KJ/m ²	8
Contrainte de traction à la rupture	ISO 527-2	MPa	42
Allongement à la rupture	ISO 527-2	%	2
Module d'élasticité en traction	ISO 527-2	MPa	3100
Module d'élasticité en flexion	ISO 178	MPa	2900
Dureté Rockwell	ISO 2039-2		L 70

Electriques :

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Rigidité diélectrique		Kv/mm	135
Résistivité superficielle	ISO IEC 93	Ohms	>10 E+14

Diverses :

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Densité	ISO 1183	g/cm ³	1.05
Retrait au moulage		%	0.4-0.7
Absorption d'eau	ISO 62	%	<0.1

ATOFINA : Filiale d'un groupe international dont les activités incluent la production d'hydrocarbures, le raffinage et la distribution de produits pétroliers et la chimie.

Annexe III

EQUIPEMENTS UTILISES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX



Figure 1 : Appareil de spectroscopie Infrarouge (FT-IR)



Figure 2 : Enceinte climatique Binder KBF 240



Figure 3 : Machine de traction

III.1.Résultats de l'analyse granulométrique :

Tableau 3: Résultats de l'analyse par granulométrie Laser de la farine de bois d'épicea



Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: Ech. Brun	Run Number: 1	Measured: Wed 13 Dec 2006 11:20
Sample File: STAGE1	Record Number: 10	Analysed: Wed 24 Jan 2007 08:39
Sample Path: D:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 14.1 %
Presentation: 3_METAL	[Particle R.I. = (0.2000, 3.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.657 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0726 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.1365 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 32.07 um	D (v, 0.5) = 105.71 um	D (v, 0.9) = 274.22 um
D [4, 3] = 132.31 um	D [3, 2] = 43.95 um	Span = 2.291E+00	Uniformity = 7.049E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	0.26	7.72	1.75
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	0.31	9.00	2.06
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	0.37	10.48	2.43
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	0.43	12.21	2.86
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	0.52	14.22	3.39
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	0.65	16.57	4.03
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	0.83	19.31	4.86
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	1.08	22.49	5.94
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	1.43	26.20	7.38
0.20	0.00	0.23	0.00	26.20	1.89	30.53	9.27
0.23	0.01	0.27	0.01	30.53	2.47	35.56	11.74
0.27	0.01	0.31	0.02	35.56	3.16	41.43	14.90
0.31	0.01	0.36	0.03	41.43	3.93	48.27	18.83
0.36	0.02	0.42	0.05	48.27	4.73	56.23	23.56
0.42	0.02	0.49	0.07	56.23	5.51	65.51	29.07
0.49	0.03	0.58	0.10	65.51	6.18	76.32	35.25
0.58	0.03	0.67	0.13	76.32	6.71	88.91	41.96
0.67	0.04	0.78	0.17	88.91	7.07	103.58	49.04
0.78	0.04	0.91	0.21	103.58	7.26	120.67	56.30
0.91	0.04	1.06	0.25	120.67	7.26	140.58	63.56
1.06	0.05	1.24	0.30	140.58	7.16	163.77	70.72
1.24	0.05	1.44	0.35	163.77	6.62	190.80	77.34
1.44	0.06	1.68	0.41	190.80	5.91	222.28	83.25
1.68	0.06	1.95	0.47	222.28	5.08	258.95	88.33
1.95	0.07	2.28	0.54	258.95	4.16	301.68	92.50
2.28	0.08	2.65	0.61	301.68	3.25	351.46	95.75
2.65	0.09	3.09	0.70	351.46	2.33	409.45	98.08
3.09	0.10	3.60	0.81	409.45	1.42	477.01	99.50
3.60	0.13	4.19	0.93	477.01	0.50	555.71	100.00
4.19	0.15	4.88	1.08	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	0.18	5.69	1.27	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	0.22	6.63	1.49	754.23	0.00	878.67	100.00

Tableau 4: Résultats de l'analyse par granulométrie Laser des microcristaux de cellulose extrait de bois d'épicéa



Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: Ech. Blanc	Run Number: 2	Measured: Wed 13 Dec 2006 11:11
Sample File: STAGE1	Record Number: 11	Analysed: Wed 24 Jan 2007 08:40
Sample Path: D:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 9.4 %
Presentation: 3_METAL	[Particle R.I. = (0.2000, 3.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 2.161 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.1420 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.0433 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 151.34 um	D (v, 0.5) = 332.71 um	D (v, 0.9) = 593.39 um
D [4, 3] = 352.95 um	D [3, 2] = 138.61 um	Span = 1.329E+00	Uniformity = 4.116E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	0.06	7.72	0.45
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	0.06	9.00	0.51
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	0.07	10.48	0.58
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	0.07	12.21	0.65
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	0.07	14.22	0.72
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	0.09	16.57	0.81
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	0.10	19.31	0.91
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	0.13	22.49	1.04
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	0.16	26.20	1.21
0.20	0.00	0.23	0.01	26.20	0.20	30.53	1.40
0.23	0.00	0.27	0.01	30.53	0.23	35.56	1.64
0.27	0.00	0.31	0.01	35.56	0.25	41.43	1.89
0.31	0.00	0.36	0.02	41.43	0.26	48.27	2.15
0.36	0.01	0.42	0.02	48.27	0.27	56.23	2.42
0.42	0.01	0.49	0.03	56.23	0.28	65.51	2.70
0.49	0.01	0.58	0.04	65.51	0.36	76.32	3.06
0.58	0.01	0.67	0.05	76.32	0.54	88.91	3.59
0.67	0.01	0.78	0.06	88.91	0.90	103.58	4.50
0.78	0.01	0.91	0.07	103.58	1.51	120.67	6.00
0.91	0.01	1.06	0.09	120.67	2.41	140.58	8.42
1.06	0.01	1.24	0.10	140.58	3.63	163.77	12.05
1.24	0.01	1.44	0.11	163.77	5.15	190.80	17.20
1.44	0.01	1.68	0.13	190.80	6.87	222.28	24.07
1.68	0.01	1.95	0.14	222.28	8.62	258.95	32.69
1.95	0.02	2.28	0.16	258.95	10.17	301.68	42.86
2.28	0.02	2.65	0.18	301.68	11.36	351.46	54.22
2.65	0.02	3.09	0.20	351.46	12.22	409.45	66.44
3.09	0.03	3.60	0.22	409.45	11.11	477.01	77.55
3.60	0.03	4.19	0.25	477.01	9.23	555.71	86.78
4.19	0.04	4.88	0.29	555.71	6.82	647.41	93.60
4.88	0.05	5.69	0.34	647.41	4.41	754.23	98.01
5.69	0.05	6.63	0.39	754.23	1.99	878.67	100.00

III.2.Spectres Infrarouge

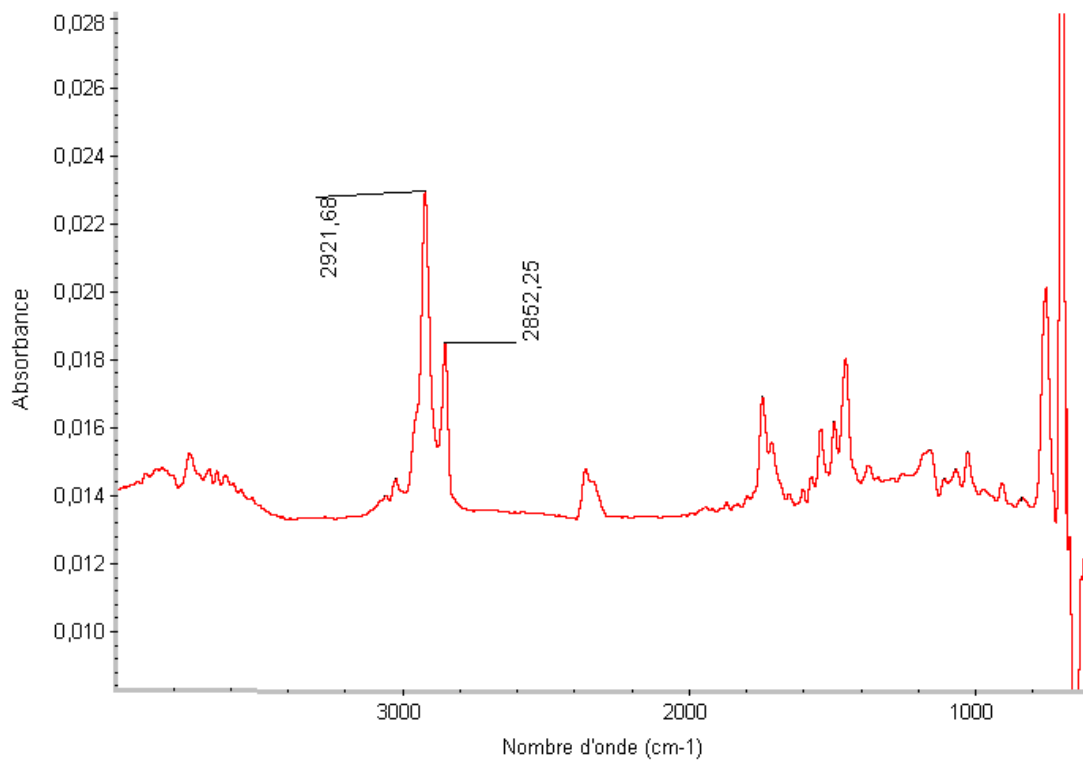


Figure 4: Spectre Infrarouge de polystyrène pur

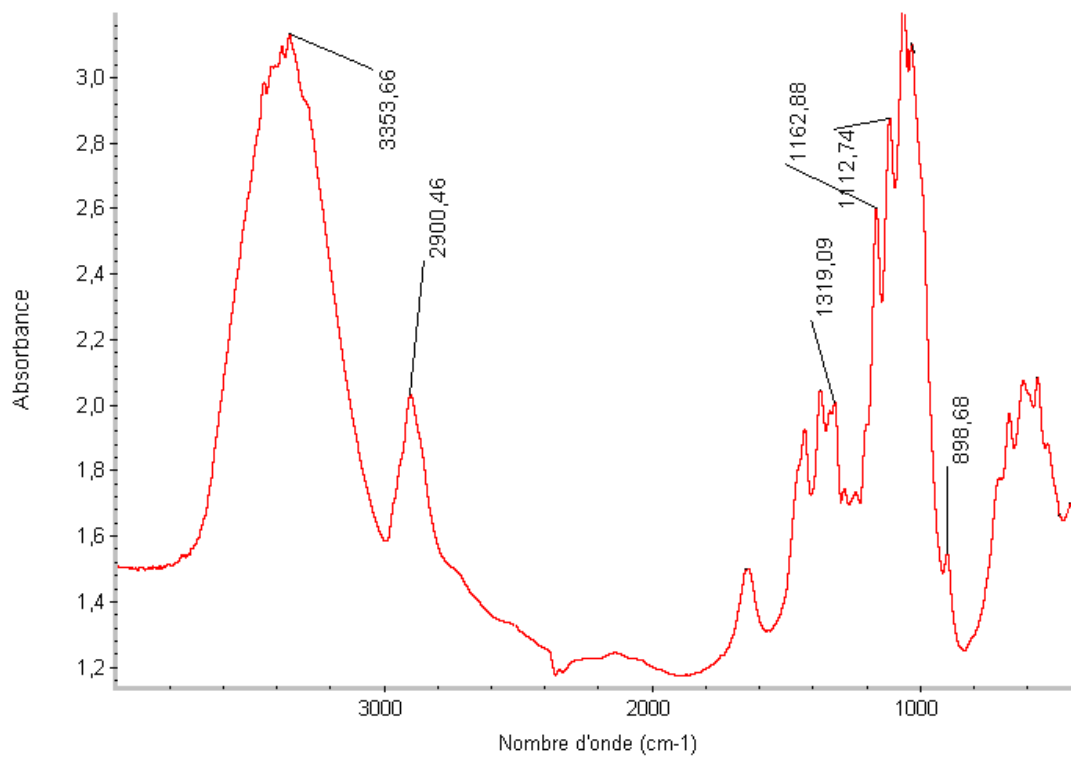


Figure 5 : Spectre Infrarouge de cellulose en poudre

III.3. Tableaux des résultats des essais mécaniques

Tableau 5 : résultats des essais mécaniques de composites charges d'épicéa/PS avant et après vieillissement :

N° échantillon	% charges d'épicéa	Module d'Young		Allongement à la rupture		Contraintes à la rupture		Résistance au choc	
		La moyenne	L'écart Type	La moyenne	L'écart type	La moyenne	L'écart type	La moyenne	L'écart type
1	0%	3357.64	20.39	0.41	0	13.11	1.61	8.71	0.52
2	3%	4670.68	0	0.41	0	13.98	0	8.83	0.14
3	6%	4735.87	118.24	0.43	0.007	16.39	0.28	8.56	0.07
4	9%	5775.09	259.74	0.45	0.021	17.02	1.48	5.64	0.41
5	15%	6009.15	729.33	0.46	0.014	19.75	0.96	4.53	0.55
6	0% V	3217.37	82.99	0.41	0	13.11	1.26	8.74	0.021
7	3% V	4286.60	0	0.33	0.01	18.76	1.02	5.75	0.22
8	6% V	4185.67	929.80	0.20	0	17.98	1.03	5.62	0.08
9	9% V	3976.39	71.86	0.19	0.02	13.95	1.06	5.61	0.07
10	15% V	3553.89	197.71	0.18	0.03	12.24	1.2	5.31	0.05

Tableau 6 : résultats des essais mécaniques de composites microcristaux de cellulose/PS avant et après vieillissement :

N° échantillon	% microcristaux De cellulose	Module d'Young		Allongement		Contraintes		Résistance au choc	
		La moyenne	L'écart type	La moyenne	L'écart type	La moyenne	L'écart type	La moyenne	L'écart type
11	0%	3357.64	20.39	0.41	0	13.11	1.61	8.71	0.52
12	3%	4961.04	143.60	0.41	0.007	14.99	0	8.87	0.18
13	6%	5164.13	742.37	0.44	0.021	17.61	1.55	9.09	0.21
14	9%	6597.76	979.52	0.56	0.027	18.68	1.8	10.41	0.18
15	0% V	3217.37	82.99	0.41	0	13.11	1.61	8.74	0.02
16	3% V	1538.16	11.54	0.56	0.05	12.82	1.21	6.01	0.26
17	6% V	1356.65	79.11	0.44	0.01	11.30	1.03	4.69	0.19
18	9% V	1299.38	95.48	0.35	0.03	8.48	1.06	3.91	0.51

Références bibliographiques :

- [1]- Fabienne Lagattu, Fouad Amin, Sylvie Pautrot, Yves-Arthur Bertin. Etude de la rigidité et de la cristallinité de matériaux composites à matrice thermoplastique renforcés par des charges d'origine végétale. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2000, volume 10, No 2, pp179-196.
- [2]- Kirill Gennadjevich Kavelin: Investigation of natural fiber composites heterogeneity with respect to automotive structures, *Geborente Izhevsk, Rusland*, 2005, 192 p.
- [3]- Alexandre Dobraczynski, Michel Piperaud, Jean-Pierre Trotignon, Jacques Verdu, les matières plastiques « structure, propriété, mise en œuvre, normes », éditions de l'usine nouvelle, paris, Juillet 1982, p. 23.
- [4]- S. Saka, *Wood and cellulosic chemistry*, N Shiraishi, chap 2: Chemical composition and distribution, Second Ed, DNS Hon, 2000, pp51-81.
- [5]- R. Alén, *Papermaking science and technology*, chap1 Structure and chemical composition of wood, 2000, volume 3, pp11-57.
- [6]- A. Gandini; MN. Belgacem, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. Salamone, CRC Press Inc., Boca Rota, 1996, p.11, 8518p.
- [7]- B. Monties, *Les polymères Végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés*, Gauthier-Villars (éd.), Paris, 1980, volume 6, pp.66-288.
- [8]- C.A Palm, C.N Gachengo, R.J Delve., G Cadisch, et K.E Giller., *Organic inputs for soil fertility management in tropical agroecosystems: application of an organic resource database. Ag. Ecosys. Env.*, 2001, volume 83, pp. 27-42.
- [9] –Sophie Thiebaud. *Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: Obtention de Nouveaux matériaux: Thèse de doctorat l'institut national polytechnique de Toulouse*, 1995, p.17-198.
- [10]- W. Thielemans, E. Can, S. S Morye, R. P. Wool: *Journal of Applied Polymer Science* 2002, volume 83, pp. 323-331.
- [11]- R. Dumon, M. Gélus, *La lignine. In : La valorisation chimique du bois. Masson Ed.*, ISBN : 2 225 775 94X, 1982, pp 100-119.
- [12]-. W.G.T. Willats, L. McCartney, W/ Mackie., J, P Knox.,, *Plant Molecules Biology*, 2001, volume 47, No (1-2), pp.9-27.
- [13]- Youssef Habibi : *Contribution à l'étude morphologique ; Ultrastructurale et chimique de la figue de Barbarie. Les polysaccharides paritaux : Caractérisation et modification chimique, Thèse de doctorat, Grenoble I.2004*, pp.10-264.

- [14]- Eero Jaakko Konturi: Surface chemistry of cellulose, from nature fibers to model surfaces. Geboren te Espoo, Finland, 2005, 149p.
- [15]-Ana Espert, Strategies for improving mechanical properties of polypropylene/cellulose composites, 2005, 35p.
- [16]- Céline Satge, Etude de nouvelle stratégie de valorisation de mono et polysaccharides, Thèse de L'Université de Limoges, 2002, p. 11.
- [17]-Nicolas Joly, Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de cellulose, Thèse de Limoges, Toulouse, 2003, p.47.
- [18]- T. Heinze, T. Liebert, P. Klüfers, F. Meister, Cellulose, 1999, volume 6, pp.153-165.
- [19]- M.Wada, L. Heux, A.Isogai, Y. Nishiyama, H.Chanzy, J.Sugiyama, Macromolecules , volume 34,1237 in Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25, pp.771-787.
- [20]- P. Langan. Y. Nishiyama, H. Chanzy, Biomacromolecules 2001, 2,410 AC O'Sullivan, Cellulose, 1997, volume 4, pp. 173-207.
- [21]- JF. Kadla, RD. Gilbert, Cellulose Chemie and Technology., 2000, volume 34, pp. 197-216.
- [22]- BB. Sithole, J.Can. Appita, 1992, volume 45, pp.260-264.
- [23]- RC Sun ; JM Fang ; J Tomkinson ; J. CAS Hill, Wood Chime Technology, 1999, volume 19, pp.287-306.
- [24]- RC. Sun, XF. Sun, SH. Zhang, J. Agric. Food Chem., 2001, volume 49, pp. 5122-5129.
- [25]- C..Gourson, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, B. Verneuil, P. Branland, G. Chauvelon, JF. Thibault, L. Saulnier, J. Appl. Polym. Sci., (1999), volume 74, pp. 3040-3045.
- [26]- GA. Adams, Carbohydrate Chemistry, RL. Whistler (éd.), New York-San Francisco-London, 1965, pp.170-175.
- [27]- B. Monties, Methods in Enzymology, WA Woods-ST Kellog (éd.), (1988), pp. 31-35.
- [28]-M. Ibrahim , WG. Glasser, Bioresource Technologie, 1999, volume 70, pp.181-192.
- [29]- Sugiyama, J.Harada H. Fugiyoshiy., N. Ugeda, High resolution observations of cellulose microfibrils, Mokuzai Gakkaishi, 1985, volume 30, pp.98-99.
- [30]- V. Favier, Etude de nouveaux matériaux composites obtenus à partir de latex filmogènes et de whiskers de cellulose: Effets de percolation mécanique, Thèse de doctorat, Grenoble: INP de Grenoble, 1995, 294 p.

- [31]- B. Philipp, V. Jacopian, F. Loth, w. Hirte, et G. Schulz, Influence of Cellulose Physical of Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Cellulose. In: Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis, Washington, D.C., 1979.
- [32]- X.M. Dong,, J.-F. Revol, et D.G. Gray, Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. Cellulose, 1998, volume 5, 19-32.
- [33]- W.J. Orts, L. Godbout, R. H. Marchessault, et J.F Revol: Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils : a small-angle neutron scattering study. Macromolecules, 1998, volume 31, pp.5717-5725.
- [34]- J. Araki, M. Wada, S. Kuga, et T. Okano: Influence of surface charge on Viscosity anomaly of microcrystalline cellulose suspensions. Hydrocolloids, 2000, volume 1, pp. 283-288.
- [35]- R.H. Marchessault, F.F. Morehead et M.J. Koch: Hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. J. Colloid Sci., 1961. volume 16, pp.327-344.
- [36]- J.-F.Sassi, et H. Chanzy, Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. Cellulose, 1995, volume 2, pp.111-127.
- [37]- D. Fengel, et G.Wegener, Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions, New York, 1984.
- [38]- Beck-Candanedo et al, S. Beck-Candanedo, M.Roman, et D.G. Gray: Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. Biomacromolecules, 2005, volume 6, pp.1048-1054.
- [39]-O.-G. Piringer, A.L. Baner « Plastic Packaging, Materials for food », Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [40]- J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud. « Matières Plastiques : structures - propriétés, mise en œuvre, normalisation ».Edition Nathan, Paris, 1996, pp.13-14.
- [41]- F. Rocaboy. « Comportement thermique des polymères synthétiques. Tome I : Polymères à chaînes carbonées ».Paris : Masson, 1972, p.302.).
- [42]- E. Hervé, A. Zaoui, n-layered inclusion based micromechanical modelling, International Journal of Engineering Science, 1993, volume 31. No 1, pp. 1-9.
- [43]- Philippe Heim, Olivier de Linares, Laure Hym. Technique de l'ingénieur, « Traité plastiques et composites : Polystyrène et copolymères de styrène ».AM 3340,2002, pp.1-8.

- [44]- Michel Fontanille, Yves Gnanou : Technique de l'ingénieur, « Structure moléculaire et morphologie des polymères » .A3042, 1994, pp.1-27.
- [45]- F. Birbaum : Mesure APS de la diffusion des solvants des encres, 2001, pp 33.
- [46]- A.B. Oladipo et I.S. Wichman: Experimental study of opposed flow flame spread over wood fiber/thermoplastic composite materials. *Combustion and Flame*, 1999, volume 118, No3, pp.317-326.
- [47]- M. Takatani, H. Ito, S. Ohsugi, T. Kitayama, M. Saegusa, S. Kawai, T. Okamoto: Effect of lignocellulosic materials on the properties of thermoplastic polymer/wood composites. *Holzforschung*, 2000, volume 54, pp.197-200.
- [48]- F.R. Cichocki Jr et J.L. Thomason: Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. *Compos. Sci. Tech.*, 2002, volume, 62, pp. 669-678.
- [49]- C. Klason, J. Kubat, H.E. Strömvall: The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. part 1 Filling without processings aids or coupling agents. *Inter. J. Polymeric Mater.*, 10, 159-187, (1984). In A.K. Bledzki, J Gassan: *Prog. Poly. Sci. Volume 24*, 1999, pp.221-274.
- [50]- A.M. Krzysik et J.A. Youngquist: Bonding of air-formed woodfiber/polypropylene fiber composites. *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 11, 235-240, (1991)
- [51]- N.M. Stark: Effect of Species and Particle Size on Properties of Wood-Flour-Filled Polypropylene Composites. *Proceedings of Functional Fillers, Intertech Conference, San Diego, CA, December 8-10,1997.*
- [52]- K. Oksman et C. Clemons : Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene-wood flour composites. *J. App. Polym. Sci.*, 1998, volume 67, pp.1503-1513.
- [53]- N.M. Stark et A.R. Sanadi: Effects of fiber type on the properties of wood-plastic composites. *Progress in wood fibre-plastic composites conference, Toronto, Canada. Materials and Manufacturing Ontario, May 25-26, 2000, 14p.*
- [54]- A.K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan : Thermoplastics reinforced with wood fillers. A litterature review. *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 1998, volume 37, No 4, pp.451-468.
- [55]- J.Z. Lu., Q. Wu, H.S. McNabb: Chemical coupling in wood fiber and polymer composites : A review of coupling agents and treatments. *Wood Fib. Sci.*, 2000, volume 32, No1, pp.88-104.
- [56]- H. Dalvåg, C. Klason, H.E. Stromvall: The efficiency of Cellulosic fillers in common thermoplastics part II, Filling with processing aids and coupling agents. *Inter. J. Polym. Mater.*, 1985, volume 11, pp. 9-38. In *Formation of entanglements at Brushlike Interfaces in*

Cellulose- Polymer Composites, Journal of Applied Polymer Science, volume 50,1993, pp.699-708.

[57]- T.H.S. Costa, D.L. Carvalho, D.C.S. Souza, F.M.B. Coutinho, J.C. Pinto, B.V. Kotka: Statistical experimental design and modeling of polypropylene-wood fiber composites. Polym. Test., 2000, volume19, pp.419-428.

[58]- S-M. Lai, F-C. Yeh, Y. Wang, H-C. Chan, H-F. Shen : Comparative study of maleated polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites. J. App. Polym. Sci., 2003, volume 87, pp. 487-496.

[59]- X. Colom, F. Carrasco, P. Pagès, J. Cañavate : Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. Compos. Sci. Tech., 2003, volume 63, pp.161-169.

[60]- G.E. Myers, I.S. Chayadi, C.A. Coberly, D.S. Ermer: Wood flour/polypropylene composites: Influence of maleated polypropylene, process and composition variables on mechanical properties. Inter.J. Polymeric Mater, 1991, volume15, pp. 21-44.

[61]- K. Yam, V. Kalyankai, S. Selke, C. Lai : Mechanical properties of wood fiber/recycled HDPE composites. ANTEC, 1998, pp.1809-1811.

[62]- S. Mishra et J.B. Naik: Studies on swelling behavior of wood polymer composites based on agrowaste and HDPE in steam and water at ambient temperature. Polym. Plast. Technol. Eng., 1999, volume 38, No 5, pp.1051-1058.

[63]- Groupe de travail technique de la convention de Bâle. « Directives techniques pour l'identification et la gestion Ecologiquement rationnelle des déchets plastiques et leur Elimination ». Version 6, 2001, p.66.

[64]- Yves Bréchet, Jean-Yves Y.Cavaillé : Polymer Based Nanocomposites Effet of Filler- Filler and Filler Matrix Interaction Emmanuele Carbret, Advanced Engineering Materials 2001, volume 3, No 8.

[65]- V.Favier, H.Chanzy,J. Y. Cavaillé : Macromolécules, 1995, volume 28, pp.6365-6367.

[66]- A. N. Nakagaito, S. Iwamoto, H. Yano, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004, p. 78.

[67]- Shaterzadeh.M. Etude et modélisation physique et mécanique du comportement viscoélastique et plastique de composite particulaire à matrice polymère. Thèse : INSA Lyon, 1997.202 p.

[68]- E. Reynaud, Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques, Thèse de l'INSA de Lyon, 2000.

- [69]- D. Quemada: Rheological modelling in complex fluids. In The concept of effective volume fraction revisited, European Physical Journal, Applied Physics, 1998, volume 1, pp. 119-127.
- [70]- N. D.Alberola, P. Mélé: Viscoelasticity of polymers filled by rigid and soft particles : theory and experiment, Polymer Composites, 1996, volume 17.pp.751-759.
- [71]- N. Agarwal, R.J. Farris: Thermodynamics of deformation of latex blends coatings and their properties, Journal of Coating Technology, 1999, volume 71 No 896, pp. 61-72.
- [72]-V. Favier, R. Dendieue, G.R. Canova, J.Y. Cavaille, P. Gilormini, Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers, Acta Materialia, 1997, volume 45, No 4, pp. 1557-1565.
- [73]- D. Stauffer: Introduction to percolation theory, Taylor and Francis, Londres, 1992, In “ Florent Dalmas. Composite à matrice polymère et nano-renfort flexible: propriétés mécanique et électrique, Thèse de l’INPG, 2005 .197p.”
- [74]- E. Chabert : Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère, Thèse de l’INSA de Lyon, 2002.
- [75]- J.F.Sassi : Etude ultrastructureale de l’acétylation de la cellulose : Application à la préparation de nanocomposites, Ph. D. Thesis, Grenoble, 1995.
- [76]- M.A.S. Azizi Samir., F. Alloin., A. Dufresne: “Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field.”,Biomacromolecules, 2005, volume 6, No 2, pp.612-626.
- [77]- Michael Schroers, Akchay Kokil, Christoph Weder: Journal of Applied Polymer Sciences, © Wiley Periodicals, Inc, 2004, volume 93, pp. 2883-2888.
- [78]- V Favier, G.R. Canova.J. Y. Cavaillé, H.Chanzy, A.Dufrensne and C. Gauthier: Nanocomposites Materials from latex and cellulose whiskers, Polymers for Advanced Technologies by John Wiley et Sons, Ltd, 1995, volume 6, pp. 351-355.
- [79]- Alain Dufresne, Jean- Yves Cavaille and William Helbert, Thermoplastique Nanocomposites Filled with Wheat straw cellulose whiskers. Part II: Effect of Processing and Modeling. Polymer composites, April 1997, volume 18, No 2, pp. 198-210.
- [80]-W. Helbert, J.Y.Cavaille, and A.Dufrensne, Termoplastique Nanocomposites filled with Wheat straw cellulose whiskers.Part I: Processing and Mechanical behaviour, Polymers Composites, August 1996, volume 17, No.4, pp.604-611.
- [81]- P.Hajji, J.Y.Cavaille, V. Favier, C.Gauthier, et G.Vigier: Polymer Composites, August 1996, volume 17, No.4, pp.612-619.

- [82]- C. Moine, V. Gloaguen , JM. Gloaguen, R. Granet, P. Krausz, soumis à publication. In Nicolas Joly, Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de cellulose, Thèse de Limoges, Toulouse, 2003, p.47.
- [83]- J. Gossot : Les matières plastiques ; Fabrication- Technologie, édition Bordas, Paris 1977, pp.146-238.
- [84]- Rayan Gsselin, Injection de mousse composites bois/plastique d'origine post-consommation, Thèse de Laval, 2005.
- [85]- J.-P.Melcion. La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention. INRA Productions Animales.2000, volume 13, No (2), pp. 81-97.
- [86]- Gottfried W.Ehrenstein, Fabienne Montagne : Matériaux polymères, structure, propriétés et applications, Édition française Hermès 2000, p.35.
- [87]- Michel Fontanille, Yves Gnanou : Chimie et physico-chimie des polymères, édition Dunod, Paris, 2002, p.424.
- [88]- Christain Oudet : Polymères structure et propriétés, Introduction, édition Masson Milan Barcelone paris 1994, p.130.

Les sites web

- [A]- La chimie du bois...2006. [http://udppc.asso.fr/auvergne/IMG/pdf/chimie du bois](http://udppc.asso.fr/auvergne/IMG/pdf/chimie_du_bois).
- [B]- Le pole excellence Agro-Food Valley, Compétence de l'UMH, UCL et ULB, 2004 [http://biodegradation de plastique.htm](http://biodegradation_de_plastique.htm).
- [C]- Chimie dans la casserole (II) : Le second souffle des matériaux biodégradables, 2000. <http://domsweb.free.fr/eco-plastique-bio.html>