

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES TECHNOLOGIE SANTE

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie des Matériaux

Gregory YHUEL

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE POLYESTERS
ALIPHATIQUES RENFORCES PAR DES FIBRES
NATURELLES**

Soutenue le 25 février 2011 devant le jury composé de :

Xavier COQUERET, Professeur	Président
Yves GROHENS Professeur	Rapporteur externe
Stéphane GUILBERT Professeur	Rapporteur externe
Laurence DUFRANCATEL, Docteur	Examineur
Patrice DOLE Chargé de Recherches	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Laurence Dufrancatel, responsable Innovation matériaux et procédés chez Faurecia, et Patrice Dole, mon directeur de thèse à l'INRA, pour m'avoir confié ce travail de recherches. J'ai beaucoup appris auprès de chacun d'entre vous durant ces trois ans. Laurence, je te remercie particulièrement pour ton soutien et ton aide précieuse durant ces trois ans sur ce projet, et davantage encore concernant l'après thèse. Patrice, je te remercie pour ta patience, tes précieux conseils et pour avoir réussi à m'accompagner malgré nos centaines de km de distances. Je vous remercie tous les deux pour votre disponibilité de tous les jours, votre sympathie et vos idées, ainsi que pour m'avoir parfaitement accueilli dans vos équipes.

Je remercie également Claudiu Vasilescu, responsable innovation Europe du Sud, ainsi que Bernard Kurek, Directeur d'unité de l'UMR FARE, pour m'avoir tous les deux ouvert les portes de vos équipes et de vos structures. Claudiu, je te remercie tout particulièrement pour ton soutien durant cette dernière année.

Je tiens à remercier Monsieur Yves Grohens, Professeur et directeur du LIMATB à Lorient, et Monsieur Stéphane Guilbert, Professeur et Directeur Agreenium à Montpellier, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie Monsieur Xavier Coqueret, Professeur et directeur de l'ICMR à Reims d'avoir accepté de présider ce jury.

Ensuite je remercie chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à ce travail. Je remercie toutes les personnes de Faurecia qui m'ont aidé et tout particulièrement Pauline Kannengiesser, pour son incroyable énergie (n'abuse pas du jus d'orange tout de même), sa gentillesse, ses idées et nos débats parfois très passionnés, et Eric Talleux pour son aide, sa sympathie et pour m'avoir transmis beaucoup de ses connaissances sur l'injection (la route est encore longue pour capturer l'ensemble), ainsi qu'à toute l'équipe innovation.

Je n'oublie surtout pas mes précieux collègues de l'INRA, toujours prêts à répondre à mes nombreuses sollicitations. Mais je vous remercie surtout pour votre bonne humeur de tous les jours lorsque je partageais votre quotidien. Merci donc aux permanents François, Jean-Eudes, Miguel, Johnny, Catherine et Polo. Un grand merci également à mes collègues (temporaires)

et amis (pour beaucoup plus longtemps je n'en doute pas) Farouk, Florent, Jérémy, Mickael, Pierre-Yves (my binome forever), Rahimé, Virginie et Ying. Vous m'avez aidé et soutenu durant trois ans et je n'oublierai jamais cette année passée à Reims grâce à vous.

Je remercie également tous les stagiaires et apprentis qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, Ahmed, Antoine, Cédric, Cyrille, Etienne, Guillaume, Lata, Laurent et l'inoubliable Antonin.

Un grand merci également à tous ceux que j'ai croisé durant mes études et qui m'ont permis d'en arriver là : M. Stéphane Bruzaud, qui m'a fait découvrir le monde des polymères durant mon stage de DUT, et l'équipe du Centre Saint-Yves pour leur soutien saisonnier et pour s'être plié en 4 pour que je puisse venir à cet entretien à Méru. Je remercie également tous mes collègues du master ECPC, qui m'ont permis d'effectuer mes études dans une parfaite ambiance. Restez les mêmes (mais en mieux) et continuez à porter haut notre devise « STW ! ».

Je remercie également tous mes amis « lorientais » pour leur soutien, leur amitié et pour m'avoir facilement changé les idées lors de mes retours.

Une pensée également pour ma belle-famille, Mégane, Nath et Nanou, pour m'avoir régulièrement encouragé.

Evidemment, un immense merci à ma chérie, Charlène, pour son soutien, son aide et son amour quotidiens. Merci d'avoir supporté mes folies « polyméristes », mais sois fière d'être l'une des seules personnes dans ton métier capable de définir la transition vitreuse! ☺

Enfin, un dernier immense merci à famille, et tout particulièrement à mes parents, pour m'avoir soutenu depuis le début dans tout ce que j'entreprenais. Je suis extrêmement fier d'avoir des parents comme vous.

Chacha, Nono, Coco et Pat, je vous dédie ce manuscrit.

Une dernière pensée à John, Paul, Georges et Richard, quatre garçons qui devraient faire parler d’eux et qui m’ont accompagné durant toute la rédaction de ce manuscrit. Respect pour cette musique...

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. Fibres naturelles.....	6
I.1. Propriétés mécaniques.....	6
I.2. Structure et composition d'une fibre	7
I.3. Relations structure / propriétés.....	11
II. Matériaux composites renforcés par des fibres naturelles	12
II.1. Effet de l'interface fibre / matrice	12
II.2. Effet des morphologies.....	22
III. Propriétés des polyesters aliphatiques.....	27
III.1. Matrice PBS	27
III.2. Relation structure-propriétés	29
III.3. Propriétés thermiques des copolyesters	31
IV. Conclusion.....	36
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	39
I. Matières premières.....	40
I.1. Polymères	40
I.1.1. Poly(butylene succinate)	40
I.1.2. Polypropylène	41
I.2. Fibres naturelles.....	41
I.3. Formulations	43
II. Méthodes.....	43
II.1. Procédés de mise en œuvre	43

II.1.1.	Extrusion	43
II.1.2.	Injection et outillages.....	44
II.2.	Caractérisation	47
II.2.1.	Caractérisations mécaniques	47
II.2.2.	Caractérisations thermomécaniques.....	49
II.2.3.	Caractérisations thermiques.....	49
II.2.4.	Caractérisations physico-chimiques.....	50
II.2.5.	Mesures de taux de fibres	53
II.2.6.	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	53
II.2.7.	Analyse de la morphologie des fibres	54
CHAPITRE 3 : QUALIFICATION DE L'INTERFACE POLY(BUTYLENE SUCCINATE) / FIBRES DE CHANVRE.....		62
I.	Objectifs et démarches	63
II.	Effet des fibres sur les propriétés mécaniques	64
II.1.	Comportement en traction	64
II.2.	Comportement aux chocs	65
III.	Contribution effective des fibres (CFC).....	69
III.1.	Méthodologie.....	69
III.2.	Effet de la fonctionnalité sur le coefficient CFC	70
IV.	Quantification de la contrainte interfaciale	75
IV.1.	Relation entre l'interface et le coefficient CFC.....	75
IV.2.	Définition du modèle de calcul.....	78
V.	Conclusion.....	81
CHAPITRE 4 : SIGNIFICATION DU RATIO L/D POUR LES FIBRES NATURELLES		

I. Objectifs et démarche	85
II. Evolution des morphologies de fibres au cours des procédés de mise en œuvre.....	86
III. Modèles de renforcement: paramètre morphologique pertinent	90
III.1. Conditions d'obtention de morphologies de fibres distinctes	90
III.2. Effet du ratio L/D sur le renforcement mécanique : modèles prédictifs et valeurs expérimentales	93
IV. Conclusion.....	100
CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE DE PBS-CO-AMIDES (PEA).....	103
I. Objectifs et démarches	104
II. Synthèse multi-étapes	105
II.1. Synthèse de nouveaux dérivés succinamides.....	105
II.2. Synthèse de PBS-co-amides (PEA-444).....	110
III. Mécanismes de polymérisation	116
IV. Conclusion.....	122
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	124
ANNEXES	132
I. Outillage « BTM »	133
I.1. Conception du moule « BTM »	133
I.2. Découpe des éprouvettes	135
I.3. Plan d'expériences « 650T »	136
II. Cristallisation du PBS / fibres de chanvre	138
III. Masse molaire critique du PBS	139
IV. Caractérisations thermiques des poly(ester-amide)	139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	142

LISTE DES TABLEAUX.....	153
LISTE DES FIGURES	156
GLOSSAIRE	164
RESUME / ABSTRACT.....	167

INTRODUCTION

Les polymères biosourcés, souvent considérés comme de nouveaux matériaux, sont pour la plupart connus depuis des décennies. On peut reporter l'étude de polyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate) (PBS) (Coquard et al., 1975; Cruz et al., 1979), le poly(acide lactique) (PLA) (Carothers et al., 1932) et les polymères naturels tels que l'amidon (Schoch, 1959) et les fibres lignocellulosiques (Roe et al., 1985). Dans l'automobile, Henry Ford utilisa des matériaux composites compressés à base de soja dès 1940. Les années qui suivirent virent l'avènement du pétrole et des polymères pétro-basés économiquement très compétitifs, ayant pour conséquence de réduire le développement des polymères biosourcés à des marchés de niche tels que la fabrication de matériel médical (ex : instruments de chirurgie, fil de suture). Aujourd'hui, l'enjeu principal est d'étendre l'utilisation de ces matériaux à des domaines d'applications plus larges, pour des produits ayant une courte durée de vie (ex : emballage, film de paillage) comme ceux nécessitant des performances sur le long terme (ex : automobile). En effet, depuis plusieurs années les polymères biosourcés reçoivent une attention croissante notamment pour leurs avantages environnementaux. Ils peuvent être d'origine naturelle (ex : amidon, cellulose), d'origine microbienne (ex : PHA) ou synthétisés à partir de monomères, issus généralement de la fermentation de la biomasse (ex : PLA, PBS). La culture de végétaux tels que le maïs, le blé ou la betterave consomme du dioxyde de carbone pour leur croissance et contribuent ainsi à la réduction du taux de CO₂ dans l'atmosphère. A l'heure où le réchauffement climatique devient un enjeu mondial majeur, le développement de solutions alternatives aux polymères issus du pétrole est une excellente opportunité pour réduire l'impact environnemental de l'industrie de la plasturgie. En fonction des scénarii, la production globale pourrait atteindre environ 3,5 Mt en 2020, soit environ 3% de la production mondiale (Shen et al., 2009). A terme, il semble possible de substituer jusqu'à 90% des plastiques existants actuellement. Evidemment, ces développements vont prendre du temps, les barrières actuelles étant à la fois la compétitivité technique et économique. Toutefois, la raréfaction du pétrole durant les prochaines années pourrait conduire à une instabilité économique (prix du baril) et géopolitique (ressources concentrées dans certaines régions). Pour ces raisons environnementales et stratégiques, Faurecia a décidé de devenir un acteur proactif dans le développement et l'industrialisation de ces polymères biosourcés.

Il existe actuellement plusieurs polymères biosourcés disponibles industriellement. Cependant, les performances techniques et/ou économiques ne correspondent pas aux exigences requises pour les applications automobiles. A titre d'exemple, le PLA présente des propriétés thermiques faibles (<60°C) tandis que les PHA sont trop onéreux. En conséquence, Faurecia a décidé de développer son propre matériau biosourcé en lançant un programme de recherche appelé « Biomat » dans lequel s'intègre cette thèse. Ce projet a pour objectif de développer un matériau 100% issu de ressources renouvelables pour des

applications automobiles non visibles (ex : médaillons et bandeaux de portes, conduits d'air). A terme, ce matériau substituera les matières actuelles telles que le polypropylène chargé minéral (ex : talc). Elles permettent de répondre aux contraintes économiques et techniques exigées par les cahiers des charges, notamment le compromis entre résistance aux chocs et rigidité, la déformation sous contrainte thermomécanique, la processabilité ou encore la résistance au vieillissement. Il est également indispensable d'ajouter à cette équation la notion de densité du matériau, paramètre impactant le bilan environnemental durant la durée de vie du véhicule, enjeu fondamental dans le domaine automobile.

Parmi les polymères biosourçables, le poly(butylène succinate) est particulièrement intéressant pour ses propriétés thermiques, c'est-à-dire une température de fusion relativement élevée (110°C) et une température de transition vitreuse inférieure à 0°C ($T_g \approx -40^\circ\text{C}$). Cela permet d'obtenir un profil de propriétés thermomécaniques proches du polyéthylène basse densité (PEbd) et du polypropylène (PP), matières de référence pour l'industrie automobile. Toutefois, le point de fusion du PBS est trop faible pour pouvoir tenir toutes les contraintes thermomécaniques exigées ($>120^\circ\text{C}$). Du point de vue de sa chimie, l'acide succinique, l'un des deux monomères du PBS, est annoncé comme une molécule plateforme importante de l'agrochimie, permettant notamment la production de 1,4-butanediol par hydrogénation. En conséquence, le PBS pourrait devenir l'un des biopolymères d'avenir de l'industrie de la plasturgie (Shen et al., 2009). Toutefois, afin d'atteindre les propriétés mécaniques exigées, le PBS doit être renforcé. Les fibres naturelles, telles que les fibres de chanvre, sont actuellement décrites comme des renforts techniquement performants ainsi qu'intéressants d'un point de vue économique et environnemental. De par leur structure multi-constituants et leur caractère hydrophile, elles soulèvent de nombreuses questions concernant notamment l'impact de divers paramètres pouvant influencer sur les propriétés finales du matériau composite, notamment l'impact de l'humidité, de la géométrie du renfort ou de la chimie de surface sur l'interface fibre/matrice. De plus, les procédés de mise en œuvre utilisés (dans cette étude les procédés d'extrusion et d'injection) peuvent également influencer sur ces divers éléments. L'ensemble du processus de fabrication de pièces en PBS renforcé par des fibres de chanvre est récapitulé en Figure 1. La fermentation du glucose, pouvant provenir de diverses plantes (ex : blé, maïs, canne à sucre), permet l'obtention de l'acide succinique et du 1,4-butanediol (par hydrogénation). Le poly(butylène succinate) est alors obtenu via l'étape de polycondensation de ces monomères. Il est ensuite renforcé par des fibres de chanvre durant une étape d'extrusion, puis les granulés obtenus sont injectés dans l'objectif de fabriquer des pièces automobiles non visibles (ex : médaillon, bandeau de porte, conduit d'air).

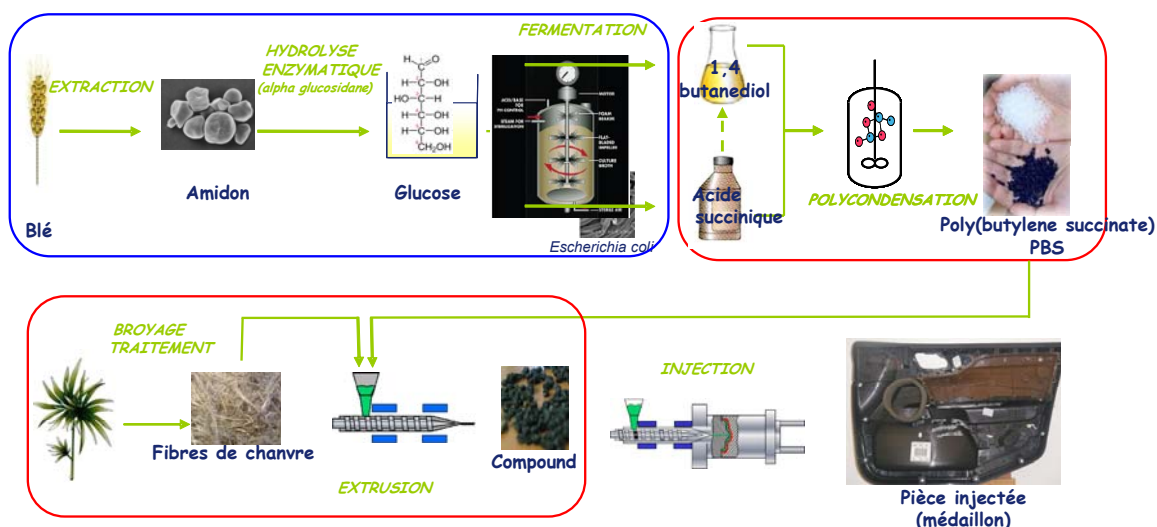


Figure 1 : Du blé à la pièce automobile, représentation schématique de la chaine de production

Cette étude se focalisera particulièrement sur les mécanismes de renforcement de ces fibres dans le PBS et la modification chimique de la matrice. A partir de la synthèse bibliographique décrite dans le 1^{er} chapitre, différentes questions scientifiques seront posées afin de déduire des axes d'études pertinents pour la compréhension et l'amélioration des performances et des propriétés de ces composites PBS/chanvre. Ces travaux seront menés avec les matériaux, matériels et méthodes présentés au chapitre 2. Le chapitre 3 sera ainsi consacré à l'étude de l'interface fibre/matrice à partir d'une méthode spécifiquement développée, permettant de qualifier l'interface de manière quantitative et qualitative via une approche macroscopique. L'influence de la géométrie du renfort sur les mécanismes de renforcement de la matrice sera abordée dans le chapitre 4. Nous étudierons l'influence des procédés d'extrusion et d'injection sur la morphologie des fibres végétales ainsi que l'influence de cette morphologie devenue complexe, notamment due à la fibrillation, sur les propriétés mécaniques du matériau composite. Enfin, dans le but d'augmenter son point de fusion l'incorporation de fonctions amides dans la structure du poly(butylene succinate), via une stratégie de synthèse multi-étapes, sera décrite dans le chapitre 5.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Fibres naturelles

I.1. Propriétés mécaniques

Afin d'améliorer les performances mécaniques des polymères, l'ajout de charges ou de renfort, souvent d'origine minérale ou synthétique, est une solution largement utilisée. L'utilisation de fibres naturelles dans les matériaux composites se révèle être une solution pertinente pour des motivations techniques, économiques et environnementales. Elles possèdent de bonnes propriétés mécaniques et une faible densité (Tableau 1) conduisant à l'obtention de propriétés spécifiques comparables à celles de fibres de verre (Wambua et al., 2003). Par opposition aux fibres synthétiques et minérales, les fibres naturelles présentent un faible impact environnemental (ressources renouvelables et peu transformées) et un faible coût matière. En conséquence, elles suscitent un intérêt croissant dans la communauté scientifique et de nombreuses études reportent l'utilisation dans les matériaux composites de fibres végétales telles que le chanvre, le lin, le sisal, la jute... (Andersons et al., 2009; Beckermann et al., 2009; Bessadok et al., 2007; Le Duigou et al., 2008; Madsen et al., 2007a).

Tableau 1 : Propriétés physiques de fibres naturelles et synthétiques (Bledzki et al., 1999).

Fibre	Density g/cm ³	Diameter μm	Tensile strength MPa	Young's modulus GPa	Elongation at break %
Cotton	1.5–1.6	–	287–800	5.5–12.6	7.0–8.0
Jute	1.3–1.45	25–200	393–773	13–26.5	1.16–1.5
Flax	1.50	–	345–1100	27–91	2.7–3.2
Hemp	–	–	690	35–45	1.6
Ramie	1.50	–	400–938	61.4–128	1.2–3.8
Sisal	1.45	50–200	468–640	9.4–22.0	3–7
PALF	–	20–80	413–1627	34.5–82.51	1.6
Coir	1.15	100–450	131–175	4–6	15–40
E-glass	2.5	–	2000–3500	70	2.5
S-glass	2.5	–	4570	86	2.8
Aramid	1.4	–	3000–3150	63–67	3.3–3.7
Carbon	1.7	–	4000	230–240	1.4–1.8

Les fibres naturelles sont généralement classées en trois catégories principales selon leur localisation dans la plante : les fibres issues des graines (ex : coton), les fibres issues de la tige (ou fibres phloemiennes ; ex : ramie, chanvre, lin, jute) et les fibres issues des feuilles (ex : sisal, abaca). Parmi ces catégories, les fibres phloemiennes sont particulièrement intéressantes pour leurs longueurs (souvent supérieures à 10 cm) et leurs propriétés mécaniques sont ainsi souvent étudiées pour le renfort des matériaux composites.

Les propriétés mécaniques d'une fibre végétale sont généralement attribuées à leur géométrie, leurs constituants et à leur structure morphologique intrinsèque pouvant être comparée à un matériau composite. Ce que l'on appelle communément la fibre technique est elle-même composée de fibres élémentaires associées en faisceau, généralement liées par un ciment pectique (Figure 2). Ces fibres élémentaires sont constituées de microfibrilles de cellulose noyées dans une matrice d'hemicellulose et de lignine.

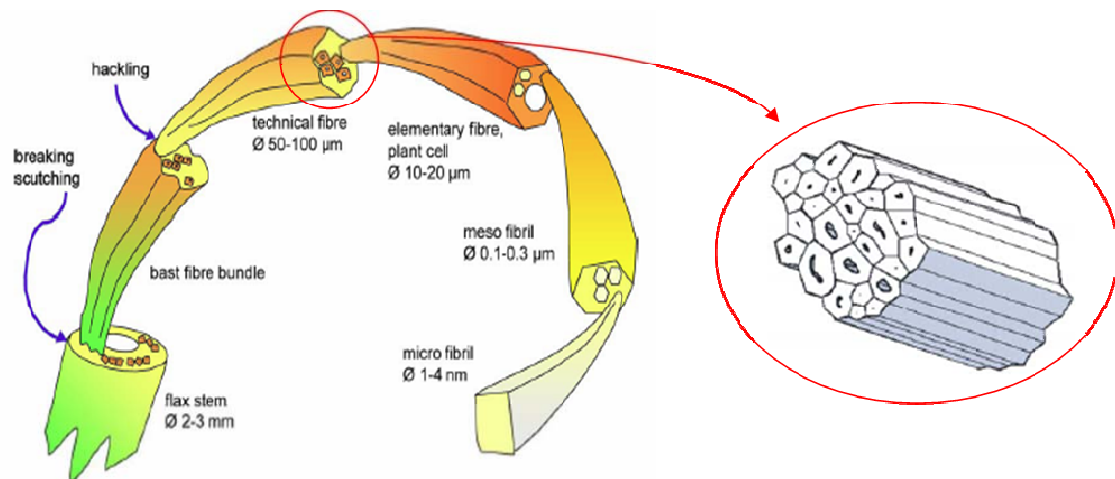


Figure 2 : Représentation schématique d'une fibre de lin, depuis la tige jusqu'à la microfibrille (Bos et al., 2006)

I.2. Structure et composition d'une fibre

Les propriétés mécaniques peuvent également varier selon la composition chimique ou la microstructure de la fibre unitaire (Tableau 2). Les taux de cellulose, d'hemicellulose et de lignine, les trois constituants majeurs, ainsi que les cires et composants minéraux varient selon l'espèce de fibres.

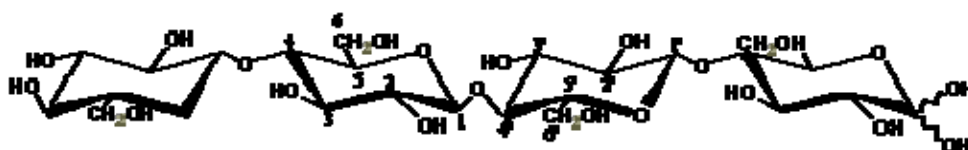
Tableau 2: Composition chimique et paramètres structuraux de plusieurs fibres naturelles (Mohanty et al., 2000)

Type of fibre	Cellulose wt.-%	Lignin wt.-%	Hemicellulose wt.-%	Pectin wt.-%	Wax wt.-%	Micro-fibrillar/spiral angle (Deg.)	Moisture content wt.-%
Bast							
Jute	61–71.5	12–13	13.6–20.4	0.2	0.5	8.0	12.6
Flax	71	2.2	18.6–20.6	2.3	1.7	10.0	10.0
Hemp	70.2–74.4	3.7–5.7	17.9–22.4	0.9	0.8	6.2	10.8
Ramie	68.6–76.2	0.6–0.7	13.1–16.7	1.9	0.3	7.5	8.0
Kenaf	31–39	15–19	21.5	–	–	–	–
Leaf							
Sisal	67–78	8.0–11.0	10.0–14.2	10.0	2.0	20.0	11.0
PALF	70–82	5–12	–	–	–	14.0	11.8
Henequen	77.6	13.1	4–8	–	–	–	–
Seed							
Cotton	82.7	–	5.7	–	0.6	–	–
Fruit							
Coir	36–43	41–45	0.15–0.25	3–4	–	41–45	8.0

De par leurs propriétés intrinsèques et leurs structures, ces polymères naturels influent sur différentes propriétés de la fibre (Baiardo et al., 2004; Baley, 2004a; Bledzki et al., 1999; Dean et al., 2004; John et al., 2008; Madsen et al., 2007b; Mohanty et al., 2000; Reguant et al., 1999).

Cellulose

La cellulose est le constituant majoritaire dans les fibres naturelles et dans le bois. Il est le polymère naturel le plus abondant sur Terre et représente la moitié de la biomasse (Mohanty et al., 2000). La cellulose est un polymère linéaire constitué de monomères de D-glucose liés entre eux par des liaisons β -(1-4) (Figure 3). Le degré de polymérisation (DP) varie de 2500 à 14000 pour respectivement la cellulose native et la cellulose extraite. Il contient de nombreux groupement hydroxyles conduisant à la formation de liaisons hydrogène fortes et d'une structure très cristalline. Cela confère à la fibre de cellulose pure d'excellentes propriétés mécaniques et notamment un module d'Young très élevé variant de 100 GPa à 250 GPa selon les auteurs (Fink et al., 1994; Jeronimidis, 1980). C'est principalement la cellulose qui confère à la fibre végétale ses bonnes propriétés mécaniques.

**Figure 3 : Structure schématique de la chaîne de cellulose (Finch, 1985)**

Hemicelluloses

Les hemicelluloses sont des copolymères de différents oses (ex : glucose, xylose, mannose, galactose) et font donc partie de la famille des polysaccharides (Figure 4). Ce polymère possède une structure très branchée, lui conférant une structure amorphe. De par les nombreux groupements hydroxyles qui le composent, ce polymère révèle un caractère très hydrophile et est le principal site d'absorption des molécules d'eau de la fibre. Il est généralement admis que ce polymère possède des propriétés mécaniques faibles et est particulièrement sensible aux dégradations thermiques et biologiques (Mohanty et al., 2000).

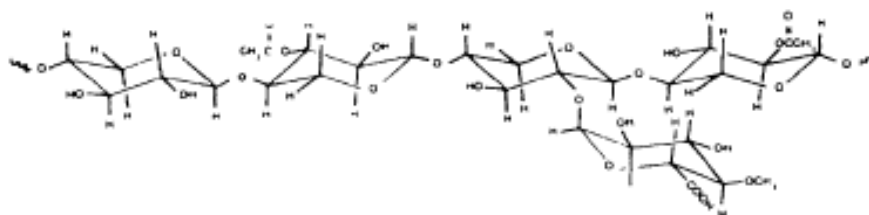


Figure 4 : Structure schématique de la chaîne d'hemicellulose (Finch, 1985)

Lignine

La structure exacte de la lignine est complexe et n'est pas parfaitement établie car il est impossible de l'extraire sous sa forme native. La chimie de la lignine se révèle particulièrement compliquée : les trois monomères principaux, l'alcool coumarylique (appelé unité H pour hydroxyphényle), l'alcool coniférylique (appelé unité G pour guaïcyle) et l'alcool sinapylique (appelé unité S pour syringyle), s'assemblent de façons variées et complexes via différents types de liaisons covalentes pour former un réseau tridimensionnel tel que reporté dans la Figure 5. Sous l'effet de différents facteurs (ex : température, pH) la structure peut-être fortement modifiée. Selon les auteurs, la lignine est considérée comme un polymère réticulé (Sakakibara, 1980) ou plutôt linéaire mais extrêmement branché (Kritschewsky, 1985). De manière générale, les scientifiques s'accordent sur la structure aliphatique et aromatique composée de groupements hydroxyles conférant un caractère amorphe et semi-apolaire au polymère. Elle joue le rôle de barrière à l'eau et est particulièrement sensible à la dégradation par rayonnements UV.

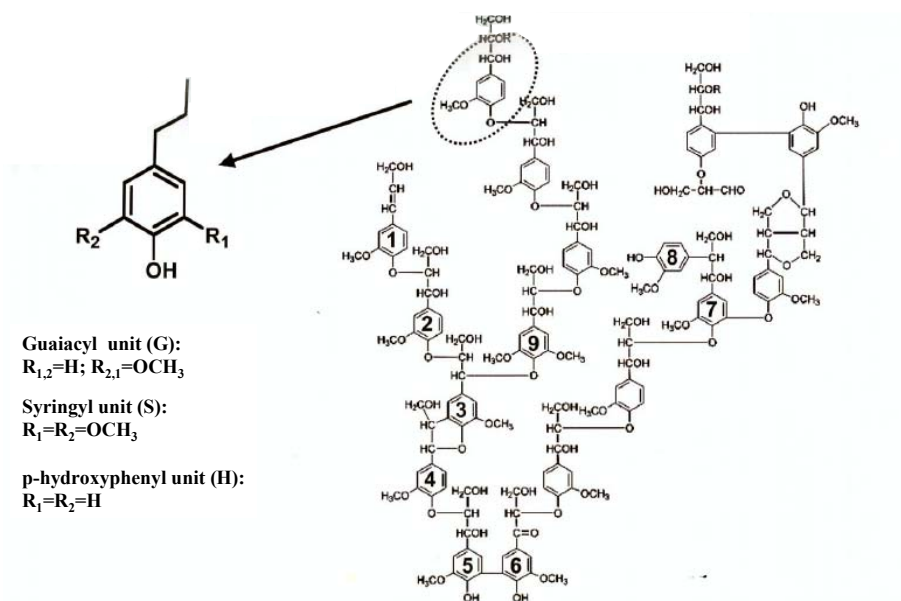


Figure 5 : Structure schématique de la lignine, des ses monomères (unités G, S et H) et des principales liaisons : (1,2): β -O-4; (3,4): β -5; (5,6): 5-5; (7,8): β -1 (Bouloc et al., 2006)

Autres composants

Les pectines constituent le principal composant de l'interface entre fibres élémentaires. Afin d'obtenir une meilleur séparation des fibres et donc un défilage amélioré, l'hydrolyse de ce polysaccharide peut être mené via une opération de rouissage. Les cires sont des composés facilement extractibles composées de divers alcools non solubles dans l'eau. Elles influent sur les propriétés de surface de la fibre et donc potentiellement sur le mouillage et les propriétés d'adhésion (Haig Zeronian et al., 1990).

Structure détaillée

La fibre technique est composée de faisceaux de fibres élémentaires dont la structure complexe est assimilable à celle de matériaux composites renforcés par des fibrilles de cellulose noyées dans une matrice amorphe composée d'hemicellulose et de lignine. La fibre élémentaire, ou cellulose, est composée de deux parois et d'un lumen (cavité au milieu de la cellule). La paroi primaire est la plus fine tandis que la paroi secondaire, plus épaisse, conditionne le comportement global de la fibre. Cette paroi est elle-même constituée de trois couches S1, S2 et S3 d'épaisseur variable. La Figure 6 illustre cette structure complexe dont chacune des couches peut être assimilée à un empilement de plis composites dont l'orientation des microfibrilles de cellulose varie. Disposées en hélice, elles sont caractérisées par l'angle microfibrillaire.

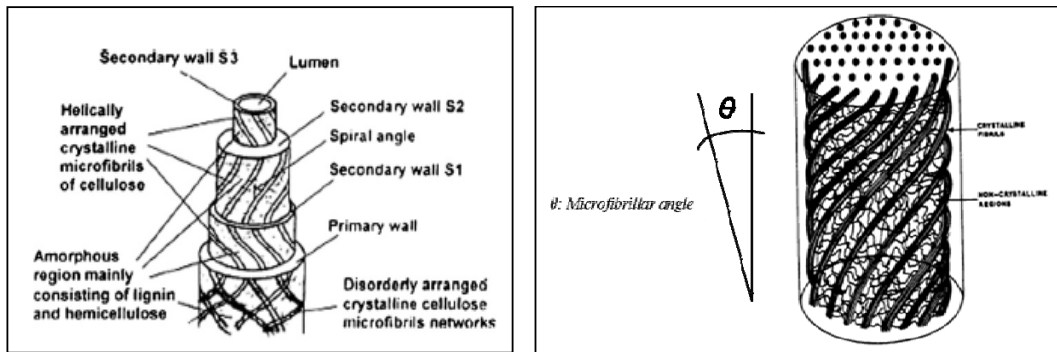


Figure 6 : Microstructure d'une fibre naturelle (Hearle et al., 1979; Jayaraman)

I.3. Relations structure / propriétés

Le taux de cellulose et l'angle microfibrillaire sont généralement considérés comme les deux paramètres majeurs gouvernant les propriétés mécaniques de la fibre naturelle. Ils varient selon les espèces, les variétés ou les conditions de culture et leur variabilité naturelle (Mohanty et al., 2000). De plus, de par son caractère très hydrophile la fibre est sensible à l'humidité. En fonction de la teneur en eau, la transition vitreuse des polymères constitutifs varie (Salmén, 1982), l'eau jouant alors le rôle de plastifiant, notamment dans les phases d'hémicellulose et de lignine, contribuant ainsi à la variation des propriétés mécaniques de chacun des polymères (Salmen, 2001) et de la fibre (Baley et al., 2005; Madsen et al., 2007b).

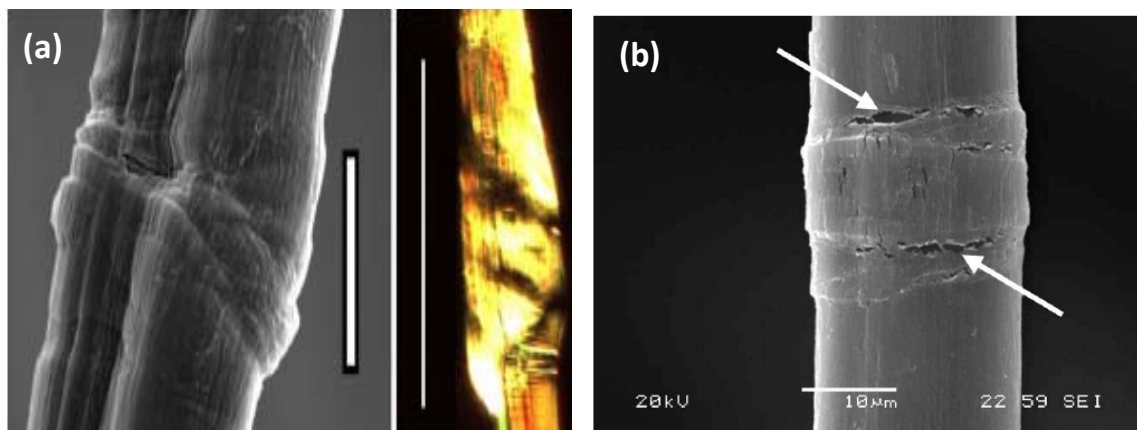


Figure 7: (a) Défauts structuraux observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie optique polarisée (MOP) montrant les dommages sur la fibre – les barres d'échelle représentent 10 µm (MEB) et 100 µm (MOP) (Thygesen et al., 2006); (b) Initiation de la rupture d'une fibre de chanvre dans la zone des genoux durant un test de traction réalisé sous observation par MEB (Baley, 2004b)

La fibre est également constituée de défauts macroscopiques transversaux issus de la croissance, des procédés de défibrage ou des efforts subis par la fibre. Ces défauts appelés « genoux » (ou *kink band*) sont facilement observables par microscopie électronique à balayage (MEB) ou microscopie optique polarisée (MOP) tels que reportés dans la Figure 7. Ces défauts altèrent évidemment les propriétés de résistance et d'allongement à la rupture de la fibre (Baley, 2004b; Bos et al., 2002). En conséquence, la réduction de la longueur de la fibre conduit à la réduction du nombre de défauts et ainsi à des propriétés mécaniques améliorées (Andersons et al., 2005). La réduction du diamètre entraîne également une baisse du nombre de défauts, via la diminution de l'influence de l'interface pectique de faibles propriétés mécaniques, conduisant ainsi à des performances mécaniques améliorées (Köhler et al., 2002).

De nombreuses fibres naturelles possèdent des propriétés mécaniques spécifiques (lin, chanvre, ramie), proches de celles des fibres de verres. Ces propriétés sont dépendantes de la structure et la composition de la fibre, variables selon l'espèce et la variété principalement. D'un point de vue industriel, certaines fibres végétales sont particulièrement intéressantes. Les conditions de culture requises rendent possible la production du chanvre sous divers climats et donc dans de multiples régions géographiques, permettant ainsi d'envisager un développement mondial. De plus, le chanvre est une plante qui nécessite une faible consommation d'eau et d'engrais, paramètres influant sur l'empreinte environnementale du produit final. Au-delà des propriétés mécaniques intéressantes, l'utilisation de ces fibres dans le renforcement de polymère soulève des questions scientifiques concernant notamment l'impact de la composition de surface sur les propriétés d'adhésion, de la morphologie (géométrie et défauts), de la variabilité naturelle ou encore du caractère hydrophile du renfort sur les propriétés du matériau composite.

II. Matériaux composites renforcés par des fibres naturelles

II.1. Effet de l'interface fibre / matrice

Lorsque deux polymères sont en contact, des interactions chimiques se créent. En fonction de leur structure, ces matériaux peuvent avoir des aptitudes à établir des interactions de différentes intensités. A partir de ces éléments, il est possible de calculer

pour chaque polymère une énergie de cohésion décomposable en trois composantes énergétiques (Hansen, 1967):

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h$$

Où E_{coh} est l'énergie cohésive, E_d est la contribution des forces de dispersion de London qui représentent les interactions entre dipôles induits, E_p est la contribution des forces de Keesom, qui représentent les interactions entre dipôles permanents (interactions entre groupes polaires) et E_h est la contribution des forces dues aux liaisons hydrogènes.

D'où, l'équation correspondante pour le paramètre de solubilité avec trois contributions partielles :

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

Les paramètres de solubilité partiels d'un composé peuvent être déduits de manière théorique à partir de la structure chimique, à l'aide de théories de contribution de groupes :

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_a} \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_a} \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V_a}$$

Où F_{di} et F_{pi} sont des constantes d'attraction molaire, caractéristiques des différents groupes entrant dans la constitution chimique d'un composé. E_{hi} correspond à l'énergie des liaisons hydrogène par groupe structural. Le paramètre de solubilité peut être calculé selon différentes méthodes (Small, 1953) :

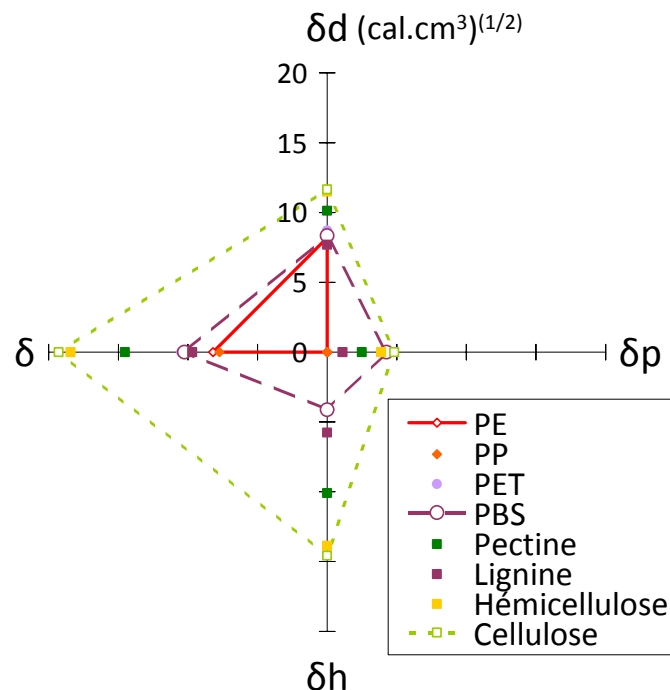


Figure 8 : Paramètres de solubilité δ , δ_d , δ_p , δ_h de différents polymères synthétiques et naturels (constituants d'une fibre végétale) calculé à partir de la méthode de Van Krevelen (Van Krevelen, 1975)

La Figure 8 montre le paramètre de solubilité global et les paramètres de solubilité partiels calculés à partir de la méthode de Van Krevelen (Van Krevelen, 1975). A partir de cette figure, il est aisé de distinguer trois catégories de polymères. Les polyoléfines (PE et PP) ont des composantes polaires (δ_p) et hydrogène (δ_h) nulles leur conférant les paramètres de solubilité les plus faibles, révélateurs de leur comportement apolaire. A l'opposé, les polysaccharides constitutifs de la fibre naturelle (cellulose, hemicellulose et pectine) présentent des paramètres de solubilité très différents, révélateurs de leur caractère hydrophile et polaire. Les polyesters (PET et PBS) présentent des forces de dispersion faibles (proches des polyoléfines) mais également des composantes polaires et hydrogène non négligeables. La composante hydrogène reste toutefois très éloignée des valeurs de celles de la cellulose et de l'hemicellulose. Dans pratiquement chacun des cas, la lignine présente des valeurs intermédiaires entre la cellulose, l'hemicellulose et les polyesters (PBS et PET). Le PBS et la lignine montrent un paramètre de solubilité intermédiaire entre les polyoléfines, très apolaires, et les polysaccharides de la fibre, au caractère très polaire. Au vu de cette échelle des interactions, le modèle suppose donc de très faibles interactions pour l'association de polyoléfines et de fibres naturelles, généralement confirmé dans la littérature (Bessadok et al., 2007). En revanche, de par ses composantes polaires et hydrogène, ainsi que son paramètre de solubilité proche de la lignine, il apparaît probable que davantage d'interactions chimiques se créent entre le poly(butylène succinate), dont le comportement est qualifiable de « semi-polaire », et une fibre végétale. Si ces calculs ne prennent en compte que les unités de répétition, il est également possible que les bouts de chaîne alcools et acide carboxylique des polyesters puissent interagir voire réagir avec les nombreux groupements hydroxyles des polysaccharides.

Afin d'améliorer la compatibilité entre les fibres et la matrice, de nombreuses études reportent le traitement de la fibre et la modification structurale du polymère. Certains traitements chimiques visent à améliorer l'état et la nature de la surface de la fibre par extraction des composés défavorables ; une surface plus compatible, plus cohésive ou moins rugueuse tel que reporté dans la Figure 9, facilite ainsi l'adhésion avec la matrice. Les traitements alcalins sont souvent reportés, permettant l'extraction des pectines, des hémicelluloses ou de la lignine. Ceux-ci conduisent à une amélioration du défilage, de l'état de surface et une meilleure accessibilité aux groupements hydroxyle de la cellulose (Park et al., 2006). Selon la nature des molécules, il est alors possible de fonctionnaliser plus facilement la fibre afin de modifier sa chimie de surface. La modification de la cellulose avec de l'acide stéarique ou de l'acide acétique (Alvarez et al., 2006) réduit le caractère hydrophile de la fibre améliorant ainsi sa mouillabilité par des polymères hydrophobes. L'utilisation de dérivés benzéniques peut également conduire à la formation de liaisons π - π avec des polymères contenant des noyaux aromatiques tels que le polystyrène (Maldas et

al., 1989). Des agents de couplage peuvent également être greffés afin de former des interactions spécifiques avec le polymère. La fonctionnalisation peut être faite à partir de silanes (Tserki et al., 2005; Tserki et al., 2006), d'anhydride maléique (Liu et al., 2009), d'amines, d'époxydes (Xu et al., 2008), d'isocyanates (Földes et al., 2000), thiodiphenols (Wong et al., 2004) ou encore de lignine modifiée (He et al., 2000; Rozman et al., 2001). Les groupements réactifs de la fibre peuvent ensuite réagir avec ceux du polymère afin de former des liaisons covalentes. Cela renforce les interactions entre la fibre et la matrice conduisant ainsi à une meilleure qualité d'interface et donc un meilleur transfert de charge.

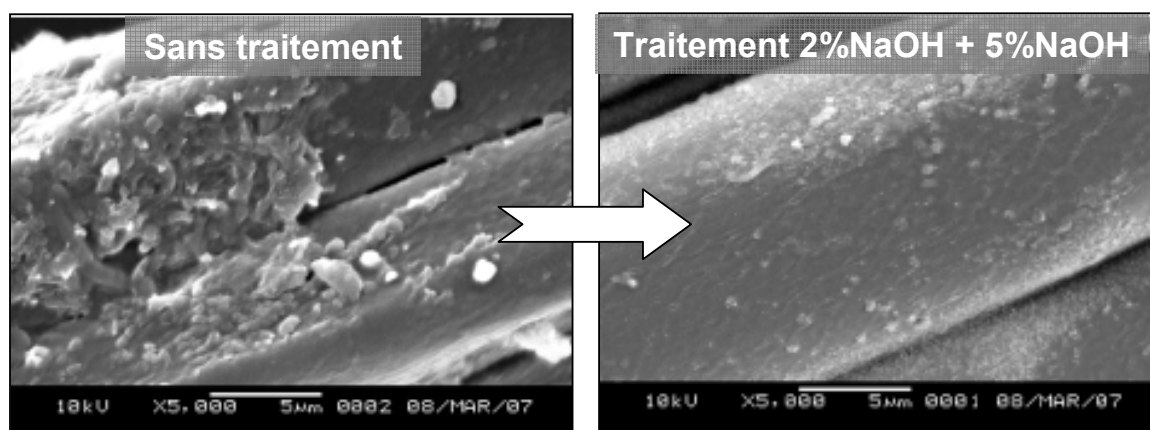


Figure 9 : Visualisation de la surface de fibres de jute sans traitement et avec traitement alcalin par imagerie MEB (Liu et al., 2009)

La modification des polymères par greffage de fonctions réactives est également souvent reportée. Mené via des réactions radicalaires, le greffage d'anhydride maléique sur les polyoléfinés est largement décrit dans la littérature (Arbelaiz et al., 2005; Bledzki et al., 1999; Vignon et al., 1996). L'introduction de fonctions acide carboxylique peut toutefois être problématique pour des polymères non inertes, pouvant conduire par exemple à la catalyse de l'hydrolyse de fonctions ester et ainsi réduire la masse molaire du polyester, diminuant alors les propriétés mécaniques du matériau (de Jong et al., 2001; Gallucci, 1995; Jung et al., 2006; Lindström et al., 2004; Vasanthan et al., 2009; Wiggins et al., 2006). L'ajout de fonctions isocyanate ou époxyde est ainsi davantage reporté pour ces familles de polymères (Lee et al., 2006; Li et al., 2009b; Martin et al., 2003; Rozman et al., 2001; Wang et al., 2002).

Le traitement de la fibre ou du polymère permet de former des interactions chimiques, issues de liaisons réversibles ou fortes. Cela conduit généralement à l'augmentation de diverses propriétés mécaniques telles que le module d'Young et la contrainte à rupture (Figure 10), la qualité d'adhésion permettant de solliciter davantage le renfort.

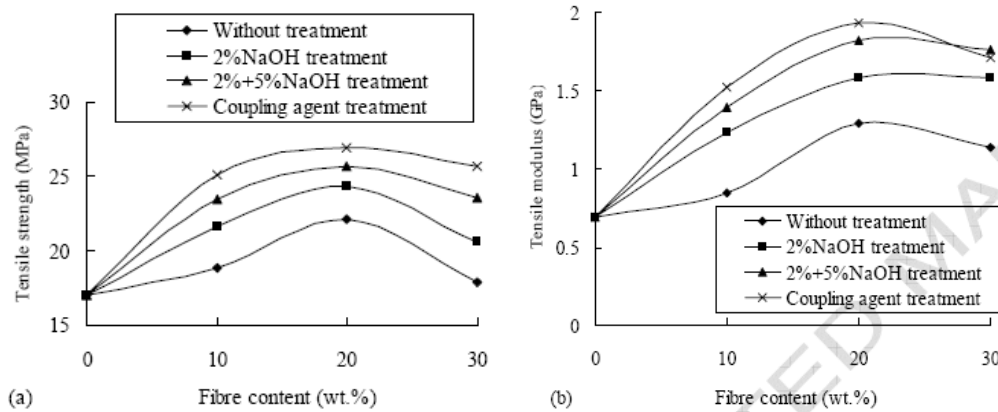


Figure 10 : (a) Contrainte à rupture et (b) module d'Young du PBS renforcé par des fibres de jute en fonction de divers traitements de la fibre (Park et al., 2006)

L'amélioration des propriétés à ruptures telles que l'allongement à rupture et la résistance aux chocs est également reportée. Une faible compatibilité entre la fibre et la matrice conduit à des défauts au niveau des interfaces dans le matériau composite. Ceci engendre d'une part une mauvaise dispersion des fibres impactant alors la résistance aux chocs du matériau. D'autre part, cela conduit à un mauvais mouillage et donc à la formation de microporosités, véritables sites de propagation de fissures lors d'essais à rupture d'un matériau composite. Finalement, dans le cas d'interactions « physiques » (ex : mouillage) et chimiques faibles, les défauts et le faible transfert de charge conduisent à réduire les propriétés de déformation du matériau. La qualité de l'interface influence également des propriétés à long terme. Le Duigou et al. reportent l'influence de l'infiltration de l'eau à l'interface entre le PLA et la fibre de lin, impactant alors les propriétés après vieillissement dans de l'eau de mer (Le Duigou et al., 2009b). D'autres propriétés, telles que l'amélioration du fluage (Varghese et al., 1994) et de la tenue à la fatigue (Gassan et al., 1997), ont également été reportées.

L'amélioration de l'interface fibre / matrice permet donc d'améliorer de nombreuses propriétés du matériau. Parmi celles-ci les propriétés à rupture sont particulièrement influencées. La rupture d'un matériau composite est généralement attribuée aux mécanismes suivants :

- Rupture de la matrice
- Rupture de l'interface fibre/matrice
- Rupture des interfaces entre couches ou plis composites (délaminage)
- Rupture des fibres

Afin de solliciter au maximum les fibres, le transfert de charge doit être suffisamment élevé pour conduire à la rupture des fibres. Si le transfert de charge est trop faible, la rupture

de l'interface est le mécanisme de rupture dominant, ce qui signifie que la contribution de la fibre, et donc les propriétés mécaniques du composite, ne sont pas maximum. Dans le cas de fibres non traitées (Figure 11 (a)), on observe le déchaussement de la fibre liée à la rupture de l'interface (Figure 11 (c)). En revanche, le traitement de la fibre permet l'obtention d'une surface plus propre et donc plus apte à une bonne adhésion fibre / matrice (Figure 11 (b)). De plus, l'ajout d'un agent de couplage (dans ce cas le γ -Imethacryloxypropyltrimethoxysilane) permet la formation de liaisons covalentes entre le polymère et le renfort. La contrainte interfaciale est alors suffisamment élevée pour conduire à la rupture des fibres avant celle de l'interface (Figure 11 (d)). Dans ce cas, la fibre est donc sollicitée au maximum conduisant à l'obtention de meilleures propriétés mécaniques.

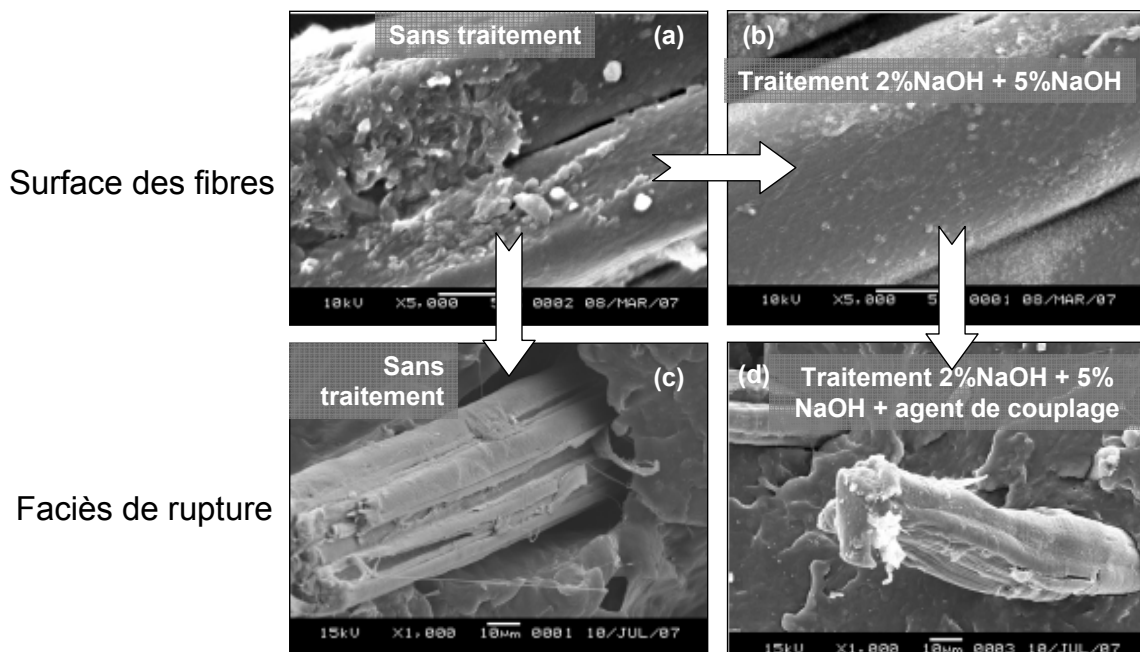


Figure 11 : Images MEB montrant l'évolution de la surface de fibres de jute avec et sans traitement et les conséquences sur le faciès de rupture du composite (Liu et al., 2009)

Tests micromécaniques : test de la microgoutte et test du déchaussement

Pour caractériser l'interface fibre / matrice et quantifier la contrainte interfaciale, différentes méthodes ont été développées. Deux des méthodes les plus populaires résultent d'une approche micromécanique, le test de la microgoutte (ou μ goutte ou *microbond test*) et le test du déchaussement (ou *fibre pull-out test*). Le test de la microgoutte consiste à déchausser une microgoutte de résine préalablement déposée sur une fibre unitaire (Nairn et al., 2001). Cet essai présente l'avantage de permettre le contrôle de la longueur de goutte enchâssée et d'étudier le mouillage (angle de contact). Dans le test de déchaussement, une des extrémités de la fibre est noyée dans une grande quantité de matrice. Par un effort de traction, la fibre est ensuite déchaussée de la matrice. Ces deux méthodes, représentées sur

la Figure 12 (a), sont basées sur des principes similaires et font appel à différentes équations de micromécanique dont le modèle le plus couramment utilisé est celui de la contrainte apparente de cisaillement τ_{app} . Ce modèle est basé sur l'hypothèse d'une répartition uniforme des contraintes interfaciales selon l'équation :

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{2.\pi.r_f.l_e}$$

Où F_{max} est la force maximale enregistrée durant l'essai de traction (Figure 12 (b)), r_f est le rayon de la fibre et l_e est la longueur de la fibre noyée dans la matrice (ex : goutte). Ce terme ainsi mesuré correspond physiquement à la moyenne de la contrainte interfaciale au moment de la rupture. Ces deux méthodes présentent ainsi l'avantage de mesurer directement cette valeur et se révèlent plutôt fiables. En revanche, ne caractérisant qu'une seule fibre par essai, il est difficile de prendre en compte le caractère variable des fibres naturelles. Un grand nombre de mesure de déchaussement doivent être menés, et les écarts-types restent toutefois généralement assez élevés (10% à 20%) ; en outre seules des fibres longues peuvent être techniquement caractérisées, ce qui ne rend pas possible l'évaluation de la fraction de fines issue d'une population généralement polydisperse. Enfin, les conditions de dépôt de la matrice sur la fibre doivent être adaptées à la mesure et il est donc difficile de prendre en compte des paramètres plus macroscopiques tels que les conditions d'injection ou de dispersion des fibres.

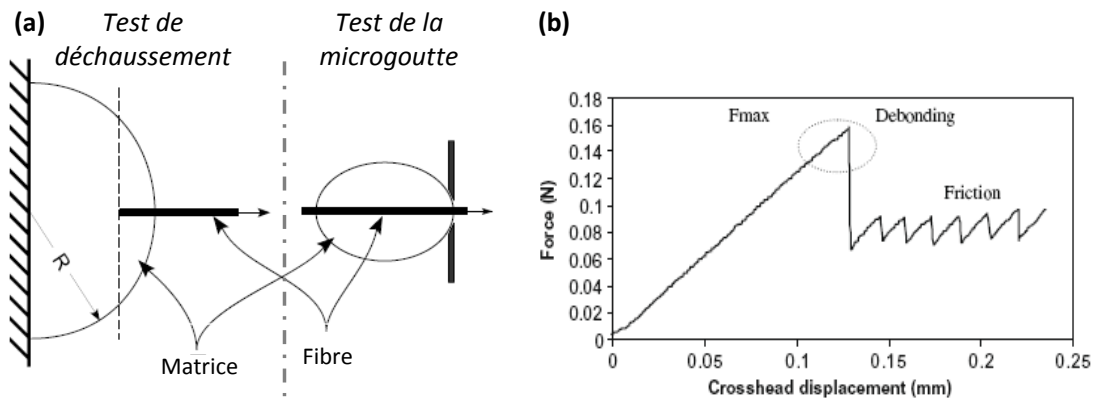


Figure 12 : (a) Schéma représentatif du test de déchaussement (*fibre pull-out*) et du test de la microgoutte (*microbond test*) (Nairn et al., 2001); (b) courbe force-déplacement typique d'un essai de déchaussement (Le Duigou et al., 2009a)

Test de fragmentation de fibre

Le test de fragmentation de fibre (ou *single fibre fragmentation test* (SFFT)) est devenu une méthode répandue pour la caractérisation de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Ce test macroscopique permet de réaliser les mesures dans des conditions réelles

de mise en œuvre. De plus, cette méthode proposée par Kelly et Tyson (Kelly et al., 1965) permet d'étudier la distribution des contraintes à rupture des fibres et de la résistance à la rupture de l'interface fibre/matrice. Le principe est de mouiller complètement une fibre longue dans une grande quantité de matrice. Une force est ensuite appliquée à cette éprouvette dans la direction de la fibre. La contrainte appliquée est transmise à la fibre jusqu'à obtention de multiples ruptures lorsque la contrainte appliquée est supérieure à la contrainte à rupture de la fibre (Figure 13). La fibre continue à se briser jusqu'à obtenir des fibres trop petites qui ne peuvent plus se casser car la transmission des efforts par l'interface est devenu alors trop faible : c'est le point de saturation. L'analyse est ensuite statistique : les fibres dont la longueur est supérieure à la longueur critique L_C se cassent en deux morceaux tandis que les fibres trop petites sont déchaussées. Cela conduit à une distribution de longueurs des fragments et ainsi à la détermination de la longueur critique L_C . A partir de cette valeur, la contrainte interfaciale est déterminée à partir de l'équation de Kelly-Tyson (Kelly et al., 1966) :

$$\tau = \frac{\sigma_f \cdot d}{2L_C}$$

Les conditions de préparation de l'échantillon peuvent être proches des conditions réelles de mise en œuvre, notamment pour les procédés de thermocompression ou ceux utilisés pour les polymères thermodurs (ex : préimprégnés, procédé RTM). Il est cependant toujours difficile d'obtenir une simulation des conditions d'injection et de leurs conséquences sur l'interface.

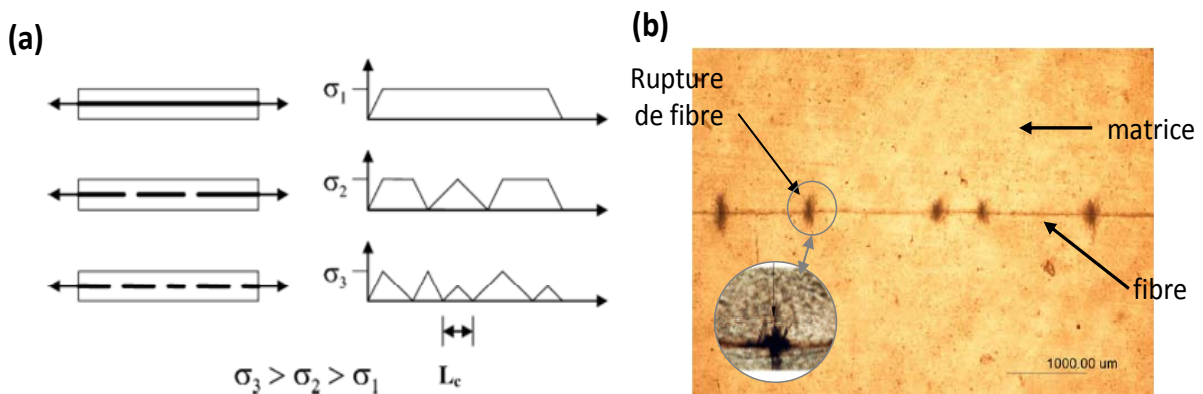


Figure 13 : (a) Représentation schématique du test de fragmentation de fibre ; (b) fibre de chanvre fragmentée dans une matrice polypropylène (Beckermann et al., 2009)

De manière générale, ces trois méthodes sont intéressantes, permettant de déterminer la contrainte interfaciale τ soit directement (pour les tests micromécaniques) ou indirectement (pour le test SFFT). Toutefois, ces approches sont très dépendantes des

conditions opératoires dans lesquelles ont été préparés les échantillons (Nairn et al., 1995). De plus, l'utilisation de fibres isolées rend difficile une approche plus macroscopique qui prendrait en compte la variabilité statistique naturelle des fibres végétales ainsi que les conditions de procédé tel que le moulage par injection.

Modèle de Bowyer et Bader

Le modèle de Bowyer et Bader peut également être utilisé pour déterminer la contrainte interfaciale (Bowyer et al., 1972). Il est basé sur l'exploitation des courbes contrainte-allongement et de la distribution des longueurs de fibre. Ce modèle a l'avantage d'utiliser des données résultant d'analyses standards pour les matériaux composites. Le modèle de Bowyer et Bader propose qu'à chaque déformation ε du composite, il existe une longueur de fibre critique L_ε telle que :

$$L_\varepsilon = E_f \cdot \varepsilon_c \cdot d / 2\tau \quad \text{Eq. 1}$$

Où E_f est le module d'Young de la fibre, D est le diamètre et τ est la contrainte interfaciale. Les fibres inférieures à L_ε subissent une contrainte égale à $E_f \cdot \varepsilon_c \cdot L / 2L_\varepsilon$ et les fibres supérieures à L_ε subissent une contrainte égale à $E_f \cdot \varepsilon_c (1 - L_\varepsilon / 2L)$. La contrainte du composite peut ensuite être déterminée par la somme des contributions des fibres sous-critiques et super-critiques sur la contrainte telle que :

$$\sigma_c = K1(X + Y) + Z \quad \text{Eq. 2}$$

Où X est la contribution des fibres sous-critiques, Y la contribution des fibres supercritiques, Z la contribution de la matrice et K_1 un coefficient d'orientation des fibres. Ces termes sont calculés à partir de :

$$X = \sum_i^{L_i < L_c} \frac{\tau \cdot L_i \cdot V_i}{D} \quad \text{Eq. 3}$$

$$Y = \sum_j^{L_j > L_c} E_f \cdot \varepsilon_c \cdot V_j \left(1 - \frac{E_f \cdot \varepsilon_c \cdot D}{4 \cdot \tau \cdot L_j}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

$$Z = E_m \cdot \varepsilon_c (1 - V_f) \quad \text{Eq. 5}$$

Où V est la fraction volumique de fibres de longueur L , dont les indices i et j correspondent respectivement aux longueurs sous-critiques et super-critiques. E_m est le module d'Young de la matrice et V_f est la fraction volumique de fibre totale.

A partir d'une courbe de traction, deux relevés du couple contrainte-allongement sont effectués (contraintes σ_1 , σ_2 et allongements ε_1 et ε_2) tel que reporté sur la Figure 14. La contribution de la matrice (Z) est ensuite déterminée par la loi Hooke $\sigma = \varepsilon \cdot E$ via la

détermination de son module d'Young. Elle est ensuite utilisée pour calculer le ratio R de la contribution des fibres aux allongements ε_1 et ε_2 :

$$R = \frac{\sigma_1 - Z_1}{\sigma_2 - Z_2} \quad \text{Eq. 6}$$

Qui, d'après Eq. 2, doit être équivalent à R' :

$$R' = \frac{X_1 - Y_1}{X_2 - Y_2} \quad \text{Eq. 7}$$

La valeur de la contrainte interfaciale τ est initialement déterminée arbitrairement, puis, par itérations successives, elle est changée jusqu'à ce que $R=R'$. La contrainte interfaciale est alors considérée comme correcte (Li et al., 2009a).

Cette approche micromécanique est donc intéressante pour prendre en considération les conditions de mise en œuvre du matériau ainsi que la distribution des longueurs de fibres. Toutefois, la détermination aléatoire des points de la courbe suppose que la sollicitation des fibres est constante durant tout l'essai de traction. De plus, la détermination de la contribution de la matrice doit être impérativement faite dans la zone de déformation élastique du matériau. Il est alors probable que l'interface fibre/matrice soit, à ce faible niveau d'allongement, encore peu sollicitée. C'est notamment par cette caractéristique que se distingue cette méthode, qui, au contraire des précédentes, n'observe pas la rupture de l'interface. Les données peuvent donc être plus éloignées des conditions de déchaussement ou de rupture des fibres.

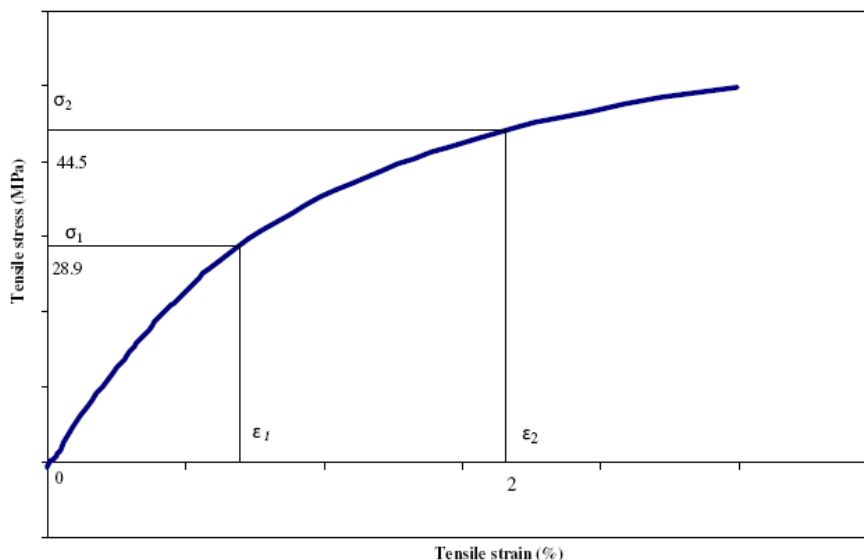


Figure 14 : Courbe contrainte-allongement pour un matériau PP/chanvre : détermination des contraintes σ_1 , σ_2 et des allongements ε_1 et ε_2 selon la méthode de Bowyer et Bader (Li et al., 2009a)

D'après la littérature, la qualité de l'interface fibre / matrice apparaît donc comme un facteur clé régissant les propriétés mécaniques finales du matériau composite. La structure de la matrice ainsi que les différents traitements de la fibre (ex : alcalin) et/ou du polymère (ex : greffage d'anhydride maléique) vont modifier les interactions entre la matrice et le renfort et, ainsi, l'efficacité du transfert de charge. Afin de qualifier la qualité de l'interface, différents essais micromécaniques sont reportés dans la littérature (essais de déchaussement et de la microgoutte). Par ces méthodes, la mesure de la contrainte interfaciale est directe mais il est difficile de prendre en considération la variabilité des fibres ainsi que les conditions de mise en œuvre du matériau. Les approches macroscopiques (test de fragmentation de la fibre et modèle de Bowyer et Bader) sont plus proches des conditions réelles de mise en œuvre. Toutefois, la première méthode n'intègre pas l'étude de la variabilité des fibres tandis que la seconde qualifie l'interface dans un domaine de déformation sélectionné arbitrairement et donc non lié à la rupture de l'interface.

II.2. Effet des morphologies

Dans le cas des composites à matrice polymère, lors d'une sollicitation mécanique la mise en glissement de l'interface se produit pour une valeur limite de la contrainte de cisaillement interfaciale τ qui correspond physiquement à la décohésion fibre/matrice. La distribution des contraintes montre que le transfert fibre / matrice s'effectue principalement par les extrémités de la fibre. Basé sur la morphologie et les propriétés à rupture des fibres ainsi que les interactions fibre / matrice, Kelly et Tyson ont proposé un modèle (Kelly et al., 1966) permettant de prédire les conditions de rupture de l'interface via la notion de la longueur critique (L_c) :

$$L_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau} \Leftrightarrow \left(\frac{L}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad \text{Eq. 8}$$

Où L_c est la longueur critique, d est le diamètre de la fibre, σ_f est la contrainte à rupture de la fibre et τ est la contrainte interfaciale. Puisque dépendante du diamètre, la longueur critique est en fait un ratio L/D critique. Ainsi, pour une fibre donnée, les propriétés mécaniques du composite apparaissent directement dépendantes de la qualité d'interface, comme évoqué dans le paragraphe précédent, et de la morphologie des fibres. Pour un système fibre / matrice donné, lorsque le ratio L/D de la fibre est inférieur au ratio L/D

critique, le mécanisme de rupture préférentiel sera lié à la rupture de l'interface. Lorsque le ratio L/D est supérieur au ratio L/D critique, c'est la rupture de la fibre qui devient le mécanisme préférentiel. Comme montré dans le paragraphe précédent, l'augmentation de la contrainte interfaciale via des modifications chimiques de la fibre ou de la matrice permet d'obtenir un système dans lequel la rupture des fibres est obtenue. De façon similaire, l'augmentation du ratio L/D permet d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau via un transfert de charges plus important.

En fonction de l'augmentation de la longueur des fibres, l'augmentation du module d'Young et de la contrainte à rupture est régulièrement reportée (Andersons et al., 2005; Jayaraman, 2003). Comme illustré sur la Figure 15, l'évolution de la contrainte interfaciale passe généralement par une valeur maximale avant de diminuer, comportement en accord avec le modèle de Kelly-Tyson (Beckermann et al., 2009; Jayaraman, 2003). La quantité de défauts d'une fibre augmente avec la longueur de la fibre. Il apparaît alors une longueur critique au-delà de laquelle la contrainte à rupture du matériau chute. De plus, l'utilisation de trop grandes fibres peut conduire à des problèmes de mouillage causés par des interactions fibres/fibres trop importantes (Beckermann et al., 2009) et ainsi augmenter le nombre de défauts (ex : porosité) qui ont une conséquence directe sur le comportement à rupture du matériau.

L'évolution des propriétés aux chocs est plus complexe car la résilience initiale du polymère, la nature de la fibre et les conditions de mise œuvre sont d'autres paramètres très influents. Sur la Figure 15 est reportée l'augmentation de la résistance aux chocs en fonction de la longueur des fibres de sisal. La résilience semble diminuer dans le cas de l'ajout de fibres courtes ($<1\text{mm}$) tandis qu'elle augmente de 500% lorsque la longueur des fibres est de 30mm. Toutefois, plusieurs études montrent des améliorations significativement plus faibles (Beg et al., 2008).

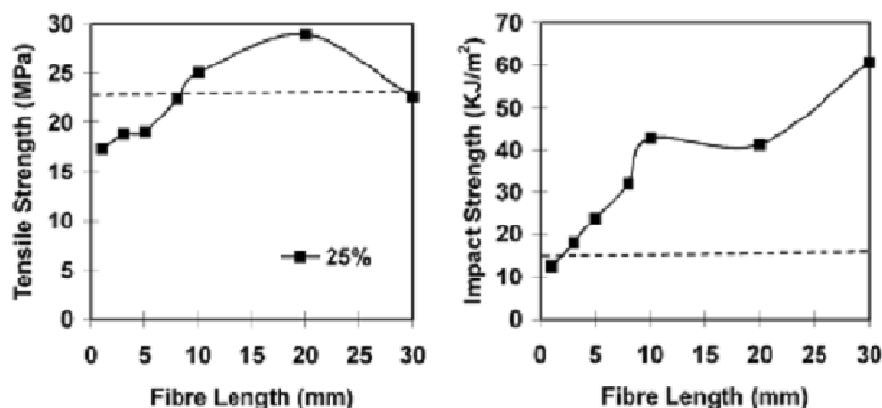


Figure 15 : Contrainte à rupture et résistance à l'impact d'un composite PP/fibres de sisal (25%wt., réalisé par procédé de thermocompression) en fonction de la longueur des fibres. Les pointillées représentent les propriétés du PP vierge (Jayaraman, 2003).

Afin d'améliorer le ratio L/D des fibres naturelles, l'étude du défibrage de la fibre est régulièrement reportée. A partir de différents traitements chimiques ou mécaniques, des fibres unitaires ou des fibrilles de cellulose unitaires peuvent être obtenues. Via l'utilisation de techniques de raffinage de la pâte à papier, Zhong et al. font apparaître des fibrilles à la surface de fibres de jute (Figure 16 (a) et (b)) (Zhong et al., 2010). Le degré de fibrillation est indirectement quantifié par la méthode Schopper–Riegler déterminant un degré d'égouttabilité ($^{\circ}\text{SR}$). Kohler et al. reportent le traitement de fibres de chanvre par une étape d'explosion à la vapeur (ou Steam Explosion – STEX) puis une succession de traitements acido-basiques (Kohler et al., 2006). Les fibres sont alors très bien défibrées et on observe une fibrillation due aux fibres unitaires et aux fibrilles de cellulose partiellement détachées. Dans ces deux études, l'augmentation des propriétés mécaniques constatée (Figure 16 (c)) montre donc que l'évolution de la surface de contact via la fibrillation est influente. Au regard de ces images, la mesure d'une longueur et d'un ratio L/D caractéristiques de la morphologie de la fibre apparaît donc complexe dans le cas d'une fibrillation forte.

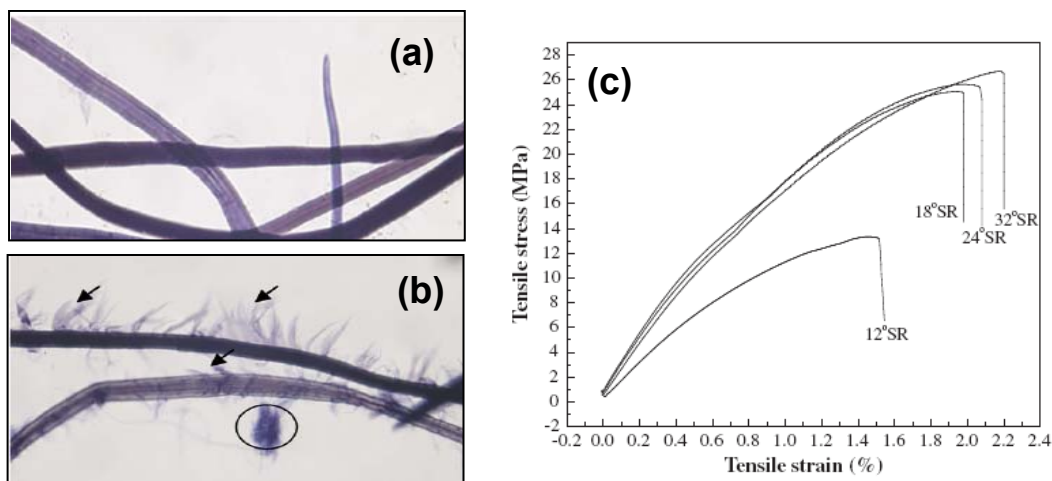


Figure 16 : Caractéristiques morphologiques de (a) fibres de sisal non microfibrillées (12°SR) et (b) microfibrillées (32°SR) (x400); (c) courbe contrainte-allongement de composites avec fibres sisal/aramide (70%wt. avec ratio 80/20) liée par une résine phénolique (30%wt.) (Zhong et al., 2010)

Evidemment, les divers procédés de mise en œuvre de plasturgie ont une influence variable sur la morphologie des fibres. Si le procédé de thermocompression a peu d'impact, les procédés d'extrusion et d'injection modifient la géométrie du renfort. De par leur structure en faisceau, le diamètre des fibres naturelles est amené à évoluer. Les contraintes thermomécaniques subies durant les étapes d'injection ou d'extrusion conduit à la diminution du diamètre améliorant ainsi le défibrage (Le Duigou et al., 2008). Il est probable que la fibrillation évolue également, mais cette caractéristique est peu reportée dans la littérature.

Le stress thermomécanique conduit également à une diminution des longueurs et donc du ratio L/D (Keller, 2003; Mano et al., 2010; Onishi et al., 2009; Quijano-Solis et al., 2009) notamment durant le passage de fibres dans le système vis-fourreau comme reporté dans la Figure 17. La réduction de longueur des fibres est particulièrement importante durant la phase de plastification, c'est-à-dire dans lorsque l'entrefer est faible et que les granules de plastique ne sont pas complètement fondus (Gupta et al., 1989). La viscosité du polymère et le taux de cisaillement sont alors élevés et la forte contrainte qui en résulte endommage les fibres. La friction entre fibres est généralement identifiée comme un facteur de diminution des longueurs. L'augmentation du taux de fibres ou des interactions fibre / matrice (ex : agents de couplage, compatibilité chimique) augmentent ces interactions fibres-fibres et influent donc sur l'évolution de la morphologie (Gullu et al., 2006; Thomason, 2007). Afin de les diminuer, plusieurs études ont montré que l'augmentation de la température, tout particulièrement dans la zone d'alimentation, permet de réduire la contrainte de cisaillement et donc les coupures transversales de fibres (Joseph et al., 1999; Kaliske et al., 1975).

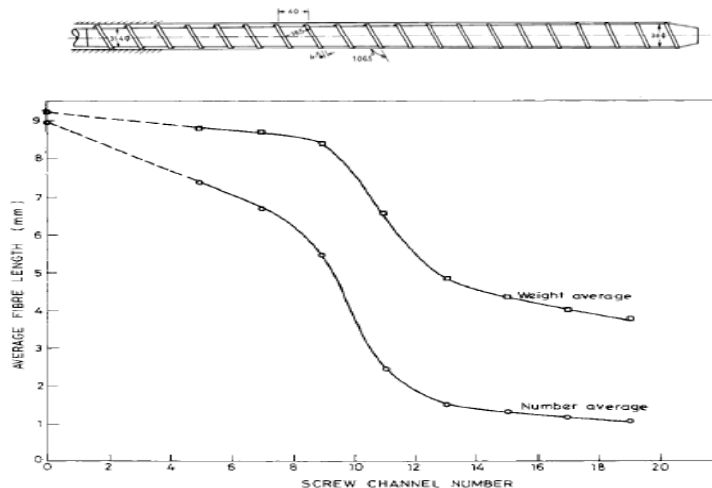


Figure 17 : Longueurs moyennes en nombre et en longueur des fibres de verre dans une matrice polypropylène au cours d'une étape d'extrusion (Gupta et al., 1989).

Les conditions de température et d'humidité font varier la température de transition vitreuse (T_g) des polymères amorphes constitutifs de la fibre (hemicellulose, lignine, pectine). En fonction de ces conditions, les fibres peuvent se retrouver soit dans un état cassant (si $T < T_g$) soit dans un état caoutchoutique (si $T > T_g$) (Salmén, 1982) et ainsi influencer l'évolution des morphologies. Concernant plus précisément le procédé d'injection, de nombreux paramètres peuvent influencer sur la morphologie des fibres. La vitesse de rotation de la vis et donc le taux de cisaillement semblent particulièrement impactants (Joseph et al., 1999; Kaliske et al., 1975; Quijano-Solis et al., 2009). Gérard a également montré que les phases de plastification (ou passage vis) et d'injection (géométrie du seuil d'injection) étaient

influentes sur les fibres de verre (Gérard, 1998). Il n'existe toutefois pas ou peu d'étude complète sur l'impact du procédé d'injection complet, et notamment sur la phase d'injection (épaisseur, géométrie des points d'injection, cisaillement), concernant les fibres naturelles.

Evidemment, l'évolution de la géométrie des fibres modifie les propriétés mécaniques du matériau. Bourmaud et al. reportent la diminution du ratio L/D des fibres naturelles et des fibres de verre et l'évolution des propriétés mécaniques au cours d'étapes d'injection successives (Figure 18 (a)) (Bourmaud et al., 2007). La contrainte à rupture de composites chargés fibres de verre diminue tandis que celle de composites chargés fibres naturelles évolue peu. D'une part, le comportement fragile et abrasif des fibres de verre engendre davantage de coupures transversales. D'autre part, la diminution du diamètre de la fibre naturelle conduit à une diminution du ratio L/D généralement plus faible dans le cas des fibres naturelles. Moran et al. reportent même une amélioration des propriétés mécaniques liée à une meilleure dispersion des fibres (Morán et al., 2007). Plusieurs auteurs montrent ainsi que ces matériaux ont une meilleure stabilité aux process.

Toutefois, les évolutions de propriétés mécaniques ne sont pas dues qu'à la géométrie du renfort. En fonction du nombre de cycles d'injection, et plus généralement des conditions de mise en œuvre, les propriétés de la matrice peuvent également être modifiées. Les polyesters aliphatiques sont des polymères généralement plus sensibles aux conditions de process que les polyoléfines. L'oxydation du squelette et l'hydrolyse des liaisons esters diminuent la masse molaire du polymère (Le Duigou et al., 2008; Pillin et al., 2008; Taubner et al., 2001), conduisant ainsi à la baisse des propriétés du composite comme montré dans la Figure 18 (b).

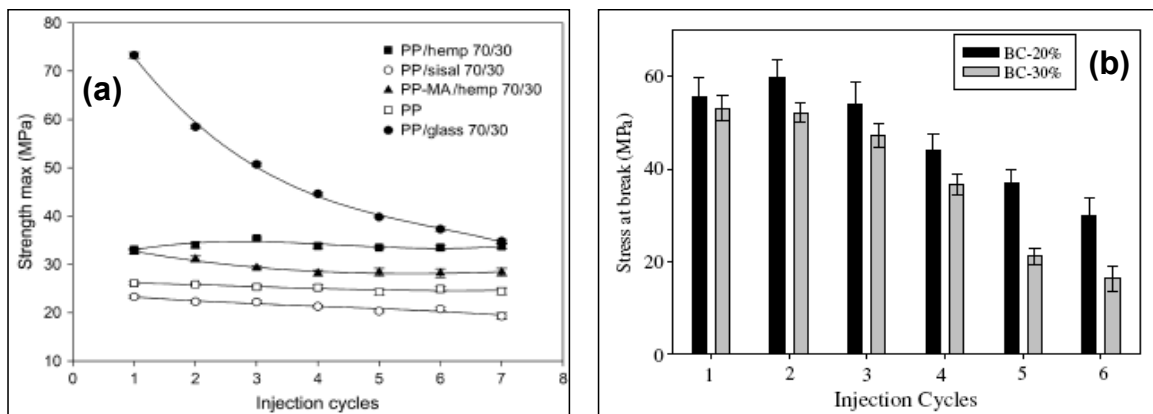


Figure 18 : (a) Evolution de la contrainte à rupture des composites PP/chanvre, PP/Sisal, PP-MA/chanvre et PP/verre (Bourmaud et al., 2007) et (b) du composite PLA/ lin (Le Duigou et al., 2008)

Il apparait clairement que la géométrie du renfort, et tout particulièrement le ratio L/D, influe sur les propriétés mécaniques finales du matériau. De par sa structure en faisceau, la longueur et le diamètre des fibres évoluent durant les étapes de mise en œuvre tels que l'injection et l'extrusion. On observe des coupures transversales, diminuant la longueur, et des coupures longitudinales, réduisant le diamètre et améliorant ainsi le défibrage. Les conditions de procédé (ex : température, vitesse de rotation de vis) modulent ces évolutions. Peu d'études reportent l'analyse de la fibrillation. Ce paramètre semble pourtant avoir une influence significative sur les propriétés mécaniques. Elle peut être issue de traitements chimiques ainsi que du défibrage partiel de la fibre (ex : durant le process) rendant les morphologies complexes et difficiles à quantifier par des techniques standards. L'influence de la fibrillation, quantifiée avec des outils adaptés, serait un axe d'étude intéressant pour mieux comprendre les mécanismes de renforcement du matériau.

III. Propriétés des polyesters aliphatiques

III.1. Matrice PBS

L'acide succinique est identifiée comme l'une des molécules plateformes issues de ressources renouvelables les plus stratégiques (Bechthold et al., 2008; McKinlay et al., 2007). Cette molécule peut être convertie en différents composés largement utilisés aujourd'hui dans l'industrie pour la production de synthons (ex : 1,4-butanediol, 1,4-butanediamine, THF) ou de polymères (ex : PBT, polyuréthanes, PA-46, PBS) tel qu'illustré dans la Figure 19. Dans les procédés actuels, la production d'acide succinique est issue de la fermentation de sucres pouvant provenir du blé, du maïs ou de canne à sucre. A terme, ils devraient être issus de déchets lignocellulosiques et donc de matière première non alimentaire. La voie de synthèse actuelle, issue de pétro-ressources, est généralement basée sur la modification de l'anhydride maléique, molécule onéreuse. La production d'acide succinique via des bioressources, issues de sucres ou plus encore de la lignocellulose, permet donc de réduire son prix en comparaison de la voie pétro-sourcée.

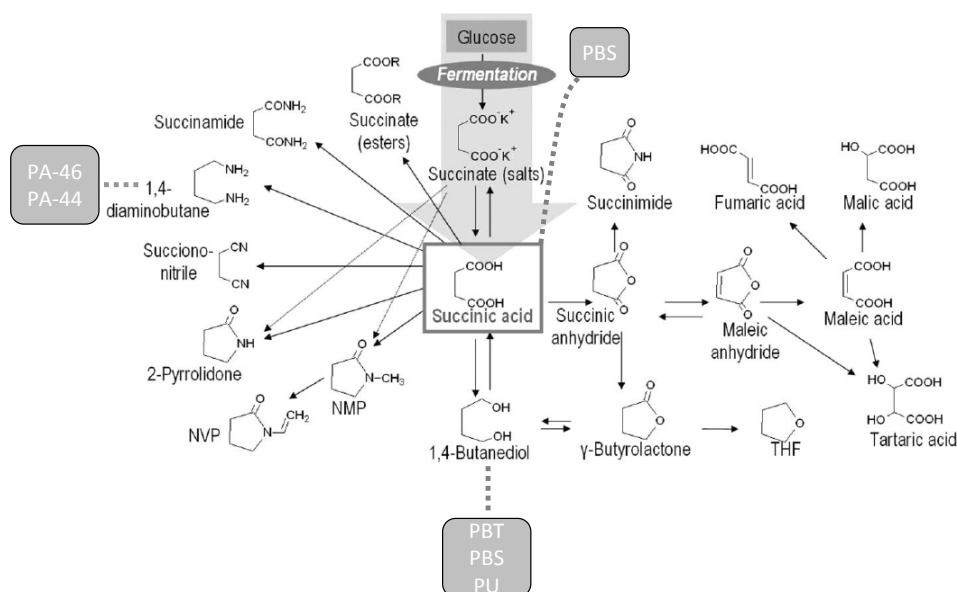


Figure 19 : Dérivés chimiques potentiels issus de l'acide succinique (Delhomme et al., 2007)

La production de 1,4-butanediol (BDO) via l'hydrogénation de l'acide succinique est régulièrement décrite (Zeikus et al., 1999). Ces deux monomères permettent alors la synthèse du poly(butylene succinate) (Figure 20). L'obtention de polymères de haut poids moléculaire par polycondensation est compliquée car la faible réactivité entre diacide et diol diminue en fonction de la conversion par réduction du nombre de sites réactifs. Il existe toutefois plusieurs voies de polycondensation permettant la synthèse d'un PBS de haut poids moléculaire, indispensable à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. L'utilisation d'extenseur de chaîne est très répandue, permettant d'obtenir plus rapidement des chaînes longues via couplage de macromolécules avec des molécules très réactives. L'utilisation de diisocyanates (Fujimaki, 1998), de carbonates (Kawai, 1995), de dianhydrides, dyglycidil, silazanes (Zhao et al., 2004), d'époxydes (Bikiaris et al., 1996) ou d'agents branchements tels que le glycérol (Han et al., 2002) sont régulièrement décrits. La synthèse « directe » à haute température est également décrite et nécessite une bonne maîtrise des réactions de dégradation (hydrolyse et oxydation). Mitsubishi a récemment proposé un protocole de synthèse sans rallongeur de chaînes permettant d'obtenir PBS avec un indice d'acide final très faible (Aoshima, 2004), paramètre très influant vis-à-vis de la stabilité à l'hydrolyse (de Jong et al., 2001; Gallucci, 1995; Jung et al., 2006; Lindström et al., 2004; Vasanthan et al., 2009; Wiggins et al., 2006).

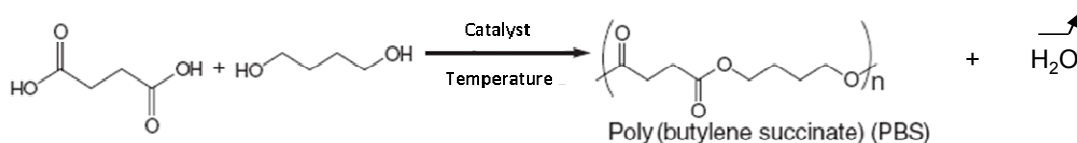


Figure 20: Synthèse du poly(butylene succinate)

Les propriétés thermiques (ex : température de fusion), mécaniques et rhéologiques sont dépendantes de la masse molaire et de l'indice de polydispersité du polymère. L'allongement à la rupture, la contrainte à la rupture et la résistance aux chocs sont autant de propriétés mécaniques importantes et directement liées à la masse moléculaire du polymère (Fujimaki, 1998). L'augmentation de la taille des macromolécules augmente la quantité d'enchevêtrements et ainsi la capacité de déformation du polymère avant rupture. L'augmentation de ces interactions physiques et chimiques conduit à la modification de la rhéologie à l'état fondu. Selon le procédé de mise en œuvre souhaitée, la viscosité doit être faible (injection) ou élevée (ex : extrusion, soufflage) et ainsi la masse molaire doit être ajustée. Parmi les différents articles et brevets reportés (Aoshima, 2004; Fujimaki, 1998; Kawai, 1995), il semblerait que la masse molaire moyenne en nombre (M_n) critique soit d'environ 40,000 g/mol.

III.2. Relation structure-propriétés

Au-delà des caractéristiques « physiques » (ex : masse molaire, cristallinité), c'est la structure chimique qui conditionne les propriétés spécifiques d'un polymère. Van Krevelen a montré que la relation entre la température de transition vitreuse et la température de fusion était dépendante de la symétrie du polymère (Figure 21) (Van Krevelen, 1992). Même si cette relation est semi empirique, elle permet de comprendre et d'évaluer le point de fusion d'un polymère à partir de sa T_g et donc de sa structure à partir de :

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{1}{2} \text{ pour les polymères symétriques}$$

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{2}{3} \text{ pour les polymères asymétriques}$$

L'éthylène et le tétrafluoroéthylène sont des molécules parfaitement symétriques permettant ainsi la synthèse de polymères avec de faibles T_g et de haut point de fusion. Le ratio T_m/T_g est alors élevé. Parmi les polymères asymétriques, le poly(butylène succinate) est l'un des polymères ayant un ratio T_m/T_g le plus haut, suggérant des interactions intramoléculaires spécifiques.

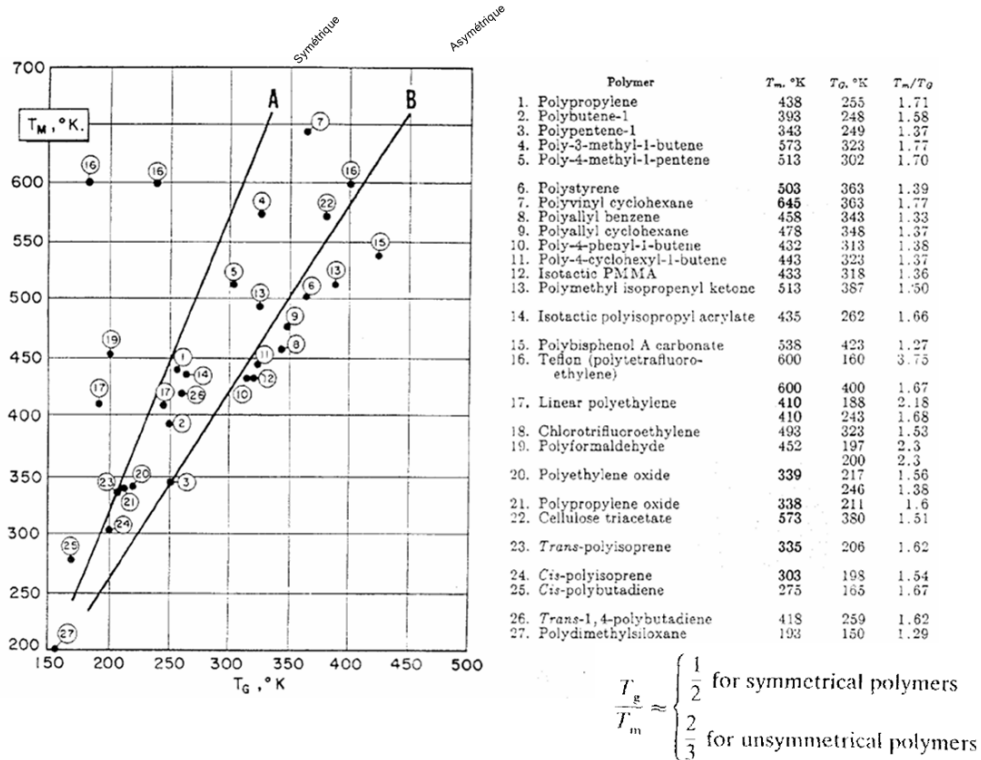


Figure 21 : Relation entre la température de transition vitreuse et le point de fusion en fonction de la symétrie structurale du polymère (Van Krevelen, 1992)

Dans l'automobile, les polyoléfines sont largement utilisées. Dans les applications visées par le projet Biomat, le profil technique du polypropylène (PP) est particulièrement bien adapté. Comme le montre la Figure 22, les propriétés mécaniques sont très dépendantes de la température de transition vitreuse (T_g). Parce que le polypropylène a une T_g d'environ -15°C , il représente un très bon compromis entre la rigidité et la résistance aux chocs. Lorsque la T_g est inférieure à la température d'essai (généralement à l'ambient), le polymère est dans un état caoutchoutique, le matériau est alors davantage capable de se déformer que lorsqu'il est à l'état vitreux. Le profil type du polymère recherché est donc un polymère semi-cristallin ayant une T_g inférieure à 0°C . Parmi les biopolymères actuellement décrits (ex : PLA, PHA, PTT), le poly(butylène succinate) (PBS) se positionne comme l'un des plus proches des polyoléfines et tout particulièrement du PP. Toutefois, de par sa structure le PBS a une T_g plus basse ($\approx -40^\circ\text{C}$) lui conférant un module d'Young et un point de fusion significativement plus bas que le PP. Pour couvrir l'ensemble des contraintes thermomécaniques exigées par les cahiers des charges automobiles, la température de fusion est trop basse et doit donc être améliorée. En effet, pour certaines applications la température peut croître jusqu'à 120°C . La littérature concernant ce point spécifique est traitée dans le paragraphe III.3 de ce chapitre.

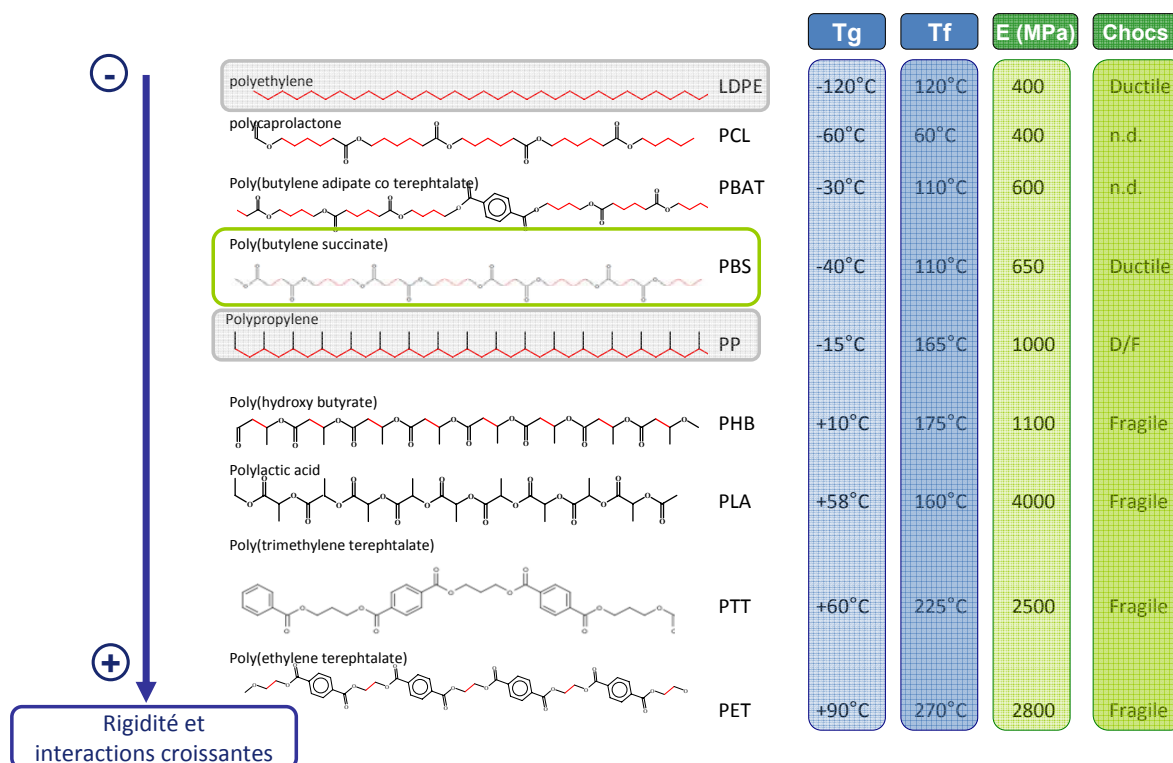


Figure 22 : Relation structure / propriétés (thermiques et mécaniques) de différents polymères (Biron, 1998; Bledzki et al., 1999; Salmén, 1982; Wyart, 2007)

Parmi les biopolymères actuels, le poly(butylene succinate) présente l'un des profils thermomécaniques le plus proche du polypropylène. De plus, le PBS est constitué par des molécules d'avenir pour l'agrochimie, dont l'acide succinique qui est régulièrement décrit comme l'une des molécules-plateformes les plus stratégiques. Toutefois, le point de fusion du PBS est insuffisant pour tenir l'ensemble des contraintes thermomécaniques (>120°C) exigées par les cahiers des charges automobiles.

III.3. Propriétés thermiques des copolyesters

La copolymérisation est une stratégie souvent utilisée pour combiner des propriétés de différents polymères. Ces stratégies sont particulièrement intéressantes pour modifier la transition vitreuse et/ou les propriétés mécaniques (ex : copolymères styréniques, poly(propylène-co-éthylène)). En revanche, les effets sur le comportement cristallin et la température de fusion sont plus complexes et modifient généralement la structure conformationnelle qui doit être régulière et symétrique. Les différentes stratégies de copolymérisation (statistique, alterné, à blocs) influencent directement les propriétés finales du matériau.

Les polyesters contenant des noyaux aromatiques (ex : PET, PBT, PTT) sont généralement considérés comme des polymères rigides et ayant de bonnes propriétés thermiques. L'encombrement stérique induit par ces groupements conduit à des hautes températures de transition vitreuse et de hauts points de fusion ($>200^{\circ}\text{C}$). L'incorporation de noyaux aromatiques dans des polyesters aliphatiques a donc été souvent étudiée dans l'optique de combiner les propriétés « souples » des polyesters aliphatiques et « rigides » des polyesters aromatiques (Kondratowicz et al., 2009; Papageorgiou et al., 2008). Si l'augmentation de la T_g et de la rigidité est régulièrement reportée, l'introduction de groupements aussi encombrants diminue fortement la mobilité et la régularité des macromolécules. Le point de fusion et l'enthalpie de fusion chutent fortement dès l'introduction, même à faible taux, de ces composés (Kint et al., 2003; Papageorgiou et al., 2008) tel qu'illustré sur la Figure 23. Ce comportement, lié à la perturbation de la régularité de la macromolécule et de la maille cristalline, est également observé pour d'autres copolyesters composés par exemple d'acide lactique (Licheng et al.) et de 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide) (Fenouillot et al.; Okada et al., 1999). **De manière générale, la copolymérisation de composés structuralement très différents semble donc être une mauvaise stratégie pour améliorer le point de fusion du PBS.**

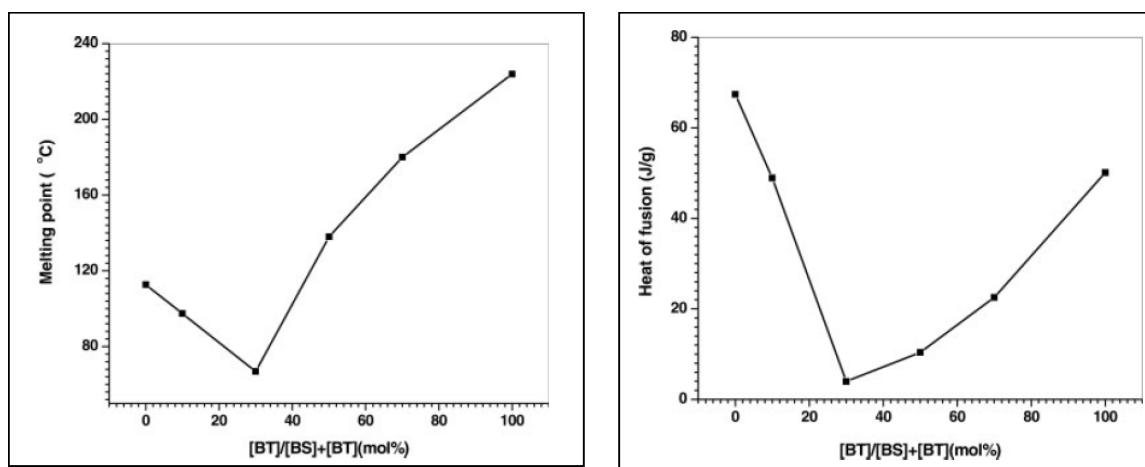


Figure 23 : Evolution du point de fusion (T_F) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_F) du poly(butylène succinate-co-téréphtalate) en fonction du taux de groupements butylène téréphtalate (BT) et butylène succinate (BS) (Li et al., 2006)

Si la régularité structurale est importante pour obtenir la formation de zones cristallines, il est en de même pour la présence de structures porteuses de groupements capables de former des interactions moléculaires fortes. A ce titre la présence d'atomes très polaires tels que l'azote ou le fluor permettent l'obtention de polymères possédant une importante énergie cohésive à l'origine notamment de leurs excellentes propriétés

thermiques (ex : polyamides, polytétrafluoroéthylène). Les polyamides (PA) les plus courants ont des structures relativement simples et proches des polyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate) ou le poly(butylène adipate). A structure quasi-identiques, la différence majeure étant la substitution d'un atome oxygène par un atome d'azote, les points de fusion de la majorité des PA aliphatiques varient de 190°C à 300°C et de 60°C à 110°C pour les polyesters aliphatiques simples (Armelin et al., 2002; Fujimaki, 1998; Guérin, 1994). De ce fait, de par la similarité de structure et la présence de fonctions amide très polaires, de nombreux auteurs ont reporté l'étude de la copolymérisation de polyesters et de polyamides, appelées poly(ester-amide)s (PEA).

Dans la plupart des cas, l'évolution du point de fusion en fonction du taux d'amide est monotone (Figure 24), contrairement aux exemples précédemment évoqués. Cela signifie donc que le point de fusion des PEA évolue de façon progressive avec le taux de fonctions amide intégrées (Alla et al., 1997; Dijkstra et al., 2000; Fey et al., 2003b; Pivsa-Art et al., 2002; Stapert et al., 1999). Selon la structure de l'amine utilisée, les conditions de polymérisation et les effets sur le point de fusion varient. Parmi les amines biosourcées (ou biosourçables) actuellement disponibles, les acides aminés suscitent un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique. Toutefois, leur faible réactivité associée à leur état zwitterionique pose de nombreux problèmes de synthèse, nécessitant des stratégies complexes et coûteuses, notamment l'utilisation de chlorure d'acyle (Asín et al., 2001; Paredes et al., 2001). De plus, exceptée la glycine, leurs structures sont rarement simples, souvent branchées, conduisant ainsi à une faible augmentation de point de fusion (Armelin et al., 2001; Guan et al., 2005; Paredes et al., 2001). Leur étude est principalement orientée pour des applications médicales.

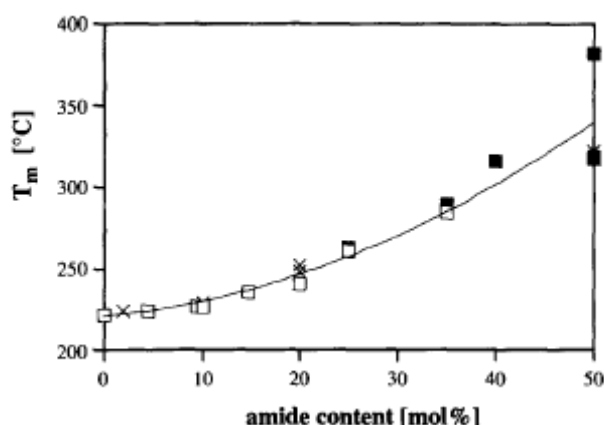


Figure 24 : Evolution du point de fusion du poly(butylène-co-butanediimine téréphthalate) en fonction du taux de fonction amide (van Bennekom et al., 1997)

Les études sur la synthèse de poly(ester-amide) reportent souvent une grande dépendance du point de fusion avec, évidemment, le taux de fonction amide mais également de la structure finale du polymère. En effet, si l'introduction de fonctions amide permet de créer des interactions intramoléculaires fortes, c'est la géométrie conformationnelle qui permet de favoriser leur formation. Tetsuka et al. ont étudié la modification de divers polyesters aliphatiques « simples » par différentes diamines « simples » (Tetsuka et al., 2006a). Il apparaît alors que certaines configurations favorisent l'augmentation du point de fusion, et notamment la similarité du nombre de carbone des monomères et leur structure paire ou impaire. Ce dernier effet (également appelé « *odd-even effect* ») a été observé sur de nombreux polymères tels les polyamides, polyuréthanes, poly(ester-amide)s, poly(amide-uréthanes) et poly(urée-amides) (Bennet et al., 2004; Navarro et al., 1995; Neffgen et al., 2000; Villasenor et al., 1999). Tetsuka et al. propose ainsi un modèle simplifié montrant les arrangements intramoléculaires qui expliquent le phénomène « pair-impair » comme illustré en Figure 25. Ce modèle met en évidence les réactions de répulsions induites lorsque deux groupements esters se retrouvent proches. En revanche, les interactions amide-amide et amide-ester conduisent à la formation de liaisons hydrogène et ainsi à l'augmentation de l'énergie cohésive du polymère.

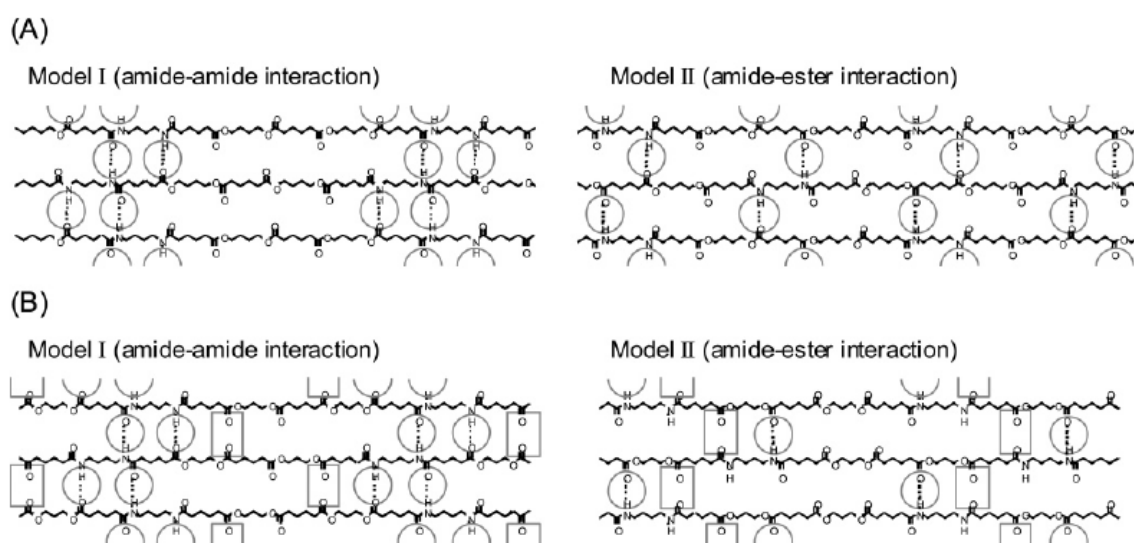


Figure 25 : Modèle d'arrangements des chaînes pour des poly(ester-amide) périodiques : (A) P(E46-A46) et (B) P(E36-A46) ; ○ représente les liaisons hydrogène et □ les répulsions stériques (Tetsuka et al., 2006a)

Afin d'établir un maximum d'interactions intramoléculaires, le mode de synthèse apparaît directement influant. En effet, comme l'illustre le Tableau 3, selon que la répartition des fonctions amide est aléatoire, alternée ou à blocs, le point de fusion évoluera de manière

différente. La stratégie aléatoire conduit à réduire la régularité de la macromolécule et ainsi les effets sur le point de fusion. La stratégie à blocs conduit, de manière classique, à l'obtention deux points de fusion distincts correspondants aux deux polymères copolymérisés. Enfin, l'alternance de fonctions amide et esters permet d'obtenir une régularité structurale ainsi qu'une répartition homogène des fonctions amides. Cela conduit à l'obtention d'un polymère possédant un seul point de fusion bien plus élevé que celui du polyester initial (133°C vs 66°C) et une enthalpie élevée pour un taux d'amide de 50% mol. Il a toutefois été démontré qu'il était possible d'obtenir des effets similaires avec des taux de fonction amide plus faibles. Des oligomères de polyesters monodisperses, obtenus par fractionnement, sont synthétisés avec diverses amines et montrent également l'apparition d'un PEA avec un seul point de fusion. Abe et al. et Tetsuka et al. ont ainsi montré que l'incorporation de faibles taux de 1,4-butanediamine (9,9% à 24,2%mol.), parfaitement alternées avec des oligomères butylène-succinate de masses molaires variables, permettait d'obtenir des PEA de points de fusion allant de 214°C à 262°C (Abe et al., 2004; Tetsuka et al., 2006a, b). Pour expliquer ce phénomène, ils suggèrent que les groupements amide introduits alternativement ne sont pas exclus de la région cristalline et ne modifient donc pas la maille cristalline. En revanche, ces groupements peuvent augmenter les interactions (ex : amie-amide ; amide-ester).

Tableau 3 : Point de fusion de poly(ester-amide)s en fonction du mode de polymérisation (Castaldo et al., 1982)

	amide molar ratio	Transition I		Transition II	
		ΔH_m (J/g)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	T _m (°C)
random	91%	-	-	38,5	246
	75%	-	-	15,9	230
	66%	-	-	19,3	243
	50%	-	-	-	-
	33%	21,3	77	-	-
block	60%	-	-	19,3	242
	70%	9,6	67	24,7	246
alternating	50%	51,1	133	-	-

Le poly(butylène succinate) semble donc pouvoir être modifié aisément par des fonctions amide. Toutefois, le mode opératoire décrit apparaît très spécifique : fractionnement des oligomères par fluide supercritique, synthèse à faible température (120°C) et sans catalyseur. Ceci est lié à la réaction spécifique qui a lieu entre l'acide succinique et une amine conduisant à la formation de cycles imide extrêmement stables bloquant ainsi les réactions de polymérisation (Dijkstra et al., 2000; Fey et al., 2003a; Weber, 2000) telle que décrite dans la Figure 26. La polymérisation de polyamides ou PEA de haute masse molaire à partir de l'acide succinique est donc un verrou réactionnel complexe à

contourner. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'il n'existe pas, à ce jour, de polyamide-44, pourtant intéressant pour son point de fusion très élevé ($\approx 310^\circ\text{C}$) (Kawasaki et al., 2005).

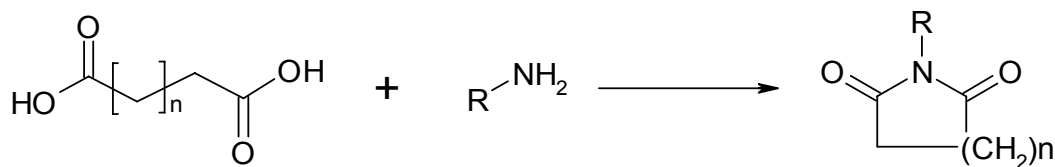


Figure 26 : Réaction d'imidification entre l'acide succinique (n=1) ou acide glutarique (n=2) avec une amine

L'intégration de fonctions amide réparties alternativement semble être la stratégie la plus adaptée pour améliorer le point de fusion du poly(butylène succinate), permettant d'obtenir une régularité structurale de la macromolécule. Afin de maximiser l'énergie cohésive due aux liaisons hydrogène formées, il est primordial d'optimiser les interactions intramoléculaires entre groupements amide-amide et amide-ester. Le nombre de carbone pair/impair de la molécule, la densité de fonctions amide ainsi que les similarités géométriques des monomères sont les paramètres les plus influents. Concernant la modification du PBS, l'incorporation de 1,4-butanediimine répartie alternativement semble donc être la stratégie la plus pertinente pour augmenter le point de fusion avec de faibles quantités de fonctions amide. Toutefois, le verrou réactionnel lié à l'utilisation de l'acide succinique et d'amines, engendrant la formation d'un cycle imide très stable qui bloque la polymérisation, semble complexe à contourner.

IV. Conclusion

De par leurs propriétés intrinsèques, l'association de fibres de chanvre et de poly(butylène succinate) semble être une solution pertinente pour obtenir un matériau issu de ressources renouvelables aux propriétés technico-économiques intéressantes. Les propriétés mécaniques spécifiques des fibres végétales sont intéressantes et proches des fibres de verre conventionnellement utilisées. Leur structure composite, constituée de faisceaux de fibres unitaires, eux-mêmes constitués de microfibrilles de cellulose noyées dans une matrice d'hemicellulose et de lignine, confère à la fibre de bonnes propriétés. Toutefois, cette architecture est également génératrice de défauts comme la faible résistance des interfaces pectiques et les « genoux », issus de défauts de croissance et véritables zones de fragilité de la fibre. De plus, durant les procédés de mise en œuvre, les

fibres évoluent en fonction de divers paramètres pour aboutir à des morphologies complexes, dues notamment à un défibrage partiel de la fibre qui lui confère une structure ramifiée. Cette fibrillation issue notamment de traitements chimiques augmente les propriétés mécaniques du composite. Issu d'un endommagement partiel de la fibre mais conduisant à l'augmentation la surface de contact fibre / matrice, ***quel est l'influence d'une fibrillation issue d'une modification thermomécanique (ex : défibrage, procédés d'extrusion et d'injection) sur les propriétés mécaniques finales ?*** De manière plus générale, le ratio L/D de la fibre semble être le paramètre morphologique le plus influant, conduisant à l'augmentation des propriétés mécaniques telles que le module d'Young, la contrainte à rupture ou encore la résistance aux chocs. Cependant, ***compte-tenu de sa structure particulière, quelle est la signification du ratio L/D d'une fibre végétale ?*** De manière classique pour un matériau composite, la qualité de l'interface fibre / matrice conditionne les performances mécaniques du matériau. L'association d'un renfort très hydrophile à des matrices hydrophobes nécessite des modifications chimiques de la fibre ou du polymère dans l'objectif de créer des interactions chimiques et ainsi un meilleur transfert de charge. ***Compte-tenu du caractère « semi-polaire » du PBS, celui-ci conduit-il naturellement à la formation d'interactions chimiques avec les fibres végétales ?*** Pour caractériser une interface, il existe notamment des approches micromécaniques, permettant la mesure directe de la contrainte interfaciale mais difficilement corrélables aux propriétés macroscopiques. La méthode de Bowyer et Bader permet de considérer les variabilités liées aux fibres et aux conditions de procédés par des approches simples mais dans un domaine de déformation du matériau faible. ***Est-il possible de quantifier l'interface fibre / matrice par une approche macroscopique révélant les évolutions microscopiques ?***

De par sa structure, le PBS possède des propriétés thermomécaniques proches du polypropylène, polymère de référence pour les cahiers des charges automobiles visés. Le compromis rigidité / résistance aux chocs, particulièrement important pour ces applications, est notamment lié au comportement semi-cristallin du PBS ainsi qu'à sa température de transition vitreuse basse ($\approx -40^{\circ}\text{C}$). Toutefois, le point de fusion ($\approx 110^{\circ}\text{C}$) est insuffisant pour couvrir toutes les contraintes thermomécaniques exigées ($>120^{\circ}\text{C}$). **La modification du PBS par incorporation de fonctions amide régulièrement réparties semble être une solution pertinente pour augmenter sa température de fusion.** L'alternance de fonctions amide et ester permet de conserver une structure régulière de la macromolécule et de créer des liaisons hydrogène entre fonctions amide-amide et amide-ester. Ces interactions intramoléculaires augmentent l'énergie cohésive du polymère et, ainsi, le point de fusion de l'ensemble du système. Toutefois, la réaction spécifique entre l'acide succinique et les amines conduit, sous l'effet de la température, à la formation d'un cycle imide extrêmement stable. Cette réaction intramoléculaire bloque alors la

polymérisation empêchant ainsi la formation de haute masse molaire. ***Quelles stratégies de synthèse peuvent être envisagées pour intégrer des fonctions amide alternées dans le poly(butylene succinate) ? Et quels seront les effets sur le point de fusion du polymère ?***

A l'issue de cette synthèse bibliographique, il semble donc intéressant d'étudier cette problématique de « dopage » chimique du PBS par l'incorporation de fonctions amide ainsi que de comprendre les mécanismes de renforcement des fibres de chanvre dans le PBS, via notamment l'étude des interactions à l'interface et de l'influence de la géométrie du renfort dans cette matrice.

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

I. Matières premières

I.1. Polymères

I.1.1. Poly(butylene succinate)

Il n'existe pas à ce jour de matrice poly(butylene succinate) (PBS ou poly(tetramethylene succinate)) commerciale issu de ressources renouvelables. Dans cette étude, deux PBS commerciaux issus de la pétrochimie seront utilisés comme étalon. Nous faisons donc l'hypothèse que lorsque le PBS sera biosourcé, les propriétés majeures du polymère seront similaires aux matrices étalons. Cette hypothèse est basée sur les points suivants :

- ✓ La synthèse de polymères de haute masses molaires nécessitent des puretés de monomères très élevées (>99%). Cette pureté est probablement l'un des verrous majeur. Lorsque cette pureté est atteinte, les monomères, qu'ils soient issus de la pétrochimie ou de l'agrochimie, sont donc de composition identique supérieure à 99%
- ✓ Si la pureté est suffisamment élevée, l'obtention de haute masse molaire est alors possible. De façon identique, la structure du PBS, qu'il soit issu de la pétrochimie ou de l'agrochimie, sera alors identique à 99%

En revanche, les conditions de synthèse peuvent modifier fortement le comportement physico-chimique du polymère. A titre d'exemple, le choix des catalyseurs, des additifs (ex : antioxydants) ou d'éventuels rallongeurs de chaines (ex : isocyanate) ainsi que les conditions de température, de pression ou de ratio stœchiométrique peuvent influencer sur les masses molaires finales (M_n et M_w), l'indice polydispersité (I_p), la nature des bouts de chaines. La stabilité au vieillissement ainsi que les propriétés thermomécaniques, rhéologiques peuvent être alors modifiés. Les études menées avec ces étalons permettront alors d'identifier les paramètres majeurs et nécessaires à l'obtention de propriétés adéquates aux exigences du cahier des charges.

Les deux PBS ont été fournis par la société Showa High Polymer d'une part et Mitsubishi Chemicals d'autre part. Les caractéristiques principales mesurées sont compilées dans le Tableau 4. A la lecture des différentes propriétés de ces PBS, la différence majeure semble être l'indice d'acide mesuré. Dans la suite de l'étude, ces deux PBS seront donc différenciés par leurs indices d'acide, comme défini dans le Tableau 5.

Tableau 4 : Caractéristiques moyennes principales des poly(butylene succinate). Entre parenthèse les écart-types moyens pour chaque caractérisation

Poly(butylene succinate)		
Fournisseur	Showa High Polymer	Mitsubishi Chemicals
Référence	Bionolle #1001	GS Pla
Abréviation	PBS_21	PBS_43
Module d'Young (MPa)	590 (30)	665 (34)
Résilience Izod (kJ/m²) <i>Entaille 2mm</i>	8,6 (0,4)	8,2 (0,4)
Indice d'acide (eq/kg)	21.10^{-3} (5.10^{-3})	43.10^{-3} (5.10^{-3})
Mn (g/mol)	60000 (1000)	55000 (1000)
Mw (g/mol)	117000 (1000)	115000 (1000)
Ip	1,95	2,09

I.1.2. Polypropylène

Le copolymère poly(propylène-co-éthylène) vierge a été fourni par la société Sabic. Le copolymère poly(propylène-co-éthylène) greffé anhydride maléique a été fourni par la société Polyram. La description de ces matériaux est référencée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Description des polymères utilisés

Matériau	Fournisseur	Référence	Description	Abréviation
Poly(butylene succinate)	Showa High Polymer	Bionolle #1001	PBS vierge	PBS_21
Poly(butylene succinate)	Mitsubishi Chemicals	Bionolle #1001	PBS Vierge	PBS_43
Poly(propylène/éthylène)	Sabic	CX04-81	PP vierge	PP
Poly(propylène/éthylène)	Polyram	Bondyram	PP greffé avec 1% d'anhydride maléique	PPgAM

I.2. Fibres naturelles

Les fibres de chanvre (espèce *Félina*) ont été fournies par la société AFT Plasturgie. Les fibres sont extraites mécaniquement de la plante avant d'être broyées puis tamisées.

Selon la taille des tamis utilisés, les fractions obtenues peuvent alors avoir des morphologies différentes. 5 fractions différentes seront utilisées dans cette étude :

- ✓ Fraction F0 - tamis utilisés : $0,25 < F < 2\text{mm}$
(grade de référence du fournisseur)
- ✓ Fraction F1 - tamis utilisé : $F > 2\text{mm}$
- ✓ Fraction F2 - tamis utilisés : $1 < F < 2\text{mm}$
- ✓ Fraction F3 - tamis utilisés : $0,25 < F < 1\text{mm}$
- ✓ Fraction F4 - tamis utilisé : $F < 0,25\text{mm}$

Les distributions de longueurs et les caractéristiques morphologiques principales mesurées sont reportées respectivement dans la Figure 27 et le Tableau 6.

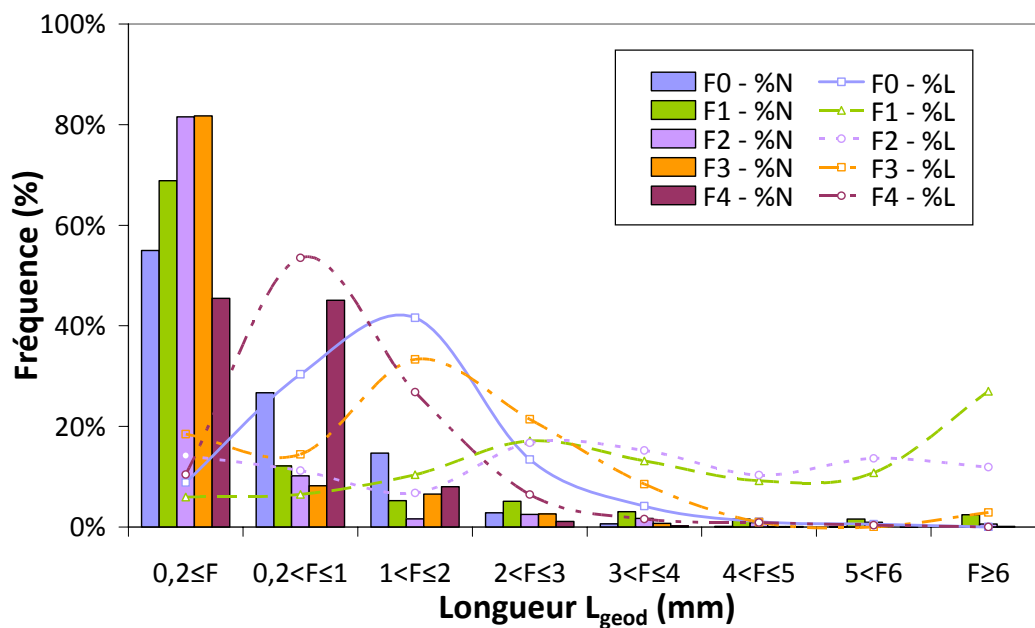


Figure 27 : Distributions de longueurs des différentes fractions de fibres de chanvre ; %N est le pourcentage en nombre et %L est le pourcentage en longueur

Tableau 6 : Caractéristiques morphologiques moyennes principales des différentes fractions de fibres de chanvre

Paramètres	Fraction F0	Fraction F1	Fraction F2	Fraction F3	Fraction F4
$Ln_{(geod)} \text{ (mm)}$	0,494	0,857	0,375	0,284	0,252
$Ln_{(tot)} \text{ (mm)}$	0,614	1,243	0,667	0,485	0,367
L_{geod}/D	10,5	19,5	10,0	8,5	10,0
L_{tot}/D	12,1	27,2	13,6	10,5	11,8
Taux de fibrillation (%)	7,5	6,0	5,8	6,5	7,7
$N_{ramifications}$	0,56	0,93	0,55	0,42	0,52

I.3. Formulations

A partir des matières premières précédemment définies, voici les formulations qui seront étudiées au cours des différents chapitres :

Tableau 7 : Formulations avec différentes matrices renforcées par différents taux de fibres de chanvre (fraction F0) ; FC représente le taux de fibres ; Les taux de fibres ont été mesurés via le protocole décrit au paragraphe II.2.5 de ce chapitre.

Abréviation	Fraction de fibres	Matrice	Taux de fibres (%)
PBS_21/FC% _{F0}	F0 - 0,25<F<2mm	PBS_21	10 17 31
PBS_43/FC% _{F0}	F0 - 0,25<F<2mm	PBS_43	21 27
P/E/FC% _{F0}	F0 - 0,25<F<2mm	P/E	20
P/EgAM _{5%} /FC% _{F0}	F0 - 0,25<F<2mm	95% P/E + 5% P/EgAM	20

Tableau 8 : Formulations avec PBS_43 renforcé par différentes fractions de fibres de chanvre (fractions F0 à F5)

Abréviation	Fraction de fibres	Matrice	Taux de fibres mesurés (%)
PBS_43/27% _{F0}	F0 - 0,25<F<2mm	PBS_43	27
PBS_43/29% _{F1}	F1 - F>2mm	PBS_43	29
PBS_43/31% _{F2}	F2 - 1<F<2mm	PBS_43	31
PBS_43/30% _{F3}	F3 – 0,25<F<1mm	PBS_43	30
PBS_43/28% _{F4}	F4 – F<0,25mm	PBS_43	28

II. Méthodes

II.1. Procédés de mise en œuvre

II.1.1. Extrusion

Les compounds ont été formulées par la société AFT Plasturgie par extrusion avec un co-malaxeur BUSS. Avant incorporation dans l'extrudeuse, les fibres de chanvre subissent un traitement thermo-mécano-hydrique développé par la société AFT Plasturgie. Les conditions de mise en œuvre de l'étape d'extrusion sont les suivantes :

- ✓ Diamètre de vis : 70 mm
- ✓ Vitesse moyenne de rotation de vis : 165 min^{-1}
- ✓ Débit moyen : 140 kg.h^{-1}
- ✓ Profils de température :
 - $\theta_{1\text{trémie}}=140^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_{2\text{zone centrale}}=150^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_{3\text{buse}}=160^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_{\text{vis}}=120^{\circ}\text{C}$
- ✓ Temps de résidence moyen : 1 min

II.1.2. Injection et outillages

Avant injection, les granulés des différents matériaux sont étuvés à 100°C durant 3 heures dans une étuve desséchante de marque Moretto. Puis les granulés sont maintenus à 100°C dans la trémie de la presse à injecter le temps des essais. En fonction des pièces réalisées, les différents matériaux ont été injectés dans deux presses à injecter de taille différente ; ci-dessous les conditions de mise en œuvre standard ainsi que leurs principales caractéristiques :

Presse à injecter 90T Billion (H 260/90 TP STD) :

- ✓ Force de fermeture : 916 kN
- ✓ Diamètre de vis : 35 mm
- ✓ Ratio L/D : 22,8
- ✓ Vitesse de rotation de vis max: 300 rpm
- ✓ Volume injectable max : 139 cm^3
- ✓ Profils de température :
 - $\theta_{1\text{trémie}}=150^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_2=160^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_3=165^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_4=170^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_{5\text{buse}}=175^{\circ}\text{C}$
- ✓ Vitesse de rotation de vis : 70 rpm
- ✓ Contre-pression : 2 bars
- ✓ Vitesse d'injection : 35 mm/s
- ✓ Pression de maintien : 35 bars
- ✓ Temps de maintien : 6 s
- ✓ Force de fermeture : 32 T

- ✓ Temps d'injection moyen : 1,5 s
- ✓ Temps de dosage moyen : 9s
- ✓ Temps de cycle moyen : 40 s
- ✓ Temps de plastification moyen : $t_{\text{plastif}} \approx t_{\text{dosage}} \times N_{\text{cycles}} \approx 45\text{s}$

Presse à injecter 650T Krauss Maffei (KM- 650-5700B) :

- ✓ Force de fermeture : 6500 kN
- ✓ Diamètre de vis : 105 mm
- ✓ Ratio L/D : 24
- ✓ Vitesse de rotation de vis max: 112 rpm
- ✓ Volume injectable max : 3611 cm³
- ✓ Profils de température :
 - $\theta_{1\text{trémie}}=165^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_2=165^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_3=170^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_4=170^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_5=170^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_6=175^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_7=175^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_8=175^{\circ}\text{C}$
 - $\theta_{9\text{buse}}=180^{\circ}\text{C}$
- ✓ Vitesse de rotation de vis : 58 rpm
- ✓ Contre-pression : 5 bars
- ✓ Vitesse d'injection : 60 mm/s
- ✓ Pression de maintien : 45 bars
- ✓ Temps de maintien : 8 s
- ✓ Force de fermeture : 650 T
- ✓ Temps d'injection moyen : 1,8 s
- ✓ Temps de dosage moyen : 8,5s
- ✓ Temps de cycle moyen : 52 s

Deux outillages spécifiques ont été utilisés selon les presses à injecter utilisées. Voici les principales fonctions et caractéristiques associées :

Outillage « Axxicon » :

Cet outillage est monté sur la presse à injecter 90T Billion et est utilisé pour l'injection d'éprouvettes de caractérisation :

- ✓ Echantillons de traction
 - 2 par moulées, empreinte symétrique
 - Dimensions de la zone calibrée : 80 x 10 x 4 mm (selon la norme ISO-A issu de NF EN ISO 527)
- ✓ Echantillons pour caractérisation Izod et HDT
 - 4 par moulées, empreinte symétrique
 - Dimensions : 80 x 4 x 2mm (selon les normes ISO 294-1 et ISO 294-3)
- ✓ Echantillons pour caractérisation du fluage
 - 2 par moulées, empreinte symétrique
 - Dimensions : 127 x 127 x 2,5mm (selon les normes ISO 294-1 et ISO 294-3)

Outillage « BTM » :

Cet outillage est monté sur la presse à injecter 650T Krauss Maffei et est utilisé pour l'injection de plaques (surface de 500 x 160mm avec épaisseur variable). C'est un outillage modulaire spécifiquement développé par les équipes de Faurecia pour étudier l'influence du procédé sur les matériaux PBS/fibres de chanvre (ex : morphologie des fibres, masse molaire du PBS). Il vise à pouvoir faire varier facilement des conditions d'injections et d'outillage permettant l'étude des paramètres résumés dans le Tableau 9. Davantage de détails concernant cet outillage sont présentés en annexe (paragraphe I).

Tableau 9 : Conditions d'injections possibles avec l'outillage modulaire BTM

Paramètres	Conditions possibles	Caractéristiques
Seuil d'injection	Injection directe Injection directe avec carotte Injection par seuil Injection par pin-point	Circulaire : r=7mm Circulaire : r1=3mm ; r2=7mm Rectangulaire : h=1,5mm ; l=8mm Circulaire : r=0,5mm
Epaisseur de la pièce	1,7 mm 2,0 mm 2,5 mm	-
Type d'injection	Injection (moule fermé) Injection-compression Surmoulage	-

Les plaques injectées peuvent être ensuite découpées par emporte-pièce afin de pouvoir étudier l'impact des orientations de remplissage dans les échantillons. Les

éprouvettes découpées sont de type « traction » et « Izod et HDT » aux dimensions décrites au paragraphe précédent dans le cadre des injections réalisées avec le moule Axxicon. Des informations supplémentaires sont présentées en Annexe (paragraphe I.2).

II.2. Caractérisation

II.2.1. Caractérisations mécaniques

✓ Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction LLYOD – LR30K dans les conditions suivantes :

- Extensomètre : les mesures de module d'Young et de propriétés à rupture ($\varepsilon < 10\%$) ont été réalisées avec un extensomètre Epsilon « 3542 Axial Extensometer ».
- Dimensions de la zone calibrée des éprouvettes: 80 x 10 x 4 mm (selon la norme ISO-A issu de NF EN ISO 527)
- Vitesse de sollicitation : 1 mm/min
- Capteur de force : 5kN
- Normes associées : ISO 527, ISO 5893

La section de chaque éprouvette est d'abord mesurée au pied à coulisse. Ensuite, l'éprouvette est placée entre les mors de la machine de traction, puis l'extensomètre est placé au centre de la section utile. La contrainte évolue en fonction de l'allongement telle que montrée dans la Figure 28.

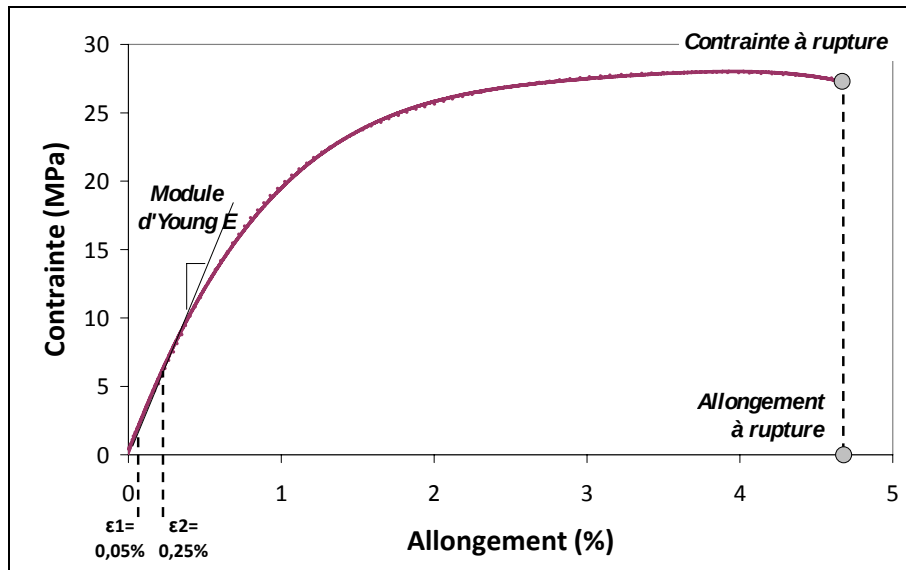


Figure 28 : Exemple de courbe contrainte-allongement obtenue par essai de traction

- Le module d'Young E est défini par : $E(MPa) = \frac{\Delta\sigma(MPa)}{\Delta\varepsilon(\%)}$, avec $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ et $\varepsilon_1 = 0,05\%$, $\varepsilon_2 = 0,25\%$. La moyenne est ensuite faite sur au moins 10 éprouvettes.
- Propriétés à rupture : les courbes à rupture d'un matériau sont calculées à partir de la moyenne de 5 courbes contrainte-allongement.

✓ Essais de choc Izod

Les essais de choc Izod ont été réalisés sur une machine CEAST – « Resil impactor junior » dans les conditions suivantes :

- Dimensions des éprouvettes : 80 x 4 x 2mm (selon les normes ISO 294-1 et ISO 294-3)
- Pendule 1J ou 4J
- Entaille : 2mm $\pm$ 0,02mm faite par une entailleuse Notchvis

La section de chaque éprouvette est d'abord mesurée au pied à coulisse. Ensuite, l'éprouvette est encastrée puis frappée par le pendule. L'énergie absorbée est alors mesurée puis corrigée pour s'affranchir des frottements (0,019J). La résilience R est définie

par : $R(kJ / m^2) = \frac{E_{absorbée}(J) - E_{frottements}(J)}{Section(mm^2)} \times 1000$. La moyenne est ensuite faite sur 10

éprouvettes.

II.2.2. Caractérisations thermomécaniques

✓ Analyse mécanique dynamique

Les mesures d'analyse mécanique dynamique (AMD) (ou dynamic mechanical analysis (DMA)) ont été menées avec un DMA 2980 de TA Instrument. Les essais sont menés en mode dual cantilever (Figure 29). Les dimensions des éprouvettes sont 64 x 13 x 3.5 mm et la section sollicitée est 35 x 13 x 3.5 mm. La fréquence de sollicitation est de 1 Hz. La déformation appliquée est de 40µm pour les polymères purs et de 20µm pour les matériaux composites, permettant ainsi de rester dans le domaine de déformation élastique.

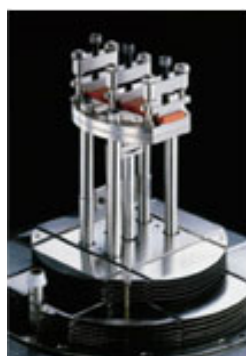


Figure 29 : Illustration des mors en dual cantilever

II.2.3. Caractérisations thermiques

✓ Analyse enthalpique différentielle

Les mesures d'analyse enthalpique différentielle (AED) (ou differential scanning calorimetry ou DSC) ont été menées avec une DSC 2920 de chez Thermal Instrument calibrée à l'indium. L'échantillon est pesé (>10mg) dans une capsule en aluminium. La capsule est ensuite sertie. Cette capsule et une capsule de référence vide sont mises en place dans deux compartiments identiques du four de l'appareil. Les capsules sont ensuite chauffées à 10°C/min de 20°C à 190°C. L'ensemble est maintenu 5 min à 190°C afin d'éliminer l'histoire thermique du matériau. Les deux capsules sont ensuite refroidies à 5°C/min jusqu'à 20°C, puis la température remonte jusqu'à 190°C à une vitesse de 10°C/min. La différence d'énergie à fournir entre les deux capsules pour les maintenir à la même température est mesurée à chaque instant. Un exemple typique de thermogramme est présenté Figure 30. Chaque transition (endotherme ou exotherme) peut être caractérisée par : la température de début de transition (T_o), la température de fin de transition (T_f), la température au sommet du pic (T_p) et la variation d'enthalpie associée à cette transition (ΔH).

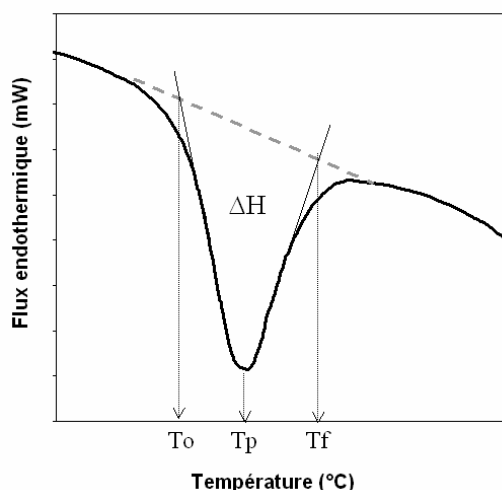


Figure 30 : Exemple de thermogramme obtenu analyse enthalpique différentielle (DSC)

✓ Analyse thermogravimétrique

Les mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) (ou thermal gravimetric analysis (TGA)) ont été menées avec une TGA 2950 de chez Thermal Instrument. Un échantillon d'environ 20mg est déposé dans une coupelle qui est ensuite placée dans un four. La perte de masse est enregistrée au cours de la montée en température de 20°C à 400°C avec une vitesse de montée en température de 3°C/min sous atmosphère inerte.

II.2.4. Caractérisations physico-chimiques

➤ Chromatographie par perméation de gel

Les mesures de distributions de masses molaires ont été conduites chromatographie par perméation de gel (GPC) (ou chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou size exclusion chromatography (SEC)) sur une chaîne HPLC Waters. Cette chaîne est équipée d'une pompe Waters 600 HPLC, d'un injecteur automatique Waters 710plus, d'un four à colonne Jasco CO-965, d'un détecteur à indice de réfraction Waters 410 et d'une colonne Varian PLgel 5 μ m MiniMIX-D. Le solvant utilisé est le chloroforme et le débit est de 1 mL/min. Le four est maintenu à 35°C. Le logiciel Empower software 2.0 (Waters) permet de gérer l'ensemble du système et d'assurer l'acquisition et le traitement des données. Ces analyses ont été menées avec des solutions de polymère dans le chloroforme à environ 1g/L. Un volume de 50 μ L est injecté et élué à 1mL/min durant environ 15 min. La colonne présente une gamme annoncée de 2000 à 400000 g/mol (ou 2000 Da à 400000 Da) avec une efficacité supérieure à 50000 plateaux théoriques par mètre. Chaque échantillon est injecté deux fois successivement.

Des échantillons de polystyrène de différentes masses molaires (3kDa, 10kDa, 30kDa, 70kDa, 150kDa et 300kDa) et d'indices de polydispersité faibles ($\approx 1,05$) provenant de chez Acros sont utilisés à chaque campagne d'essais pour la calibration. Le tracé du logarithme de leur masse molaire moyenne en fonction du temps de rétention (déterminé à partir du pic de la gaussienne) permet d'établir la courbe d'étalonnage comme illustrée en Figure 31.

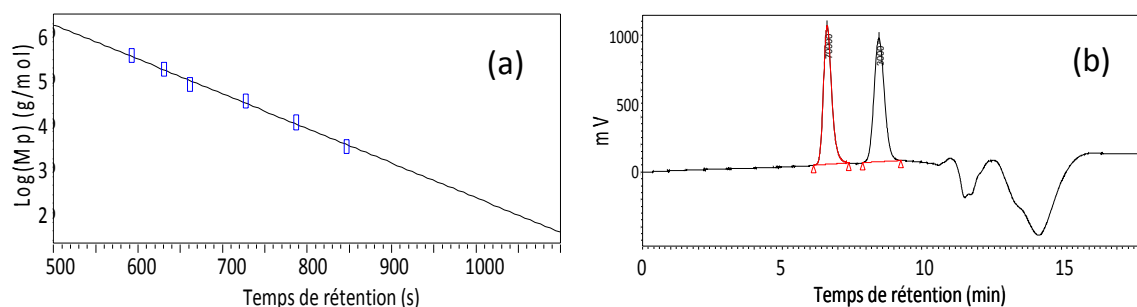


Figure 31 : (a) Droite d'étalonnage reliant le logarithme de la masse molaire de standards polystyrènes au temps de rétention ; (b) courbes de distribution de masse molaire pour les standards polystyrènes 3kDa et 70kDa

➤ Spectroscopie MALDI-TOF

La spectroscopie MALDI-TOF est le couplage d'une source d'ionisation laser assistée par une matrice (ou matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI)) et d'un analyseur à temps de vol (ou time of flight (TOF)). Les essais ont été réalisés sur un spectromètre de masse MALDI-TOF Vision 2000, avec spectromètre Finnigan Mat et un spectromètre de masse Voyager DE SER Applied Biosystems. La matrice est préparée en solubilisant l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque dans un mélange acetonitrile/eau (50/50 en volume). Les polymères, dans cette étude les poly(ester-amides), sont solubilisés dans le solvant 2,2,2-trifluoroéthanol (TFE) à environ 1g/L. 1 μL de la solution obtenue est ensuite mélangée à 20 μL de la matrice. Les solvants sont ensuite lentement vaporisés à température ambiante afin d'obtenir une co-cristallisation entre le polymère et la matrice.

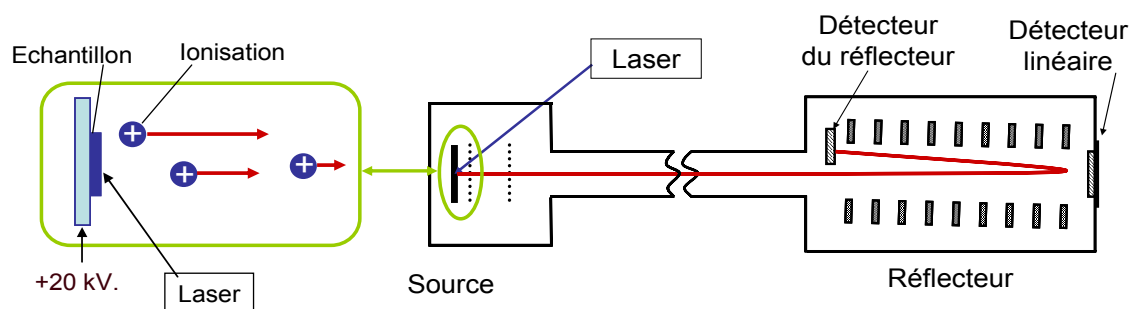


Figure 32 : Schéma de principe d'un spectromètre MALDI-TOF

Lorsque les solvants ont été volatilisés, le laser vient ioniser l'échantillon comme illustré sur la Figure 32. Les ions ainsi créés sont ensuite accélérés par un champ électrique et séparés par temps de vol. Un exemple typique de spectre est illustré en Figure 33.

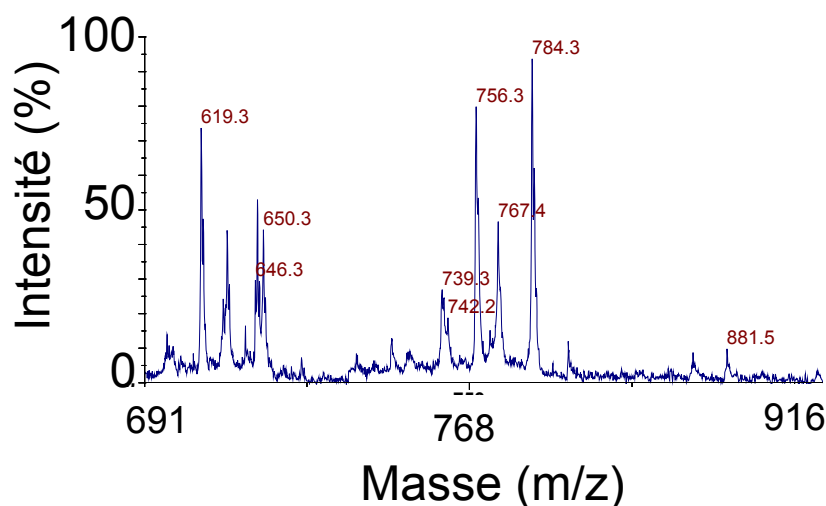


Figure 33 : Exemple de spectrogramme obtenu en spectroscopie MALDI-TOF

➤ *Spectromètre Electrospray*

Le principe de la spectrométrie de masse Electrospray (ESMS ou Electrospray ionization) est l'ionisation d'une solution d'échantillon portée à haut potentiel électrique. Le nuage de gouttelettes qui en résulte est dirigé vers l'analyseur par un gradient de champ électrique et de pression. Ce procédé d'ionisation est considéré comme « doux ». Dans cette étude, les essais par ESMS ont été obtenus sur un système hybride en tandem quadripôle/temps de vol (ou quadrupole/time-of-flight (Q-TOF)), équipé avec une source d'ionisation (Micromass, Manshester, UK) assistée d'un electrospray pneumatique (Z-spray) opérant en mode positif (EV = 30V, 80°C, débit de 5µL/min). L'échantillon est solubilisé dans du méthanol à une concentration de 1g/L.

➤ *Mesures d'indices d'acide*

Les mesures d'indice d'acide ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 2114. La méthode permet de mesurer le taux de bouts de chaîne acide par titrage à partir d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). Dans une préparation typique, 1g de PBS est dissous dans du chloroforme. 3 gouttes de phénolphthaléine sont ensuite ajoutées. Puis par titrage colorimétrique à partir d'une solution d'hydroxyde de potassium (0,1 mol/L dans l'éthanol), le point d'équivalence est déterminé (volume V_1). Le même essai à blanc est

réalisé pour déterminer le volume V_2 . Le taux d'acide est alors déduit en milligrammes de KOH par gramme d'échantillon ou en équivalent par gramme d'échantillon. Cet essai est répété deux fois pour chaque mesure.

II.2.5. Mesures de taux de fibres

Les mesures de taux de fibres dans les matériaux ont été réalisées par extraction de la matrice avec du dichlorométhane et à l'aide d'un appareil de type Soxhlet. Afin d'obtenir une mesure la plus représentative possible de la distribution massique des fibres dans les compounds, des extractions sont systématiquement réalisées sur des granulés et des éprouvettes injectées. Deux mesures sur des prélèvements de granulés et deux mesures sur des prélèvements réalisés à partir d'éprouvettes (sur 2 éprouvettes différentes) sont réalisées. Chaque prélèvement est pesé ($m_{éch}$, environ 3 grammes) puis conditionné dans du papier Joseph. L'ensemble est agrafé puis pesé ($m_{i,tot}$). Le papier Joseph, les agrafes ainsi que les fibres de chanvre ne perdent pas de masse au cours de l'extraction. L'extraction est réalisée en circuit fermé durant environ 24h. Les échantillons sont ensuite séchés sous hotte durant 48h. La masse finale ($m_{f,tot}$) est alors mesurée. Le taux de fibre final ($\%m_{fibres}$)

correspond alors à $\%m_{fibres} = \frac{m_{f,tot} - (m_{0,tot} - m_{éch})}{m_{éch}}$.

II.2.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électron très fin. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure 34) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Dans cette étude, les images de faciès de rupture des matériaux composites ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope MEB XL 30 de Philipps. Les échantillons ont été obtenus après rupture des éprouvettes durant l'essai de traction, mené dans des conditions identiques à celles décrites au paragraphe II.2.1 de ce chapitre. Des échantillons d'environ 3 mm de hauteur sont prélevés sur la zone de rupture puis sont métallisés par un alliage or-palladium avec un pulvérisateur cathodique Balzers SCD 40.

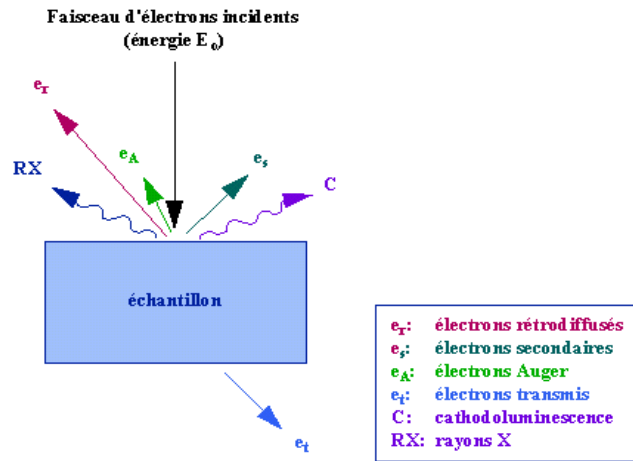


Figure 34 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

II.2.7. Analyse de la morphologie des fibres

Dans le but d'étudier la morphologie des fibres naturelles et tout particulièrement la fibrillation, une méthodologie par analyse d'images a été spécifiquement développée. Le logiciel ImageJ a été utilisé pour tous les traitements d'images.

➤ Démarche globale de l'analyse d'images

La démarche globale de l'analyse d'images se déroule en 5 étapes majeures telles que décrites sur la Figure 35. La première étape est l'acquisition de l'image. La qualité de l'image est primordiale car, malgré le grand nombre de traitements disponibles, il n'est pas possible de traiter correctement une image comportant un nombre important de défauts. La seconde étape consiste à prétraiter l'image de manière à réduire les défauts et mettre en évidence les objets d'intérêt de l'image. Ensuite, l'étape de segmentation (étape 3) détermine les objets d'intérêt suite à la binarisation de l'image. Ces objets sont ensuite post-traités durant une quatrième étape afin d'obtenir les objets d'intérêt définitifs. Durant la dernière étape, ils sont ensuite analysés permettant de donner une information quantifiée à l'opérateur.

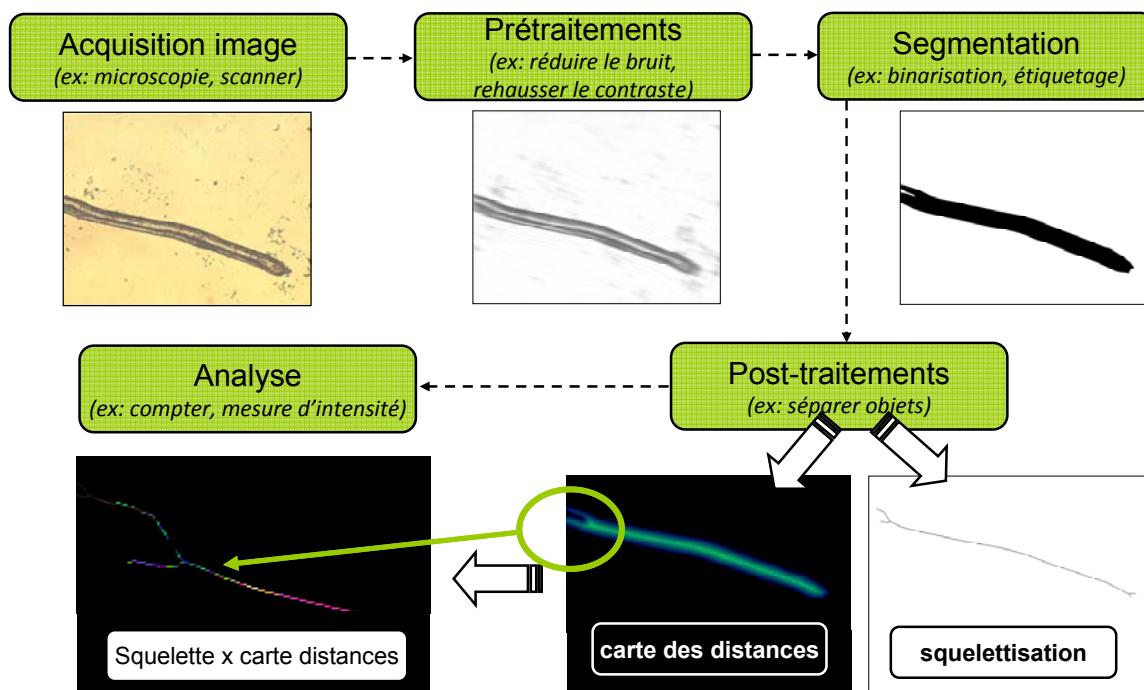


Figure 35 : Les cinq étapes de la démarche globale de l'analyse d'images

➤ Isolement et préparation des fibres

L'extraction de la matrice poly(butylène succinate) du matériau composite est réalisée avec du dichlorométhane et à l'aide d'un appareil de type Soxhlet. Afin d'obtenir une mesure la plus représentative possible de la population des fibres dans les compounds, des extractions sont systématiquement réalisées sur trois prélèvements différents (pour les granulés) et trois éprouvettes différentes (pour les pièces injectées). Chaque prélèvement (environ 3 grammes) est conditionné dans du papier Joseph puis agrafé. Après essai, il a été montré que les fibres de chanvre ne perdent pas de masse au cours de l'extraction. On considérera donc que les morphologies ne sont pas affectées par cette étape. L'ensemble des échantillons est ensuite déposé dans le Soxhlet. Le dichlorométhane est porté à ébullition démarrant ainsi l'extraction du poly(butylène succinate). L'extraction est réalisée en circuit fermé durant environ 24h. Les échantillons sont ensuite séchés sous hotte durant 48h. Les fibres sont ensuite récupérées, décompactées et remélangées afin d'homogénéiser les populations. Toutefois, des résidus de PBS peuvent subsister (environ quelques dixièmes de pourcent) gênant alors l'étape de dispersion des fibres pour l'analyse d'images (décrite dans le paragraphe suivant). Dans ce cas, les fibres sont alors à nouveau conditionnées dans du papier Joseph puis l'ensemble est mis dans le Soxhlet pour une nouvelle extraction durant 8h. Cette dernière étape permet alors de récupérer des fibres exemptes de PBS.

Les fibres récupérées sont ensuite plongées dans une solution aqueuse de bleu de toluidine à 0,01% massique durant 12h permettant une amélioration importante du contraste

durant l'acquisition de l'image. Elles sont ensuite lavées puis filtrées plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever l'excès de bleu de toluidine. Dans un bécher, environ 20mg de fibres sont ensuite dispersées dans 300mL d'éthanol pur (>99%) puis dispersées pendant 1 minute à l'aide d'un robot malaxeur, une analyse préliminaire ayant montré que cette méthode permet de séparer les agglomérats de fibres sans les couper. Finalement, à l'aide d'une pipette, la solution de fibres/éthanol est prélevée aléatoirement puis déposée sur une feuille transparente (format A4) en PET. L'éthanol est ensuite lentement évaporé pendant 24h sous hotte. Le support transparent contient ainsi des fibres de chanvre très dispersées en grand nombre qui peuvent être analysées.

➤ **Acquisition de l'image**

Plusieurs images du support PET sur lequel sont déposées les fibres sont ensuite acquises à l'aide d'un scanner à haute résolution (Epson Perfection V750 Pro). Les dimensions de l'image acquise sont de 42x42mm (10582 x 10582 pixels) avec une résolution de 3,96 µm/pixel. Ceci permet d'obtenir sur une seule image plusieurs centaines de fibres. Pour une même population, 10 images sont acquises et traitées. Un exemple de fibre de chanvre acquise avec cette méthode est illustré dans la Figure 36 – A.

➤ **Prétraitements de l'image**

L'image acquise est soumise à différents algorithmes. Tout d'abord, une séparation des canaux rouges, verts et bleus (ou Red-Green-Blue (RGB)) permet d'obtenir une image codée en niveaux de gris. L'image issue du canal bleu est sélectionnée grâce au contraste plus accentué suite à la coloration des fibres avec le bleu de toluidine, Ensuite l'algorithme de « lissage des contours » puis une opération de « fermeture » (dilatation puis érosion) sont utilisés.

➤ **Segmentation de l'image**

L'image est ensuite seuillée afin d'obtenir les objets d'intérêt à post-traiter. L'intervalle de niveau de gris sélectionné est 135 à 255.

➤ **Post-traitements (1)**

Différents post-traitements et algorithmes sont ensuite appliqués. Tout d'abord, une opération de tri géométrique est appliquée. Tous les objets ayant une circularité C , définie par la relation $C = 4.\pi \frac{Surface}{Périmètre^2}$, supérieure à 0,8 sont exclus. Ceci permet d'éliminer un grand nombre d'artefacts tels que les pixels isolés. Le critère de circularité permet également d'éliminer certaines microbulles liées à l'évaporation de l'éthanol sans avoir à utiliser un critère de taille. Ensuite, un algorithme de « remplissage des trous » est appliqué, permettant

de remplir plus idéalement les objets qui ont des trous associés à un seuillage imparfait. L'image obtenue permet alors d'obtenir les objets d'intérêt (Figure 36 – B), c'est-à-dire les fibres binarisées, qui vont alors être traitées avec de nouveaux algorithmes permettant l'étape d'analyse et de quantification.

➤ **Post-traitements (2) et analyse**

Les longueurs, le diamètre et l'analyse des ramifications des fibres sont mesurés par des méthodes distinctes :

- **Mesure des longueurs** : l'algorithme de squelettisation est appliqué aux fibres binarisées. Par érosion successive, le squelette homotopique (épaisseur de 1 pixel) de l'objet est obtenu (Figure 36 – D). Ensuite, un algorithme « proche en proche » spécifiquement développé permet par itérations successives de compter le nombre de pixels correspondant à la longueur géodésique (la longueur la plus longue) et la longueur totale (longueur géodésique et fibrilles). **Cet algorithme permet ainsi de quantifier la fibrillation de la fibre végétale** (Figure 36 – F). Il est également important de noter que la correction des pixels en diagonal est prise en compte.

- **Mesure des points de ramifications** : à partir du squelette homotopique, un filtre

moyen h , défini par $h = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$, est appliqué. Il permet d'exacerber les points

qui le ont le plus grand nombre de voisins par l'attribution d'un niveau de gris plus important. Par un seuillage approprié, le nombre d'objets, et ainsi le nombre de points de ramification, peut être compté (Figure 36 – E).

- **Mesure des diamètres** : à partir des fibres binarisées (ou objet d'intérêt, Figure 36 – B), l'algorithme de carte des distances est appliqué. Il permet de mesurer en tout point de l'objet la distance en pixel qui le sépare du bord. L'objet est alors codé en niveaux de gris (Figure 36 – C). Par couplage entre la carte des distances et le squelette, le niveau de gris au niveau du squelette homotopique correspond alors à la mesure directe du rayon de la fibre (en pixel). L'histogramme de distribution ainsi relevé permet donc la mesure du rayon moyen de la fibre.

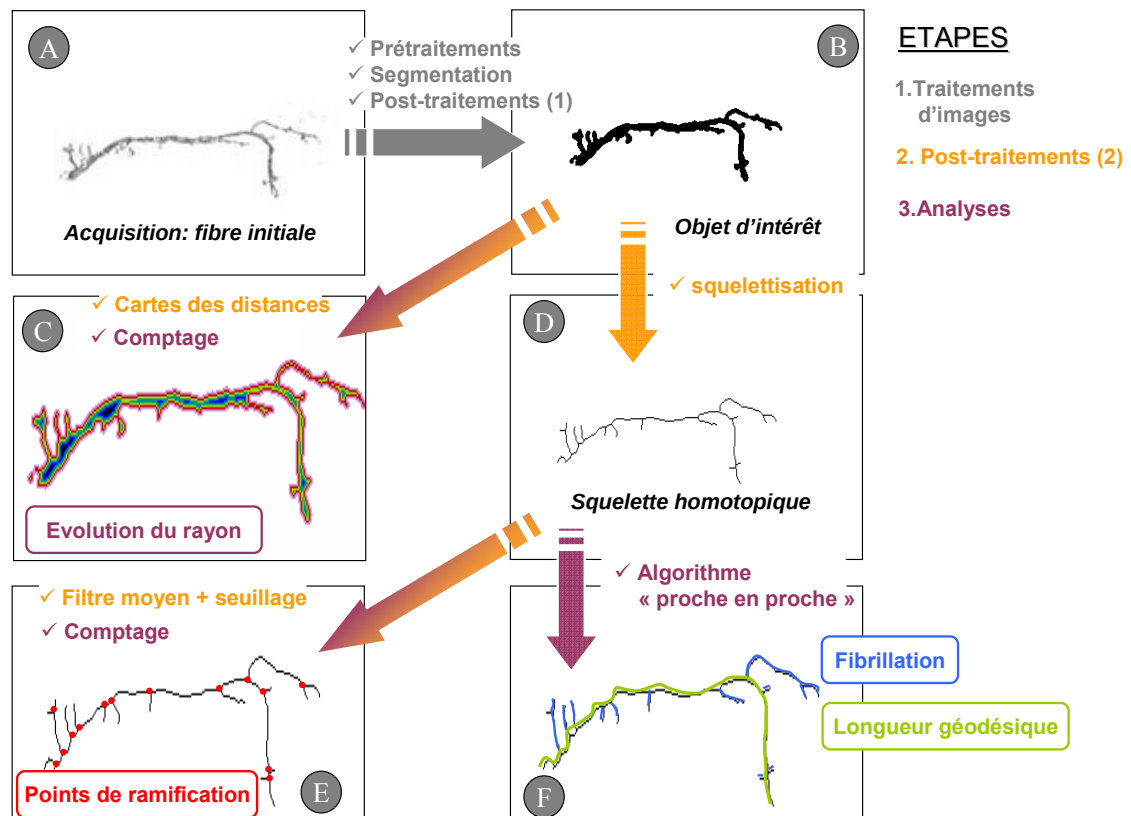


Figure 36 : Démarche d'analyse d'images développée pour l'étude des morphologies de fibres végétales

➤ Définition des principaux paramètres mesurés

La méthodologie d'analyse d'images développée dans cette étude permet donc l'étude de nombreuses caractéristiques morphologiques des fibres végétales. Voici les paramètres majeurs utilisés dans cette étude définis et calculés:

Longueurs :

L_{geod} : Longueur géodésique, la longueur la plus longue dans la fibre

L_{tot} : Longueur totale cumulée de la longueur géodésique et des fibrilles

$$L_{tot} = L_{geod} + L_{fibrilles} ; \quad \text{Longueur totale}$$

$$Ln_{geod} = \frac{\sum_i N_i \cdot L_{(geod)i}}{\sum_i N_i} ; \quad \text{Longueur géodésique moyenne en nombre}$$

$$Lw_{geod} = \frac{\sum_i N_i \cdot L_{(geod)i}^2}{\sum_i N_i \cdot L_{(geod)i}} ; \quad \text{Longueur géodésique moyenne en longueur}$$

$$Ln_{tot} = \frac{\sum_i N_i \cdot L_{(tot)i}}{\sum_i N_i} ; \quad \text{Longueur totale moyenne en nombre}$$

$$LW_{tot} = \frac{\sum_i N_i \cdot L_{(tot)i}^2}{\sum_i N_i \cdot L_{(tot)i}} ; \quad \text{Longueur totale moyenne en nombre}$$

Diamètre :

$$D = \frac{\sum_i N_i \cdot D_i}{\sum_i N_i} ; \quad \text{Diamètre moyen en nombre}$$

Ratio L/D :

$$\frac{L_{geod}}{D} = \frac{\sum_i N_i \cdot \left(\frac{L_{geod}}{D}\right)_i}{\sum_i N_i} ; \quad \text{Ratio L/D moyen avec } L_{geod} \text{ (sans contribution des}$$

fibrilles)

$$\frac{L_{tot}}{D} = \frac{\sum_i N_i \cdot \left(\frac{L_{tot}}{D}\right)_i}{\sum_i N_i} ; \quad \text{Ratio L/D moyen avec } L_{tot} \text{ (contribution des fibrilles)}$$

Fibrillation :

$$L_{fibrilles} = L_{tot} - L_{geod} ; \quad \text{Longueur des fibrilles par fibre}$$

$$Tx_{Fibrillation}(\%) = \frac{\sum_i N_i \cdot \left(\frac{L_{Fibril}}{L_{tot}}\right)_i}{\sum_i N_i} \times 100 ; \quad \text{Taux de fibrillation moyen en nombre}$$

$$Tx(w)_{Fibrillation}(\%) = \frac{\sum_i N_i \cdot L_{(tot)i} \cdot \left(\frac{L_{Fibril}}{L_{tot}}\right)_i}{\sum_i N_i \cdot L_{(tot)i}} \times 100 ; \quad \text{Taux de fibrillation moyen en}$$

longueur

$$N_{Ramif} = \frac{\sum_i N_i \cdot n_{(Ramif)i}}{\sum_i N_i} \times 100 ; \quad \text{Nombre de points de ramification moyen en}$$

nombre

$$N(w)_{Ramif} = \frac{\sum_i N_i \cdot L_{(tot)i} \cdot n_{(Ramif)i}}{\sum_i N_i \cdot L_{(tot)i}} \times 100 ; \text{ Nombre de points de ramification moyen en}$$

longueur

Distribution :

$$Fines(\%) = \frac{\sum_i N_{(L < 200 \mu m)_i}}{\sum_i N_i} \times 100 ; \text{ Pourcentage de fibres dont la longueur est inférieure}$$

à 200µm

$$\%N = k_{n(p)}(\%) = \frac{\sum_i n_{(p)_i}}{\sum_i N_i} \times 100 ; \text{ Nombre d'échantillon moyen d'une population,}$$

avec $n(p)$ le nombre d'échantillons de la population p et N le nombre d'échantillon total de la population P

$$\%L = k_{L(p)}(\%) = \frac{\sum_i n_{(p)_i} \cdot L_{(p)_i}}{\sum_i N_i \cdot L_i} \times 100 ; \text{ Contribution des longueurs moyenne d'une}$$

population, avec $n(p)$ et $L(p)$ respectivement le nombre d'échantillons et la longueur des échantillons de la population p et N et L respectivement le nombre d'échantillon total et la longueur totale de la population P

➤ Analyse statistique

Afin d'obtenir une analyse de la morphologie la plus représentative possible, au moins 1000 fibres sont analysées pour chaque population de fibres.

La mesure d'une population engendre systématiquement une dispersion des résultats. Sur un grand nombre de mesures, on considérera que l'on a une probabilité dont la distribution est gaussienne. Le résultat de la mesure sera alors la moyenne empirique $\overline{M}$:

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme. **Eq. 9**
avec X la variable

L'écart-type σ est évalué à partir de la variance :

$$\sigma = \sqrt{(X - \overline{M})^2} \quad \text{Eq. 10}$$

L'erreur due à la dispersion statistique est alors estimée par :

$$\Delta = k \cdot \sigma \quad \text{Eq. 11}$$

Avec k étant une constante dépendant du niveau de confiance. Avec $k=2$, l'intervalle de confiance est de 95%.

Afin d'étudier la reproductibilité de la mesure d'une même population, trois populations différentes ont été mesurées dix fois chacune. L'objectif est alors de mesurer l'erreur due à la dispersion statistique et aux différents perturbateurs (échantillonnage, préparation, appareil) afin de déterminer un écart-type moyen relié à chaque paramètre mesuré. L'erreur globale de mesure, représentée dans le Tableau 10 est alors considérée comme constante à chaque nouvelle mesure.

Tableau 10 : Erreur de mesure de chaque paramètre de l'analyse d'images ; σ représente l'écart-type

Paramètre	1σ	2σ
$L_{n_{\text{geod}}} (\mu\text{m})$	19	38
$L_{w_{\text{geod}}} (\mu\text{m})$	89	178
$L_{n_{\text{tot}}} (\mu\text{m})$	41	82
$L_{w_{\text{tot}}} (\mu\text{m})$	155	309
Diamètre (μm)	1,5	3,0
Ratio L_{geod}/D	0,5	1,0
Ratio L_{tot}/D	0,9	1,8
$Tx_{\text{fibrillation}} (\%)$	0,8%	1,5%
$Tx(w)_{\text{fibrillation}} (\%)$	1,8%	3,7%
N_{ramif}	0,0	0,1
$N(w)_{\text{ramif}}$	0,2	0,4

CHAPITRE 3 : QUALIFICATION
DE L'INTERFACE
POLY(BUTYLENE SUCCINATE) /
FIBRES DE CHANVRE

I. Objectifs et démarches

Dans les matériaux composites, les propriétés mécaniques finales du matériau sont directement dépendantes de la fraction de fibres incorporées, de leurs propriétés intrinsèques, de leurs morphologies, de la dispersion et de la qualité de l'interface... L'ajout de renfort augmente généralement la rigidité mais diminue la capacité de déformation du matériau, ayant notamment pour conséquence une influence sur les propriétés aux chocs. **Quel est donc l'effet de la fraction de fibres de chanvre dans le poly(butylene succinate) (PBS) sur les propriétés de renfort (module d'Young et contrainte à rupture) et la résistance aux chocs (choc Izod) ?** La littérature montre que ces propriétés sont particulièrement influencées par la qualité de l'interface entre la fibre et la matrice. Une adhésion faible engendre un mauvais transfert de charge, et donc la diminution de l'effet renfort, ainsi que la présence de défauts (microporosités) facilitant la propagation des fissures. L'analyse de l'interface fibre/matrice est donc primordiale. Comme évoqué dans le paragraphe II.1 du chapitre « synthèse bibliographique », les méthylènes d'une part et les liaisons esters d'autre part confèrent au PBS un caractère qualifié de « semi-polaire ». Par rapport aux polyoléfines, le paramètre de solubilité des polyesters est globalement plus proche des constituants de la fibre végétale (cellulose, hemicellulose et lignine) ; cette compatibilité concerne tout particulièrement la lignine, dont le paramètre de solubilité est tout particulièrement proche de celui du PBS. **Quels seront donc les mécanismes d'interactions entre la fibre de chanvre et le PBS ?** La qualité de l'interface fibre/matrice est le plus souvent abordée par des approches micromécaniques telles que le test de la microgoutte (ou *microbond test*), le test de déchaussement (ou *pull-out test*) ou le test de la fragmentation de la fibre (single fibre fragmentation test (SFFT)). Ces essais permettent une mesure directe de la contrainte interfaciale mais celle-ci est difficile à corrélérer avec les propriétés macroscopiques d'un composite, formulé à partir d'une grande variété de fibres, dont un certain nombre n'ont pas les dimensions adaptées à la réalisation d'un test micromécanique. **Peut-on quantifier la contrainte interfaciale par une approche macroscopique ?**

Dans cette étude, nous chercherons dans un premier temps à **déterminer le taux de fibres optimum pour obtenir le meilleur compromis entre la rigidité et la résistance aux chocs afin de répondre aux contraintes mécaniques exigées par les cahiers des charges automobiles**. Ensuite, nous chercherons à **déterminer quelles interactions permettent le transfert de charges entre la fibre de chanvre et le PBS via le développement d'une nouvelle méthodologie de la « contribution effective des fibres sur la contrainte » (CFC)**. Par utilisation de la théorie de Bowyer et bader, **une méthode de**

quantification de la contrainte interfaciale par une approche macroscopique sera abordée.

Dans cette étude, la démarche s'appuiera sur des comparaisons entre des composites renforcés par des fibres de chanvre et composés de matrices différentes :

- ✓ Matrices avec comportement aux interfaces bien qualifié par la littérature : un poly(propylène-co-éthyène) (P/E) et un poly(propylène-co-éthyène) modifié par greffage d'anhydride maléique (P/EgAM)
- ✓ Matrices d'intérêt : deux poly(butylene succinate) se différenciant principalement par leurs indices d'acides ($21 \cdot 10^{-3}$ eq/kg et $43 \cdot 10^{-3}$ eq/kg, respectivement PBS_21 et PBS_43), révélant ainsi une variabilité de fonctionnalité des bouts de chaîne.

A partir d'essais de traction à rupture, nous développerons une méthodologie basée sur l'analyse de l'évolution des courbes contrainte-allongement et de la contribution effective des fibres dans le composite.

II. Effet des fibres sur les propriétés mécaniques

II.1. Comportement en traction

L'évolution du module d'Young des matériaux composites PBS/fibre de chanvre semble linéaire en fonction du taux de fibres (fraction F_0), comme illustré sur la Figure 37 et dans la littérature (Madsen et al., 2007a). L'incorporation de 27% dans le PBS_21 et de 31% de fibres dans le PBS_43 augmentent le module d'Young respectivement de 590 MPa à 2500 MPa de 650 MPa à 3200 MPa. Par régression linéaire, on peut déterminer les **taux de fibre minimaux à incorporer dans les PBS afin d'atteindre la cible technique (2800 MPa) de 32% et 26% respectivement pour le PBS_21 et le PBS_43**. L'effet renfort des fibres semble plus important pour le PBS_43. Cette différence peut être en partie expliquée par une variation de l'interface fibre/matrice liée à des effets de concentration en bouts de chaîne acide.

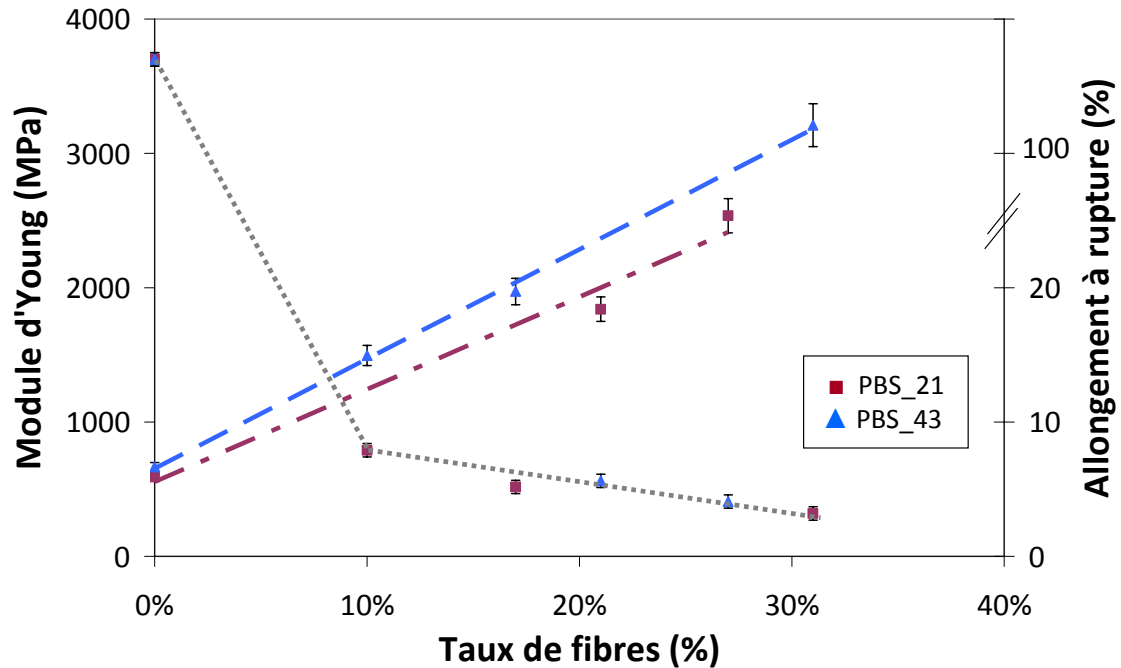


Figure 37 : Evolution de la contrainte à rupture et de l'allongement à rupture en fonction du taux de fibres pour les PBS_21 et PBS_43

L'ajout de fibres génère très rapidement une chute de l'allongement à rupture du matériau et l'évolution semble similaire pour les deux matrices PBS. L'adjonction de 10 % de fibre dans la matrice PBS 43 induit une diminution de l'allongement à rupture d'environ 200% (PBS vierge) à 7,9% (PBS_43/10%_{F0}). Son évolution est ensuite plus faible mais continue de décroître jusqu'à 3,2% pour taux de renfort de 30%. Cette chute importante est généralement attribuée d'une part à la faible déformation à rupture du renfort et d'autre part à la présence de microporosités (ex : défauts de mouillage ou d'adhésion entre la fibre et la matrice) agissant alors comme des sites d'amorce de rupture. **L'ajout de faible quantité de fibres conduit donc à une rapide diminution de la capacité de déformation du matériau.**

II.2. Comportement aux chocs

De manière similaire à la déformation à rupture, l'ajout de fibres induit la chute de la résistance aux chocs Izod comme illustré dans le Tableau 11. La différence est majeure lorsque le matériau n'est pas entaillé. Dans ce cas, nous n'observons pas de rupture du PBS avec un pendule de 5,5J. En revanche, la rupture du PBS_43 renforcé par 10% de fibres est observée avec une énergie de 0,92J (résilience de 22,8kJ/m²). Le PBS_43/17%_{F0} et le PBS_43/31%_{F0} présentent respectivement une résilience de 17,4 kJ/m² et de 14,2 kJ/m². La résilience sur éprouvettes non entaillées est donc dépendante du taux de fibres. Les

éprouvettes peuvent être entaillées afin de créer des amorces de rupture et ainsi les fragiliser. Cela permet d'apprécier la sensibilité à des défauts générateurs de concentration de contrainte tels que la géométrie de pièces ou les défauts de surface. La résilience chute alors rapidement en fonction de la dimension de l'entaille. Quel que soit le taux de renfort, la résilience des matériaux chargés est similaire ($\approx 5,5 \text{ kJ/m}^2$) et il n'y a donc plus d'influence du taux de fibres avec une entaille supérieure à 1mm. Celle du PBS_43 vierge reste significativement plus élevée ($8,2 \text{ kJ/m}^2$). **L'impact du taux de fibres sur la résistance aux chocs est donc principalement observé sur les matériaux non entaillés**, c'est-à-dire sans défauts de surface majeurs. Les résiliences mesurées des PBS renforcés (avec entaille 2mm) sont proches de la valeur cible ($\geq 6 \text{ kJ/m}^2$).

Tableau 11 : Résilience Izod en fonction de l'entaille des matériaux PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre (FC). Les écarts-types sont indiqués entre parenthèse.

Entaille (mm)	Résilience (kJ/m^2)			
	0% FC	10% FC	17% FC	31% FC
0	Pas de rupture	22,8 (1,1)	17,4 (0,9)	14,2 (0,7)
0,1	18,8 (1,2)	11,5 (0,8)	9,9 (0,6)	8,6 (0,5)
0,25	13,8 (0,5)	9,9 (0,4)	7,7 (0,3)	7,2 (0,3)
0,5	11,6 (0,6)	7,9 (0,2)	6,6 (0,4)	6,4 (0,2)
1	8,4 (0,4)	6,2 (0,4)	5,8 (0,3)	6,2 (0,2)
2	8,2 (0,4)	5,3 (0,3)	5,8 (0,3)	5,4 (0,3)

Lors d'un essai choc Izod, la mesure de l'énergie de rupture en fonction de la géométrie de l'éprouvette (largeur w , épaisseur b , entaille a) permet de mesurer l'énergie de propagation de fissure $E_{\text{propagation}}$ et l'énergie d'amorçage de rupture G_{IC} . La quantification de l'énergie de propagation est possible lorsque la propagation de rupture présente un caractère stable, c'est-à-dire qu'à chaque instant un apport d'énergie dE propage la fissure d'une longueur da . Les matériaux étudiés présentent des comportements mixtes comme illustrés dans la Figure 38. Les matériaux PBS_43 renforcés de 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre montrent tous un comportement d'abord instable lorsque l'entaille est faible. Puis après une zone de propagation mixte, la propagation devient stable pour les entailles supérieures à 1mm. Le Tableau 12 montre l'évolution de l'énergie de propagation et l'énergie d'amorçage de rupture en fonction du taux de fibres. Il est difficile de tirer des conclusions définitives, des mesures supplémentaires dans la zone stable permettraient de rendre plus robuste la quantification de cette énergie. Toutefois, il semble bien que **l'énergie**

de propagation de rupture soit plus élevée pour les matériaux renforcés que dans le PBS_43 vierge. Ceci permet donc de mettre en évidence la forte influence de la concentration de contrainte dans le matériau. Le PBS vierge semble particulièrement sensible aux entailles en comparaison des matériaux composites. En revanche, entre 10 et 31%, l'énergie de rupture est peu dépendante du taux de fibres.

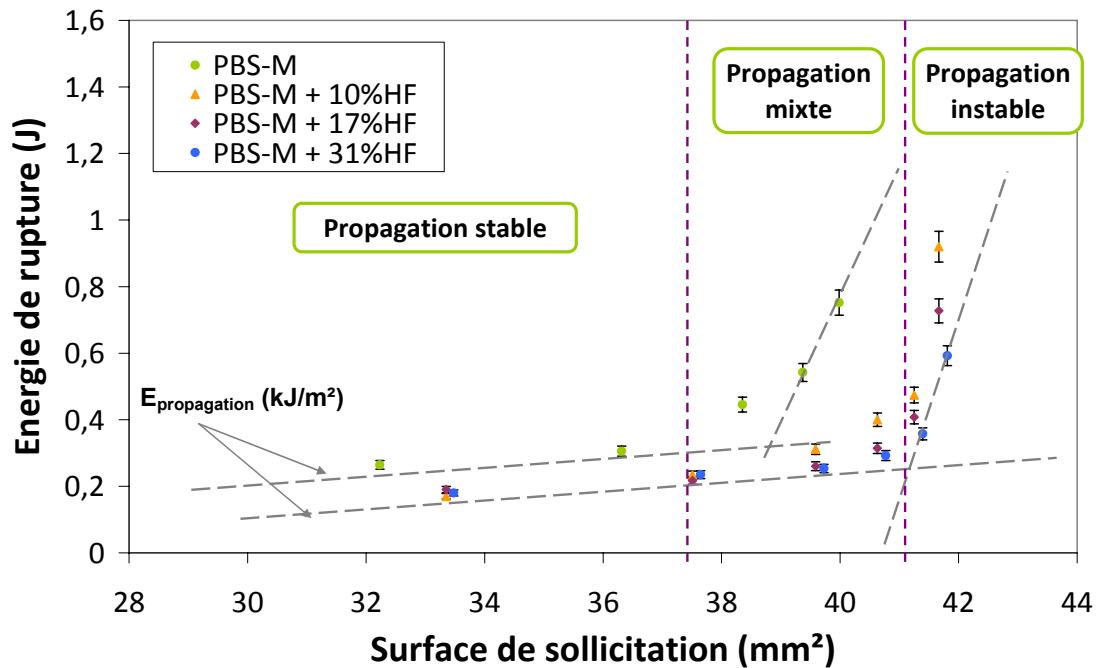


Figure 38 : Énergie de rupture Izod en fonction de la section restante $b.(w-a)$ pour le PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre

Tableau 12 : Energie de propagation et énergie d'amorçage de rupture en fonction du taux de fibres dans le PBS_43

Taux de fibres (%)	$E_{\text{propagation}}$ (kJ/m²)	G_{IC} (kJ/m²)
0	10,8	2,15
10	15,4	1,04
17	14,8	0,98
31	12,6	0,69

La mesure de l'énergie de rupture en fonction de la géométrie de l'éprouvette (largeur w , épaisseur b , entaille a) et du facteur de calibration Φ (Krawzak, 1999) permet d'estimer l'énergie d'amorçage de fissure G_{IC} comme illustré sur la Figure 39 . Le Tableau 12 montre clairement que le taux de fibres diminue l'énergie d'amorçage de rupture G_{IC} . Cette valeur est représentative de la capacité du matériau à absorber une énergie sous forme élastique

avant initiation et propagation de la fissure. Comme montré précédemment, les fibres diminuent significativement l'allongement à rupture et donc la capacité de déformation du matériau. Ceci conduit à une baisse de l'absorption d'énergie cinétique sous forme élastique. **Le taux de fibre aura donc une influence particulièrement significative sur les pièces ayant de faibles concentrations de contraintes** (et donc peu de défauts).

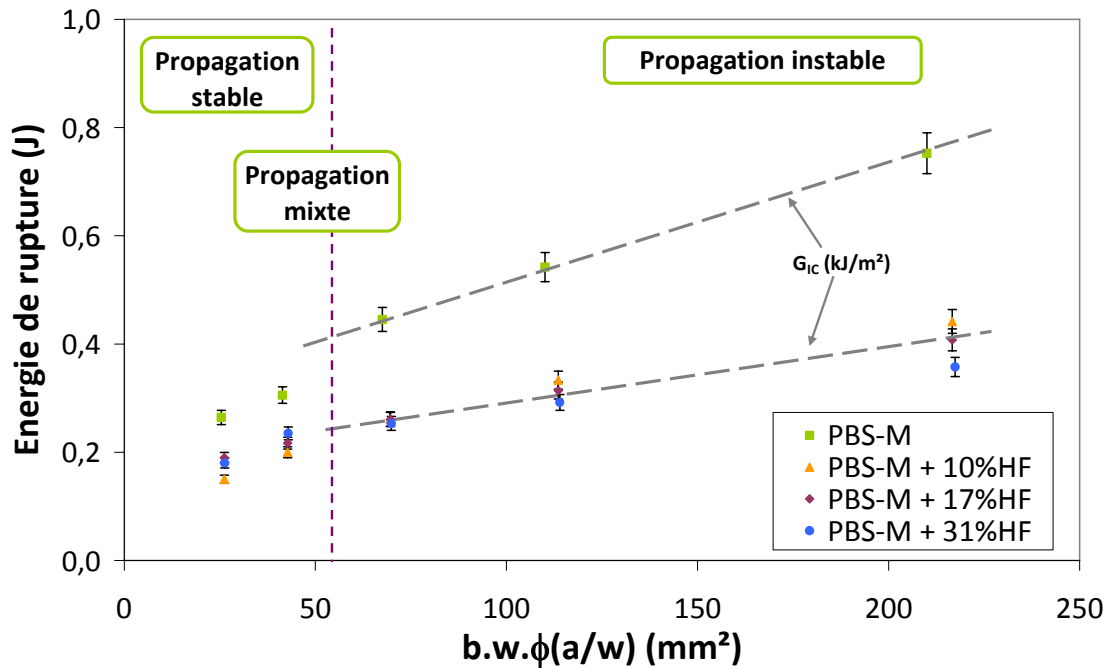


Figure 39 : Énergie de rupture Izod en fonction de $b.w.\Phi(a/w)$ pour le PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre

L'un des enjeux majeurs pour respecter les contraintes mécaniques du profil technique ciblé est le compromis rigidité / tenue aux chocs. Dans notre étude, nous avons montré que le taux de fibres minimal à incorporer pour atteindre la rigidité cible ($E=2800$ MPa) différerait selon la matrice PBS. Les PBS_43 et PBS_21 doivent être renforcés respectivement par 26% et 32% de fibres de chanvre. Concernant les propriétés aux chocs, il n'existe pas de relation monotone entre la résilience et le taux de fibres. Peu de différences entre les deux matrices PBS ont été observées (résultats non présentés). L'essai de choc Izod entaillé (2mm) est le plus couramment utilisé car il permet de différencier plus aisément des matières aux comportements différents (de fragile à ductile). Dans notre étude, il n'existe pas de différence majeure entre les matériaux renforcés. La résilience des matériaux composites, ainsi que l'énergie de propagation, est alors indépendante du taux de fibres. Le PBS_43 vierge montre cependant une résilience plus élevée. Lorsque le facteur de concentration de contraintes diminue (faible entaille), des différences de comportement se

révèlent. La résilience ainsi que l'énergie d'amorçage de fissures est alors corrélée au taux de fibres. Il est cependant difficile de savoir dans quelle mesure ces différences vont influencer des propriétés à rupture sur pièces automobiles (méthodologie par mesure de l'énergie de rupture suite à la chute d'un impacteur). En effet, si ces pièces ne contiennent pas d'amorce de rupture volontaire durant les essais, il est probable que la géométrie ou les défauts de surface, liés à la conception ou à l'injection, auront une incidence sur l'énergie mesurée. Seuls des essais sur pièces réelles permettront de déterminer l'impact du taux de fibre sur les propriétés au choc. A partir des résultats obtenus sur éprouvettes, et compte-tenu du taux de fibres critique pour la valeur de module d'Young, le taux de fibres optimal dans les matériaux composites semble être de 30%.

III. Contribution effective des fibres (CFC)

III.1. Méthodologie

Dans un matériau composite, l'interface fibre/matrice est l'un des paramètres majeurs influençant les propriétés finales du matériau (ex : mécanique, tenue à la fatigue). La qualité d'interface conditionne le transfert de charges entre la matrice et la fibre et donc la sollicitation du renfort. L'ajout de fibres dans une matrice polymère conduit à l'augmentation du module d'Young du matériau, et la contrainte nécessaire pour obtenir une déformation donnée est donc supérieure à celle de la matrice vierge. Cette augmentation traduit donc bien le transfert de charges qui existe entre la matrice, de module plutôt faible, et la fibre de renfort, de module plus élevé. De manière plus globale, l'évolution de la contrainte du matériau composite en fonction de la sollicitation peut donc être indirectement reliée à l'interface fibre / matrice. La Figure 40 (a) montre l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement pour les matériaux composites constitués de PBS_43 renforcé par différents taux de fibres de chanvre (0%, 10%, 17%, 27% en masse). Pour un allongement donné, la contrainte mesurée augmente en fonction du taux de fibres dans le matériau. La Figure 40 (b) reporte l'évolution de la contrainte en fonction du taux de fibres pour différents allongements. Cette figure montre qu'il existe une relation linéaire entre l'évolution de la contrainte mesurée et du taux de fibres à iso-allongement. **Le coefficient directeur de ces droites permet alors de déterminer la « contribution des fibres sur la contrainte » (ou coefficient CFC) en fonction du domaine de déformation du matériau.** Ce coefficient est alors relié à la contribution effective des fibres sur le renforcement du matériau et donc lié au transfert de charges. Cette représentation de la contribution des fibres à l'aide d'un seul coefficient résulte d'une idéalisation de la contribution des fibres. En plus de l'effet « taux de fibres », de nombreux paramètres peuvent influencer sur l'évolution de la contrainte : la

transcristallinité (Le Duigou et al., 2009b), la porosité (Madsen et al., 2007a), la qualité de dispersion des fibres (Morán et al., 2007)...

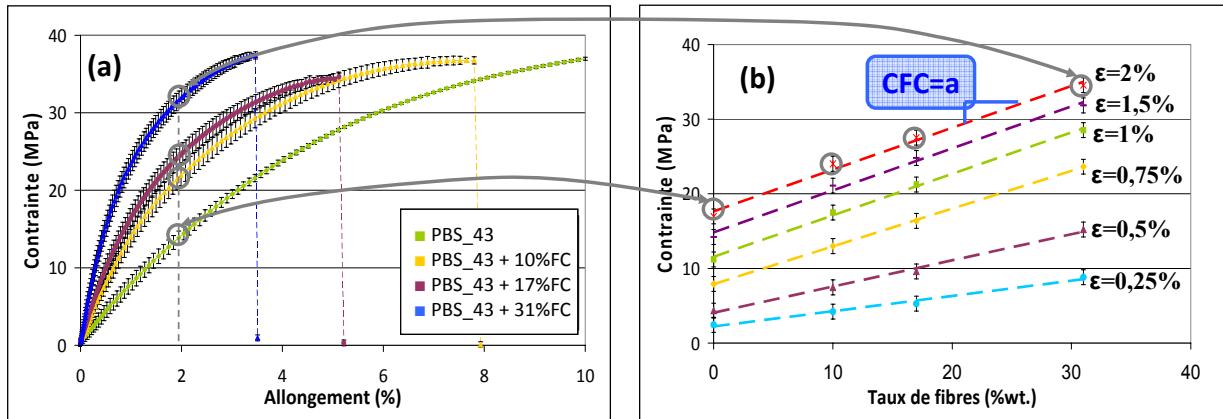


Figure 40 : (a) Courbes de traction contrainte-allongement pour les matériaux PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre ; (b) Evolution de la contrainte pour le PBS_43 en fonction du taux de fibres et de l'allongement.

III.2. Effet de la fonctionnalité sur le coefficient CFC

L'évolution de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) permet alors de comparer la contribution effective des fibres dans différentes matrices indépendamment de leurs propriétés mécaniques. La Figure 41 montre l'évolution du coefficient CFC en fonction de l'allongement pour différentes matrices : un copolymère poly(propylène-co-éthylène) non modifié, un copolymère poly(propylène-co-éthylène) modifié par greffage avec de l'anhydride maléique et deux poly(butylène succinate) se différenciant principalement par leurs indices d'acide (§I.1.1 du chapitre « Matériels et méthodes »). De nombreux travaux (Arbelaz et al., 2005; Vignon et al., 1996) montrent que la nature des interactions diffère drastiquement, entre une polyoléfine (PP ou PE) non modifiée et une polyoléfine greffée avec de l'anhydride maléique. Dans le 1^{er} cas, il n'existe pratiquement aucune interaction chimique. Le renforcement par les fibres naturelles est plutôt faible et il est généralement montré que la rupture du matériau intervient via des mécanismes de déchaussement entre la fibre et la matrice. Dans le cadre de polyoléfines greffées avec de l'anhydride maléique, les propriétés mécaniques (ex : rigidité, contrainte à rupture) sont plus élevées résultant d'une meilleure interface entre la fibre et la matrice. La réaction de l'anhydride maléique avec les groupements hydroxyles de la fibre (cellulose, hemicellulose, lignine) forment des liaisons esters. Ces interactions entre la fibre et la matrice sont alors souvent suffisamment élevées pour engendrer une rupture de la fibre. La fibre est alors davantage sollicitée et confère au

matériau composite de meilleures propriétés mécaniques. A partir de ces éléments, nous établirons dans cette étude **les hypothèses d'interactions fibre/matrice suivantes** :

- PP + fibres de chanvre : pas ou peu d'interactions chimiques
- PPgAM + fibres de chanvre : existence de liaisons covalentes

La Figure 41 montre que pour chaque matrice, le coefficient CFC augmente progressivement à faible allongement puis passe par un maximum avant de diminuer. En comparaison avec les autres matrices, l'évolution du coefficient CFC apparaît particulièrement différente dans le cas du PP. De 0% à environ 0,6% d'allongement, l'évolution du coefficient CFC est similaire pour les quatre matrices. La superposition est particulièrement remarquable pour le PP, le PPgAM et le PBS_43. On observe cependant un comportement légèrement différent avec le PBS_21.

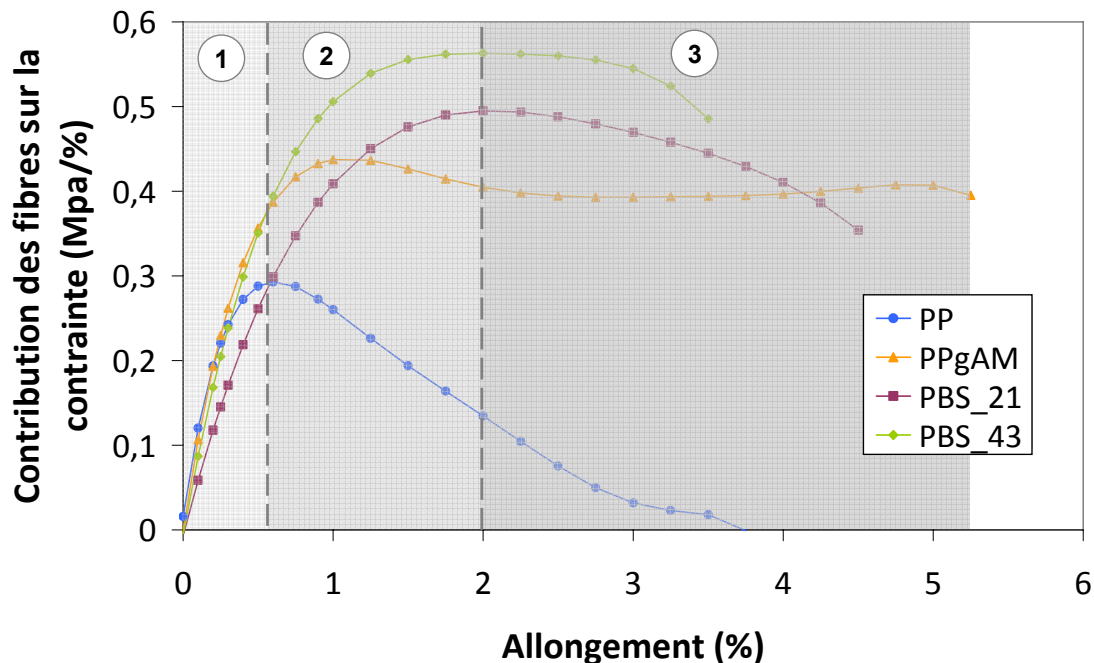


Figure 41 : Evolution de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) en fonction de l'allongement pour les matrices PP, PPgAM, PBS_21 et PBS_43

A partir des hypothèses émises sur les interactions entre les matrices PP et les fibres de chanvre, la contribution effective des fibres dans un faible domaine de déformation (0% à 0,6%) semble être particulièrement liée à des interactions de nature « physique ». Plusieurs études ont montré par microscopie optique polarisée l'existence d'une zone de transcrystallinité entre les fibres naturelles et le polypropylène (Zafeiropoulos et al.) ; (Felix et al., 1994) ou les polyesters (Le Duigou et al., 2009b), les fibres agissant alors en site de nucléation durant la cristallisation. Concernant les interactions avec le poly(butylene

succinate), aucune étude ne semble avoir été reportée. Dans le cadre de notre étude, il a été montré que les fibres ne modifiaient ni la cinétique de cristallisation ni l'enthalpie de cristallisation et donc n'agissaient pas comme agent nucléant (paragraphe II en Annexe). La rapide cinétique de cristallisation du PBS peut expliquer ce phénomène. Toutefois, bien que le renfort ne semble pas affecter la cristallinité de la matrice, cela ne permet pas de conclure sur la présence d'une éventuelle zone de transcristallinité entre le PBS et la fibre de chanvre. Toutefois, si dans cette étude il semble que les interactions « chimiques » soient peu influentes dans un faible domaine de déformation, la littérature montre que celles-ci conduisent à une augmentation du module d'Young (Arbelaiz et al., 2005).

A 0,6% d'allongement, la contribution effective des fibres dans le PP atteint un maximum ($CFC_{max}=0,29$ MPa/%) puis chute brutalement et tend rapidement vers zéro jusqu'à la rupture du matériau ($\epsilon_{rupt}=3,9\%$). En revanche, elle continue d'augmenter pour le PPgAM et les deux PBS. Le maximum est atteint pour le PPgAM à 1% d'allongement ($CFC_{max}=0,43$ MPa/%), à 2% pour le PBS_21 ($CFC_{max}=0,49$ MPa/%) et à 2% pour le PBS_43 ($CFC_{max}=0,56$ MPa/%). La contribution effective maximum est donc supérieure dans le PBS_43 en comparaison du PBS_21, du PPgAM et du PP. Compte-tenu des hypothèses émises sur les interactions, il apparaît qu'au-delà d'un allongement de 0,6% la contribution effective des fibres sur la contrainte est majoritairement associée aux interactions chimiques entre la fibre et la matrice. La diminution de la contribution des fibres dans le PP est probablement associée au déchaussement progressif de l'ensemble des fibres, alors que la contribution continue d'augmenter dans le PPgAM et les PBS grâce aux interactions chimiques (liaisons covalentes, liaisons hydrogène).

L'évolution post-maxima diffère ensuite entre les matrices. Dans le PPgAM, la contribution des fibres chute faiblement puis reste globalement constante jusqu'à la rupture du matériau ($\epsilon_{rupt}=5,4\%$). Dans le PBS_21, la contribution chute lentement jusqu'à la rupture du matériau ($\epsilon_{rupt}=4\%$). Cette différence de comportement résulte probablement de la différence d'intensité d'interactions entre les deux matrices et les fibres. La contribution des fibres dans le PBS_21, et donc les interactions entre le PBS_21 et la fibre, semble être particulièrement dépendante du domaine d'allongement du matériau. Il est donc probable que les interactions soient principalement associées à des interactions polaires et hydrogène entre les groupements hydroxyles de la fibre et les groupements esters, hydroxyles et carboxyles du polymère. A partir de 2% d'allongement, la diminution très progressive du coefficient CFC montre que ces liaisons sont petit à petit rompues. Ces interactions non covalentes étant par définition réversibles, une réversibilité du mécanisme d'interaction au cours du processus d'endommagement n'est pas exclue ; ceci expliquerait l'étalement du coefficient CFC sur une large gamme de déformation.

Dans le cas du PPgAM, le coefficient CFC présente un maxima puis une valeur plateau que l'on peut associer à deux étapes distinctes du mécanisme d'endommagement. La présence de liaisons covalentes (liaisons esters) formées entre l'anhydride maléique et les groupements hydroxyles de la fibre de chanvre semble contribuer aux deux étapes, avec, par rapport au comportement du PP, un décalage du maxima, puis l'apparition de la valeur plateau. Tout ou partie de ces liaisons fortes ne serait donc pas affectées au cours de la première étape ; ces liaisons permettraient donc un transfert de charge constant jusqu'à la rupture du matériau.

Concernant le PBS_43, la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) semble passer par un palier avant de chuter progressivement jusqu'à la rupture ($\epsilon_{rupt}=3,5\%$). Ce comportement apparaît donc comme intermédiaire entre la chute post-maxima du coefficient CFC dans le PBS_21 et le plateau observé pour le PPgAM. La plus forte concentration de fonctions acide carboxylique du PBS_43 pourrait induire la formation de liaisons esters entre le polymère et la fibre, analogues aux liaisons covalentes classiquement décrites pour le PPgAM. Ceci pourrait expliquer la contribution maximum supérieure dans le PBS_43, tout comme la présence d'un pseudo plateau.

De manière générale, il semble bien que **l'évolution de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) soit caractéristique des modes d'interaction entre la fibre et la matrice**. L'évolution post-maxima semble particulièrement liée à la réactivité du polymère et des interactions covalentes éventuellement créées. A partir des ces essais, nous déduisons donc **trois modes de transferts de charge fibre/matrice majeurs en fonction du domaine d'allongement** (Figure 41):

1. entre 0 et 0,6% d'allongement : dans le domaine élastique, le transfert de charges est lié principalement à des interactions « physiques » entre la fibre et la matrice (ex : mouillage, transcrystallinité).
2. entre 0,6% et 2% d'allongement : transfert de charges majoritairement lié à des interactions chimiques entre la fibre et la matrice (liaisons covalentes, liaisons hydrogène)
3. supérieur à 2% d'allongement : transfert de charges majoritairement lié aux interactions chimiques dues aux liaisons covalentes

D'après cette étude, dans le domaine élastique ce sont donc principalement les interactions « physiques » qui contribuent au renfort du matériau composite et donc au module d'Young. Toutefois, la littérature reporte régulièrement l'influence de la qualité d'adhésion entre la fibre et la matrice sur le module d'Young. Il apparaît donc étonnant de mettre en évidence que la contribution des fibres est aussi similaire entre toutes les matrices dans ce domaine d'allongement. La Figure 42 montre par analyse DMA l'évolution du

module élastique pour le PBS_21 renforcé avec 27% de fibres de chanvre en fonction de la température. La contribution des fibres sur le module (CFM) est également reportée. Elle est calculée selon la même méthodologie que la contribution des fibres sur la contrainte (paragraphe III de ce chapitre). Le module élastique chute très fortement au passage de la transition vitreuse ($\tan \delta \approx -10^\circ\text{C}$) puis plus faiblement au passage de la transition sur-vitreuse ($\theta_{\text{sup-Tg}} \approx +40^\circ\text{C}$). Lorsque le PBS fond ($\theta \approx 110^\circ\text{C}$), le module du matériau composite tend rapidement vers 0. L'évolution de la contribution des fibres sur le module varie également en fonction de la température. La contribution diminue faiblement jusqu'au passage de la transition vitreuse où l'on observe une inflexion. Ensuite la diminution de la contribution est identique à celle observée dans la zone sous-vitreuse. Puis au passage de la transition sur-vitreuse, la contribution décroît alors plus rapidement. Dans cette gamme de température, les propriétés des fibres naturelles varient peu puisque les transitions vitreuses des constituants unitaires (cellulose, hemicellulose et lignine) sont supérieures à 100°C (avec une humidité inférieure à 10%). Considérant cette hypothèse, l'évolution de la contribution des fibres sur le module semble donc liée aux interactions entre la fibre et la matrice. Comme précédemment évoqué, le PBS et la fibre de chanvre semblent former des liaisons hydrogène. L'augmentation de la température diminue l'intensité de ces liaisons faibles et réversibles et peut ainsi expliquer la diminution de la contribution des fibres sur le module élastique. La diminution de la contribution des fibres sur le module pourrait donc être en partie liée à la diminution des interactions chimiques entre la fibre et le PBS.

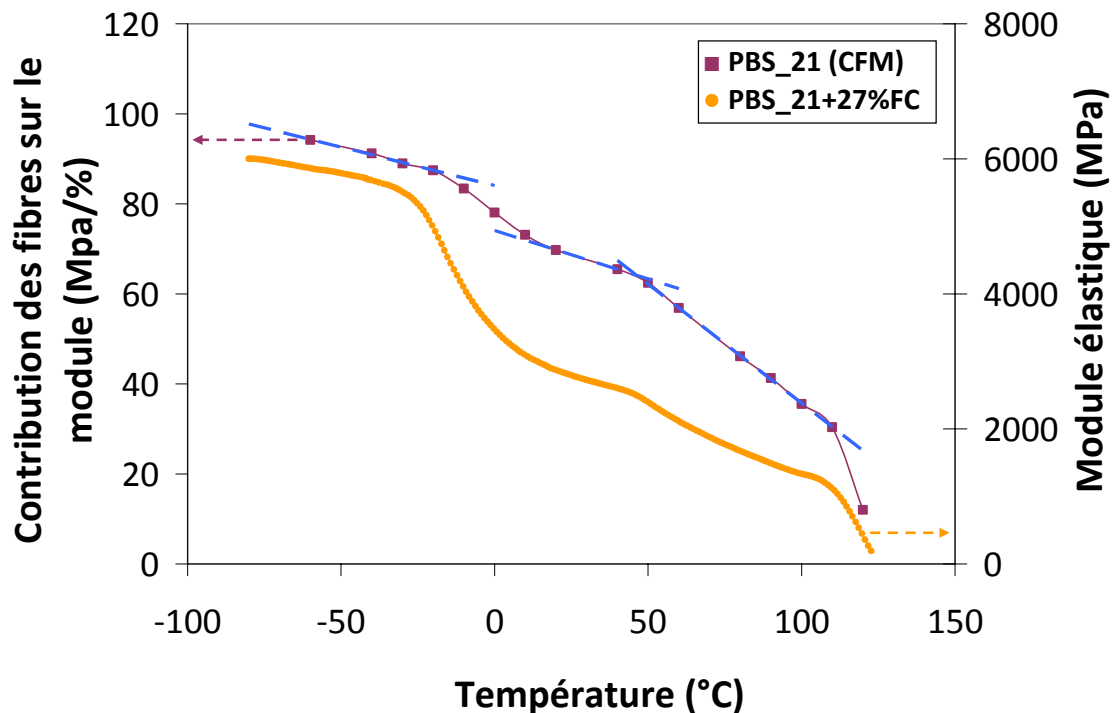


Figure 42 : Evolution de la contribution des fibres sur le module d'élasticité en fonction de la température

IV. Quantification de la contrainte interfaciale

IV.1. Relation entre l'interface et le coefficient CFC

La Figure 43 montre l'évolution de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) et l'évolution de la contrainte du PP renforcé par 20% de fibres de chanvre. Il apparaît clairement que pour un domaine de déformation faible, les fibres contribuent au renforcement du matériau. A partir d'un certain allongement critique, l'évolution de la contrainte fléchit pour tendre vers la contrainte du PP non renforcé ($\epsilon \approx 3,5\%$). Les fibres ne contribuent alors plus au renfort du matériau comme cela est représenté par la courbe d'évolution de la contribution des fibres sur la contrainte. **L'allongement correspondant au maxima du coefficient CFC est donc bien représentatif d'un allongement critique** ($\epsilon_{\text{critique}} \approx 0,6\%$) **à partir duquel le mécanisme de transfert de charge est modifié**. A cet allongement, l'interface commence à être endommagée résultant probablement du déchaussement des fibres avec le polymère. Ce mécanisme d'endommagement est ensuite progressif jusqu'à environ 3,5% d'allongement, déformation à partir de laquelle les fibres sont probablement majoritairement déchaussées.

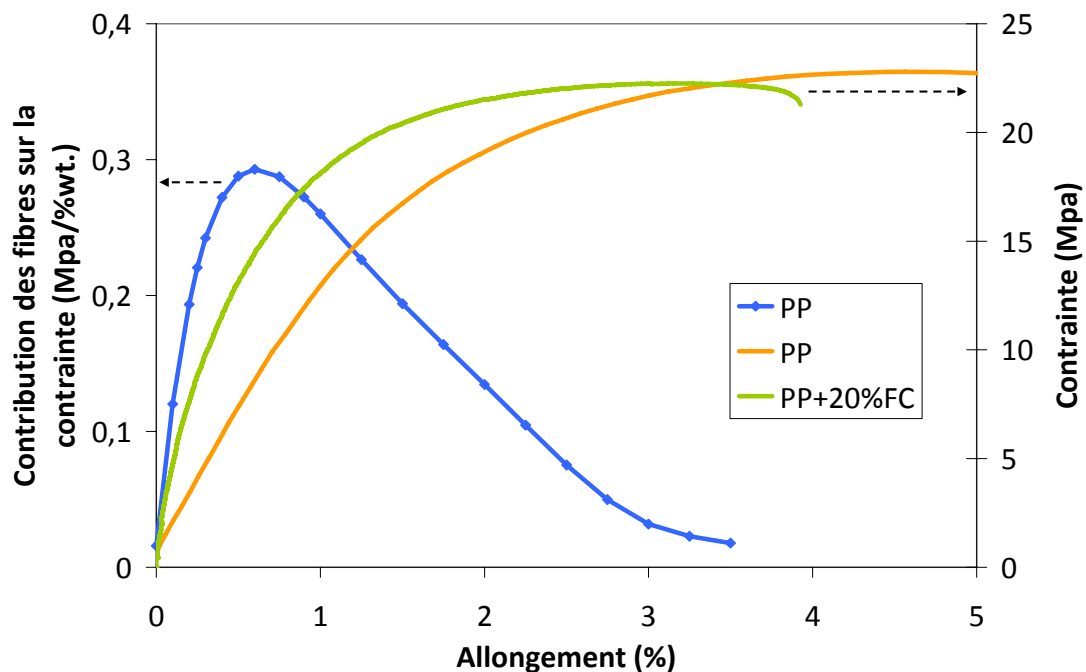


Figure 43 : Evolution de la contrainte et de la contribution des fibres sur la contrainte et pour les matériaux PP et PP+20%FC.

Ce comportement particulier du composite PP/chanvre, dont le coefficient CFC est pratiquement nul à la rupture du matériau, est illustré par les images de faciès de rupture

obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et présentées dans la Figure 44. Il apparaît clairement que c'est dans le composite PP/fibres de chanvre que l'on observe le plus de fibres apparentes, et qui ont donc été déchaussées (Figure 44 (a)). Cela confirme donc la faible adhésion entre cette matrice et les fibres végétales déterminées par la méthode de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC). En effet, au-delà du maxima du coefficient CFC, caractéristique d'un endommagement de l'interface, celui-ci chute fortement jusqu'à atteindre une valeur nulle au moment de la rupture. La Figure 44 (b) confirme bien que le mécanisme de rupture principal du composite est attribué au déchaussement des fibres, révélé par les zones noires entourant les fibres, démontrant ainsi la rupture de l'interface par déchaussement. L'incorporation d'anhydride maléique permet de diminuer de façon significative le nombre de déchaussement de fibres (Figure 44 (c)). Toutefois, lorsque l'agrandissement est plus important (Figure 44 (d)), on observe à la fois des cavités noires caractéristiques d'un déchaussement ainsi que des fibres qui semblent avoir été cassées durant la sollicitation mécanique. La rupture du composite est donc à la fois due à une rupture de l'interface et à une rupture des fibres, comportements mis en évidence par la méthode CFC par l'observation d'un maxima et d'une contribution des fibres élevée au moment de la rupture. Les faciès de rupture des composites avec les matrices PBS_21 (Figure 44 (e)) et PBS_43 (Figure 44 (g)) sont similaires à ceux du PPgMA. On y observe peu de fibres apparentes ce qui confirme la bonne adhésion « naturelle » entre le PBS et les fibres de chanvre. **Le caractère semi-polaire de la matrice permet donc bien de former des interactions chimiques avec le renfort et ainsi une bonne interface** et l'obtention de ruptures de fibres telles que représentées en Figure 44 (f) et Figure 44 (h). De manière générale, **la méthode développée de la contribution des fibres sur la contrainte semble donc bien pertinente pour décrire de manière qualitative le comportement à rupture des matériaux composites étudiés.**

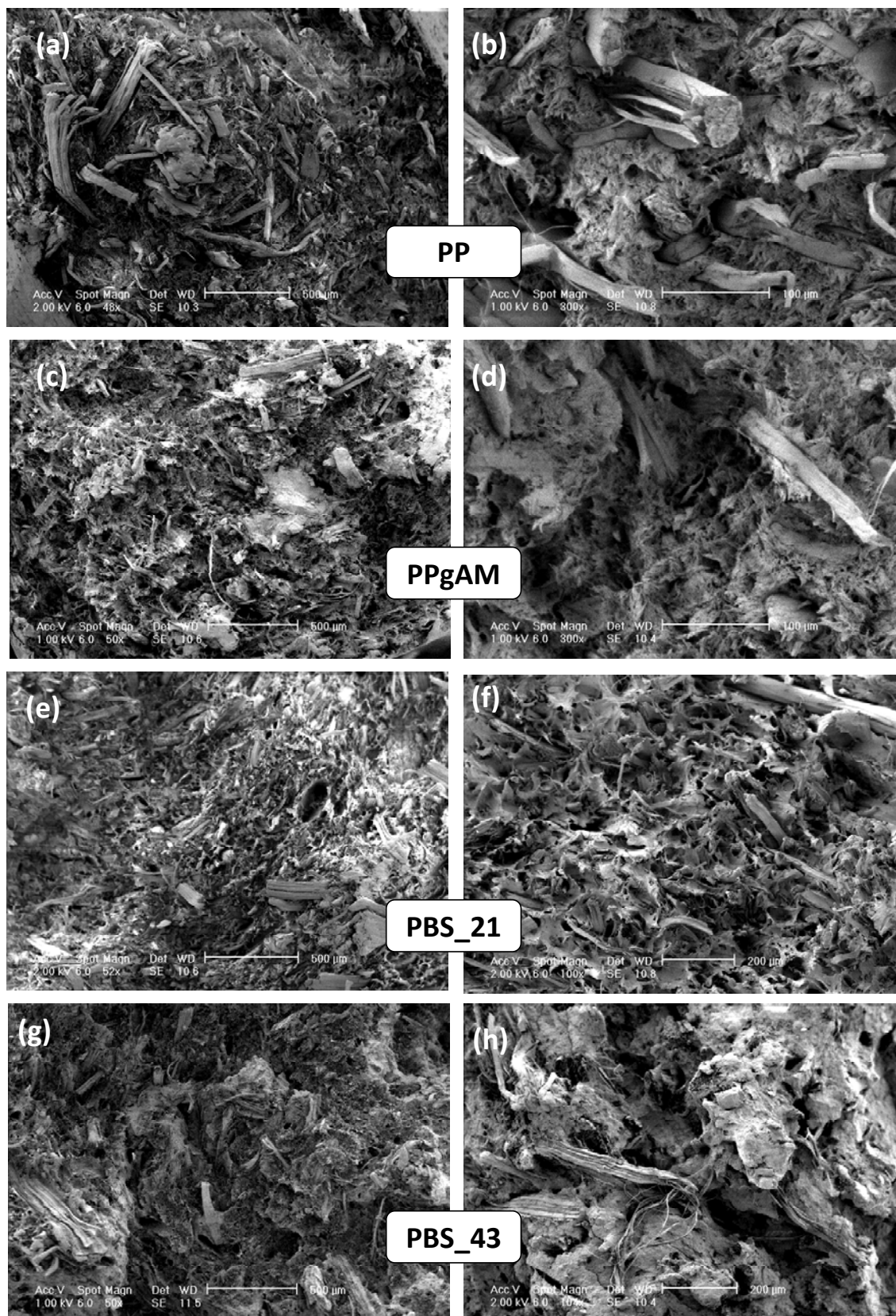


Figure 44 : Images de faciès de rupture obtenus par MEB de composites avec matrices PP, PPgMA, PBS_21 et PBS_43 renforcés respectivement par 20%, 20%, 21% et 17% de fibres de chanvre (fraction F0)

IV.2. Définition du modèle de calcul

Afin de qualifier la qualité de l'interface de manière quantitative, il est possible d'utiliser la méthode de Bowyer et Bader (Bowyer et al., 1972), qui proposent un modèle stipulant qu'à chaque déformation ε_C du composite, il existe une longueur de fibre critique L_ε telle que :

$$L_\varepsilon = E_F \cdot \varepsilon_C \cdot d / 2\tau \quad \text{Eq. 12}$$

Où L_ε est la longueur de la fibre, E_F est le module d'Young de la fibre, ε_C est la déformation du matériau, d est le diamètre de la fibre et τ est la contrainte interfaciale.

D'après ce modèle, la contrainte interfaciale peut être calculée à partir de l'analyse de la morphologie des fibres et de l'évolution contrainte-allongement du matériau. **L'allongement correspondant au maximum de la contribution des fibres sur la contrainte peut être associé à la contrainte interfaciale de la fibre « moyenne »**. On peut supposer que cette déformation critique correspond à une longueur critique moyenne qui correspondrait à la longueur de la fibre moyenne de la population de fibres. A partir des caractéristiques morphologiques des fibres de chanvre, il est donc possible de calculer la contrainte interfaciale telle que :

$$\tau = \frac{E_F \cdot \varepsilon_C}{2} \times \frac{d}{L_\varepsilon}$$

Avec $E_F = 44,5$ GPa (Bourmaud et al., 2009) et ε_C égale à la déformation au maxima du coefficient CFC. Malheureusement, il a été impossible de réaliser les mesures de morphologie des fibres dans les compounds avec du polypropylène. La matrice se solubilise mal dans le xylène à 120°C et des traces de matrice sont présentes sur les fibres extraites. Les analyses qui en résultent sont faussées et ne sont donc pas exploitables. Dans nos calculs, nous émettrons donc l'hypothèse d'un ratio L_{tot}/D identique dans tous les matériaux composites, et donc indépendant du taux de fibres et de la nature de la matrice. La valeur du ratio L_{tot}/D prise pour les calculs sera égale à 13,9 (cf. paragraphe III.1 du chapitre « Signification du ratio L/D pour une fibre naturelle »).

Les contraintes interfaciales ainsi calculées sont de 7,6 MPa pour le PP, 12,6 MPa pour le PPgAM et 25,2 MPa pour les PBS_21 et PBS_43 telles que reportées dans le Tableau 13 et la Figure 45. Le Tableau 13 compare ces valeurs, déterminées par le couplage de la méthodologie de la contribution des fibres sur la contrainte et le modèle de Bowyer et Bader (ou CFC+B&B), et les méthodes usuellement reportées dans la littérature. De manière générale, les contraintes interfaciales mesurées par la méthode SFFT (ou « single fibre fragmentation test ») semblent systématiquement supérieures à celles mesurées par la méthode de la microgoutte.

Tableau 13 : Contraintes interfaciales τ de polymères renforcés par des fibres naturelles : comparaison de la méthode développée (basée sur le modèle de Bowyer et Bader modifié) et des valeurs données par la littérature.

Composite	Contrainte interfaciale (MPa)			
	Méthode μ goutte	Méthode SFFT	Méthode Bowyer et Bader	Méthode CFC + Bowyer et Bader
PE/sisal	2-2,5 ^[6,7]	4-5,4 ^[6,7]	n.d.	n.d.
PP/chanvre	3,5-7,8 ^[2, 5, 11]	n.d.	n.d.	7,6
PP/lin	n.d.	4,5 ^[12]	n.d.	n.d.
PPgAM/chanvre	5,8-7,2 ^[2,3,13]	15,4 ^[8]	6,7 ^[3]	12,6
PPgAM/lin	n.d.	12,5 ^[12]	n.d.	n.d.
PLA/lin	12,5-22 ^[1,4]	n.d.	n.d.	n.d.
PHB/lin	10 ^[4]	n.d.	n.d.	n.d.
Polyester insaturé/lin	14,2 ^[10]	n.d.	n.d.	n.d.
PBS/chanvre	n.d.	n.d.	n.d.	25,2

La contrainte interfaciale entre les polyoléfines (PP et PE) et les fibres végétales (lin et chanvre) est comprise entre 2 MPa et 8 MPa selon la méthode utilisée. Pour notre matériau composite PP renforcé par des fibres de chanvre, la valeur de 7,6 MPa estimée par la méthodologie CFC+B&B est donc en bonne cohérence avec les valeurs de la littérature.

La fonctionnalisation du polypropylène avec de l'anhydride maléique conduit à une faible augmentation de la contrainte interfaciale mesurée par la méthode de la microgoutte (5,8 MPa à 7,2 MPa). La contrainte interfaciale mesurée par la méthode SFFT est significativement plus élevée, de 12,5 MPa à 15,4 MPa, soit une adhérence environ 50% supérieure au PP non modifié. La contrainte interfaciale de 12,6 MPa mesurée par la méthode CFC+B&B est donc bien corrélée avec les valeurs obtenues par le test SFFT ; les deux tests sont basés sur une approche expérimentale macroscopique.

Peu de travaux reportent l'étude de la contrainte interfaciale entre les polyesters et les fibres naturelles et il n'y en a aucun concernant le poly(butylene succinate). D'après les valeurs reportées, l'adhérence interfaciale entre les fibres naturelles et les polyesters est supérieure au PPgAM (10 à 22 MPa). La contrainte interfaciale mesurée pour le système PBS/fibre de chanvre (25,2 MPa) est supérieure celle reportée pour le PLA/lin (22 MPa), qui

présente pourtant théoriquement une plus forte aptitude à établir des interactions faibles (plus forte concentration de groupements esters). Cet écart peut s'expliquer par la différence de méthodologie, le test de la microgoutte reportant des valeurs en moyenne plus faibles que pour les autres méthodes. Les zones de transcrystallinité peuvent également influencer sur la contrainte interfaciale. L'interface PLA/lin semble particulièrement sensible à ce phénomène de par la forte variabilité du taux de cristallisation du PLA aux conditions de transformation (Le Duigou et al., 2009b). Le poly(butylene succinate) cristallise très rapidement et il est donc probable que des zones de transcrystallinité apparaissent systématiquement et contribuent donc à la contrainte interfaciale déterminée dans notre étude.

D'après ces éléments, **la quantification de la contrainte interfaciale par la méthode de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) couplée au modèle de Bowyer et Bader (B&B) apparaît donc comme pertinente**. Elle permet donc d'obtenir facilement une valeur représentative de la population des fibres et des conditions de mise en œuvre réelles (mouillage, cristallisation, transcrystallinité...) à partir de courbes contrainte-allongement et de la caractérisation morphologiques des fibres.

La formation de liaisons covalentes entre le PPgAM et la fibre conduit donc à une augmentation significative de la contrainte interfaciale. Toutefois, les interactions formées entre le PBS et la fibre de chanvre engendrent une contrainte interfaciale et une CFC maximale significativement plus élevée qu'avec le PPgAM. Bien que de faible intensité, **la concentration élevée en liaisons hydrogène (entre les liaisons esters du PBS et les fonctions hydroxyles de la fibre) conduit donc à une adhésion forte entre la fibre et le PBS**. En revanche, les interactions chimiques dues aux liaisons faibles sont plus dépendantes du domaine de déformation que celles dues aux liaisons fortes comme illustré sur la Figure 45.

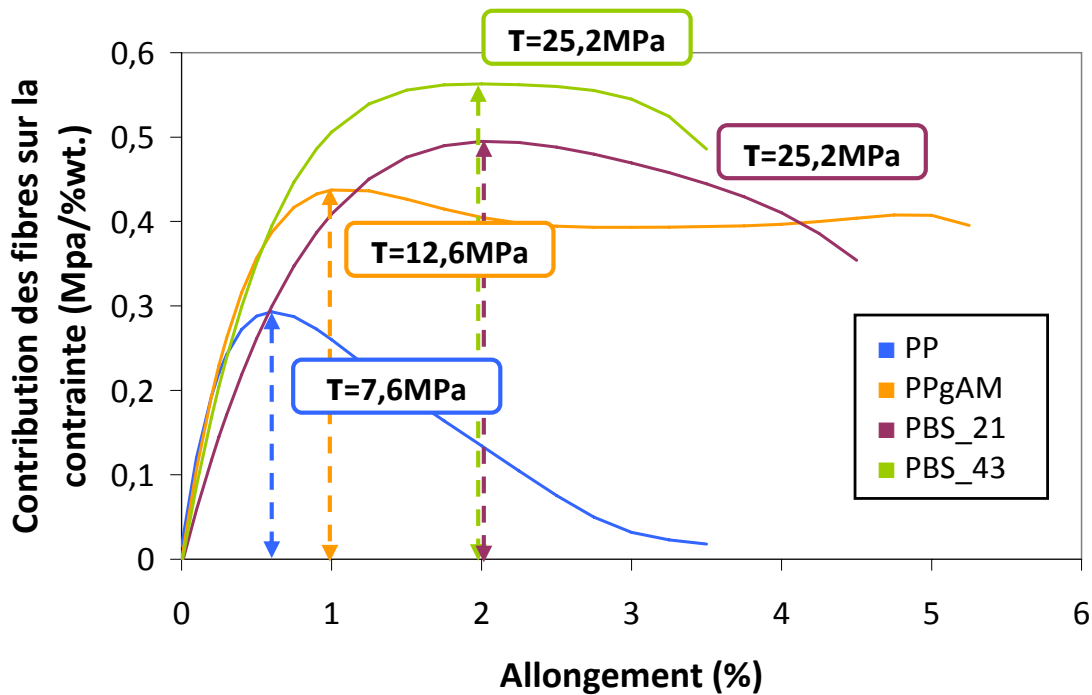


Figure 45 : Contraintes interfaciales et évolution de la contribution des fibres sur la contrainte pour les matrices PP, PPgAM, PBS_21 et PBS_43 renforcées par des fibres de chanvre.

V. Conclusion

L'incorporation de fibres de chanvre dans le poly(butylene succinate) modifie grandement les propriétés mécaniques. La rigidité augmente significativement tandis que la résistance à l'impact chute. Selon la matrice PBS renforcée (PBS_21 ou PBS_43), l'effet de renfort diffère. Ainsi, **le taux de fibres minimal à incorporer dans la matrice pour atteindre la valeur cible ($E=2800$ MPa) est de 32% pour le PBS_21 et de 26% pour le PBS_43**. La corrélation entre la résilience Izod et le taux de fibres est moins évidente. L'évolution n'est absolument pas monotone et dépend de la concentration de contraintes avant sollicitation. Lorsque l'éprouvette est entaillée à 2 mm, la résilience des matériaux composites PBS_43 / fibres de chanvre est similaire ($\approx 5,5$ kJ/m²). Dans ce domaine de concentration de contraintes, il n'y a pas de corrélation avec le taux de fibres. En revanche, l'ajout de fibres contribue bien à fragiliser le matériau puisque la résilience du PBS_43 vierge est significativement plus élevée (8,2 kJ/m² avec une entaille de 2mm). Cet effet est également constaté via des essais de traction, l'allongement à rupture, supérieur à 100% pour le PBS vierge ($\epsilon \approx 200\%$), chute à 7,9% avec l'incorporation de 10% de fibres. Lorsque l'éprouvette est faiblement entaillée, la résilience est davantage corrélée aux taux de fibres. L'énergie d'amorçage de la rupture G_{IC} varie également en fonction du taux de fibres. Cela met en évidence **la corrélation entre le taux de fibres et la diminution de la capacité d'absorption d'énergie sous forme élastique**. Le choix du taux de fibre optimal pour la

résistance au choc s'avérera donc compliqué à partir des mesures de choc Izod. Des essais supplémentaires sur pièces seront donc sans doute indispensables. Toutefois, d'après ces éléments et en s'appuyant sur le profil technique cible standard, **le choix d'un taux de fibres de 30% apparaît comme étant le plus pertinent.**

D'après la littérature, la résistance aux chocs et la rigidité sont généralement dépendants de la qualité l'interface entre la fibre et la matrice. Dans un matériau composite, le transfert de charges contribue au renfort effectif de la matrice. Dans cette étude, ce phénomène est mis en évidence via des essais de traction à rupture. A iso-allongement, la contrainte du matériau est linéaire en fonction du taux de fibres. A partir du coefficient directeur, nous définissons alors un coefficient de contribution des fibres sur la contrainte (CFC) permettant définir le renfort effectif des fibres. **L'utilisation de cette méthodologie CFC** avec différents matériaux composites, constitués de différentes matrices (PP, PPgAM, PBS_21 et PBS_43), **permet alors de mettre en évidence l'évolution des mécanismes d'interaction entre la fibre et la matrice.** Dans un faible domaine de déformation (0% à 0,6%), le transfert de charges serait dû essentiellement à des interactions de type « physique » liées sans doute au mouillage et à la transcrystallinité. A cette déformation critique il y a probablement déchaussement des fibres dans la matrice PP. Toutefois, les analyses par DMA montrant la diminution de la contribution des fibres sur le module élastique en fonction de l'augmentation de la température suggère une évolution des interactions entre la fibre et la matrice, attribuée à la réduction de l'intensité des liaisons hydrogène. Il semble donc que dans un faible domaine de déformation, l'ensemble des interactions (chimiques et physiques) contribue au transfert de charge selon des intensités variant en fonction de divers paramètres (ex : transcrystallinité, qualité du mouillage, température). Au-delà de 0,6%, le matériau sort du domaine élastique et les interactions chimiques deviennent alors le mécanisme de transfert de charge prépondérant via les liaisons covalentes et hydrogène formées entre les fibres et le PPgAM ou les PBS. A 2% d'allongement, le maximum de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) est atteinte pour le PBS_21 ($CFC_{max}=0,49$ MPa/%) et le PBS_43 ($CFC_{max}=0,56$ MPa/%). Le maxima du PPgAM est atteint à 1% d'allongement ($CFC_{max}=0,43$ MPa/%). **Au-delà de ces maxima, l'évolution du coefficient CFC varie et semble être associée à la réactivité de chaque matrice.** Dans le PBS, les interactions semblent essentiellement liées aux liaisons hydrogène. Toutefois, dans le PBS_43 le palier post-maxima du coefficient CFC semble mettre en évidence l'existence de liaisons covalentes, probablement due à la concentration de bouts de chaîne acide carboxylique plus élevée. De manière globale, au-delà de 2% d'allongement, la distance fibre / matrice semble devenir trop importante et conduit à la diminution de l'intensité des liaisons faibles. En revanche, les liaisons fortes entre le PPgAM et la fibre permettent de maintenir constant le transfert de charge jusqu'à la rupture du

matériau. Les images MEB montrent La concentration en fibres déchaussées est particulièrement élevée dans le composite PP/chanvre et significativement plus faible avec les trois autres matrices (PPgMA, PBS_21 et PBS_43), démontrant ainsi que les mécanismes de rupture des composites sont donc dus à des ruptures de l'interface ainsi que des ruptures de fibres, comportement en accord avec les conclusions émises à partir de la méthode CFC.

En couplant cette méthodologie avec le modèle de Bowyer et Bader, il est possible de quantifier la contrainte interfaciale. On définit alors la déformation critique, déformation à partir de laquelle la contribution des effective des fibres décroît, comme le début de l'endommagement de l'interface et donc du déchaussement des fibres. La mesure de la morphologie des fibres, et tout particulièrement du ratio L_{tot}/D moyen, on détermine les contraintes interfaciales entre la fibre de chanvre et PP ($\epsilon_{critique}=0,6\%$, $\tau=7,6$ MPa), le PPgAM ($\epsilon_{critique}=1\%$, $\tau=12,6$ MPa), le PBS_21 ($\epsilon_{critique}=2\%$, $\tau=25,2$ MPa) et le PBS_43 ($\epsilon_{critique}=2\%$, $\tau=25,2$ MPa). Ces valeurs sont toutes bien corrélées avec les données issues de la littérature. Bien que de faibles intensités, la forte concentration en liaisons hydrogène dues aux groupements esters conduit donc à une adhérence forte entre le PBS et la fibre de chanvre. **En conclusion, cette méthodologie permet donc de quantifier la contrainte interfaciale par une approche macroscopique et donc caractéristique de conditions « réelles »** difficilement abordables via les approches micromécaniques conventionnelles (ex : conditions d'injection, mouillage, dispersion, cristallisation, transcristallinité).

De par la structure du poly(butylene succinate), l'association de ce polymère avec les fibres de chanvre conduit à la formation de liaisons hydrogène et sans doute covalentes entre la matrice et le renfort. Ces interactions chimiques permettent alors un transfert de charge effectif et ainsi un renforcement important du matériau. Les mécanismes de renforcement des matériaux composites sont généralement majoritairement attribués à l'interface fibre / matrice ainsi qu'à la géométrie du renfort, et tout particulièrement au facteur de forme (ratio L/D). Concernant les fibres végétales, leur composition (multi-constituants) et leur structure particulière (faisceaux constitués de fibres unitaires) rend complexe la relation entre la morphologie du renfort et les propriétés mécaniques qui en résultent. La contribution de la fibrillation tout particulièrement semble être un paramètre important qui doit être pris en considération. Ces notions de morphologie de fibres sont étudiées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4 : SIGNIFICATION DU RATIO L/D POUR LES FIBRES NATURELLES

I. Objectifs et démarche

Dans les matériaux composites, la morphologie des fibres joue un rôle important sur les propriétés mécaniques finales du matériau. Plusieurs études reportent l'influence forte de la longueur des fibres et du ratio L/D sur diverses propriétés mécaniques (ex : contrainte à rupture, résistance aux chocs, rigidité). L'augmentation du ratio L/D accroît la surface de contact et donc le transfert de charges entre les fibres et la matrice conférant ainsi de meilleures propriétés mécaniques au matériau. Durant les diverses étapes de mise en œuvre du matériau composite (extrusion, injection), la morphologie du renfort évolue (ex : longueur, diamètre et ratio L/D). **Quel sera donc l'impact des étapes d'extrusion et d'injection sur la morphologie des fibres ?** Toutefois, la morphologie d'une fibre naturelle ne peut être correctement définie par ces seuls paramètres. En effet, par opposition avec une fibre de verre possédant des dimensions facilement mesurables, les fibres naturelles, de par leur structure en faisceau, ont des morphologies plus complexes telles qu'illustrées sur la Figure 46. La fibre est constituée d'un corps principal (illustré par la ligne rouge) que l'on pourrait qualifier de « fibre idéale ». La longueur et le diamètre sont alors facilement définissables. En revanche, les fibrilles (illustrées en bleu), qui sont des fibres unitaires ou faisceaux de fibres unitaires partiellement défibrés, confèrent à la fibre une structure branchée et ramifiée, pour laquelle il est compliqué de définir une seule longueur et un seul diamètre. La morphologie de la fibre apparaît alors complexe à définir avec les paramètres conventionnels. **Comment qualifier et quantifier cette morphologie complexe ?** L'influence de la fibrillation sur les propriétés mécaniques n'est pas évidente. Est-ce un défaut, puisque résultant d'un endommagement partiel de la fibre, ou est-ce un renfort, puisque conduisant à l'amélioration de la surface de contact avec la fibre ? De plus, de par leurs structures ramifiées les fibres fibrillées peuvent s'enchevêtrer et ainsi gêner le mouillage. Le ratio L/D est généralement considéré comme le paramètre morphologique le plus influent sur les propriétés mécaniques du matériau. Compte-tenu de la structure particulière du renfort, **quelle signification peut on donner au ratio L/D dans pour une fibre naturelle ?**

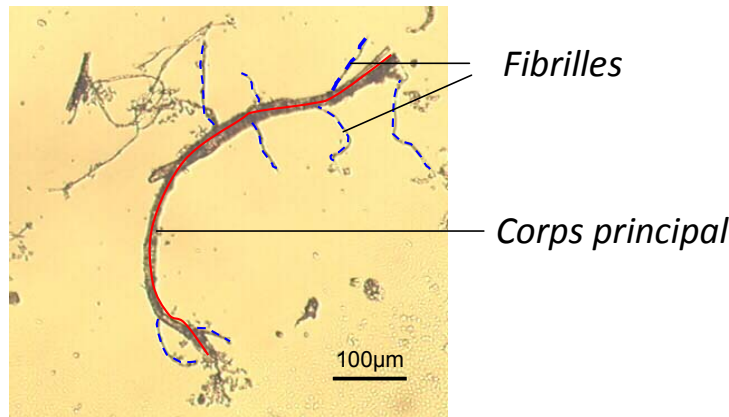


Figure 46 : Image d'une fibre de chanvre prise en microscopie optique

Dans cette étude, pour définir au mieux cette morphologie complexe, nous avons **développé une méthodologie de caractérisation par analyse d'images** originale présentée au paragraphe II.2.7 du chapitre « matériel et méthode ». En comparaison des systèmes commerciaux d'analyses de fibres (OpTest-FQA, MorFi, kajaaniFS300), elle permet de décrire plus précisément la morphologie des fibres en quantifiant notamment deux ratios L/D (longueurs avec et sans la contribution des fibrilles), la fibrillation et les ramifications. Avec cet outil, nous étudierons **l'évolution des différents paramètres morphologiques au cours des procédés d'extrusion et d'injection**. Afin de comprendre l'influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques, **des fractions de fibres de chanvre ont été sélectionnées par différents tamisages puis injectées dans des conditions variables** afin d'obtenir des populations différentes sur les éprouvettes de tractions caractérisées. **L'évolution des propriétés mécaniques en fonction des ratios L/D mesurés est ensuite confrontée à des modèles mécaniques prédictifs** (Cox-Krenchel et Halpin-Tsai) afin de déterminer la signification du ratio L/D.

II. Evolution des morphologies de fibres au cours des procédés de mise en œuvre

Durant chaque étape de mise œuvre, les fibres subissent un stress thermomécanique conduisant à la modification de la structure de la fibre. Puisque la morphologie finale influe sur les propriétés mécaniques, il est important de caractériser l'impact de chaque étape du procédé sur la géométrie du renfort. Dans notre étude, des fractions de fibres sont sélectionnées par tamisage puis formulées avec la matrice poly(butylène succinate) par extrusion. Ensuite, les granulés obtenus sont injectés. L'injection d'éprouvettes est menée sur une presse de 90T et l'injection de plaques (surface de 500 x 160mm, épaisseur

variable) est réalisée sur une presse de 650T. Une vision globale des procédés de mise en œuvre est illustrée dans la Figure 47.

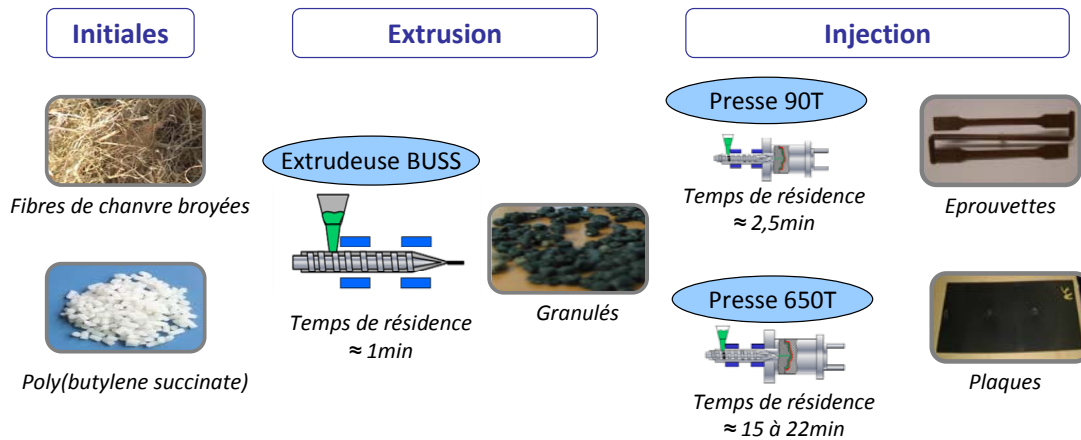


Figure 47 : Procédés de mise en œuvre du matériau composite : de la fibre initiale aux pièces injectées

La Figure 48 reporte l'évolution des distributions des longueurs de fibres au cours des étapes d'extrusion et d'injection. La fréquence représente d'une part la fraction de fibres en nombre d'un intervalle et d'autre part la contribution des fibres en longueur. Les calculs sont définis dans le paragraphe II.2.7 du chapitre « matériel et méthodes ». De manière générale, par opposition aux distributions en longueur, les distributions en nombre ne présentent pas de distribution gaussienne. Les distributions en longueur ont des pics qui semblent refléter plus significativement l'évolution de la longueur des fibres. Au cours des différentes étapes de procédés, ces pics se décalent vers des valeurs plus faibles illustrant bien **les coupures transversales que subissent les fibres**. Après l'étape d'extrusion, la morphologie de la fibre est significativement modifiée mettant en évidence **l'influence majeure du 1^{er} stress thermomécanique**. Il est probable que lors de la première étape de mise en œuvre, les défauts naturels de la fibre (appelés « *genoux* » ou « *kink bands* ») deviennent de véritables sites de rupture privilégiés sous l'effet de contraintes thermomécaniques. Cela peut alors expliquer la différence d'impact entre l'étape d'extrusion et les étapes d'injection, L'étape d'injection 90T, caractérisée par un temps de plastification dans le système vis/fourreau faible ($t_{\text{plastif}} \approx t_{\text{dosage}} (\approx 9\text{s}) \times N_{\text{cycles}} (\approx 5) \approx 45\text{s}$), a une influence particulièrement marquée sur les fibres de longueur supérieure à 1,5mm. L'étape d'injection 650T fragmente plus fortement les fibres ($t_{\text{plastif}} \approx 1 \text{ à } 4 \text{ min}$). **Le temps de plastification semble donc avoir une influence majeure sur les fractures transversales**. Il est intéressant de constater que toutes les populations de fibres ont un taux élevé (de 55% à 68% en nombre) de fibres très petites ($L < 0,2\text{mm}$), appelées « fines ». Pourtant, cette fraction contribue relativement faiblement à la longueur totale des fibres (de 9% à 28%).

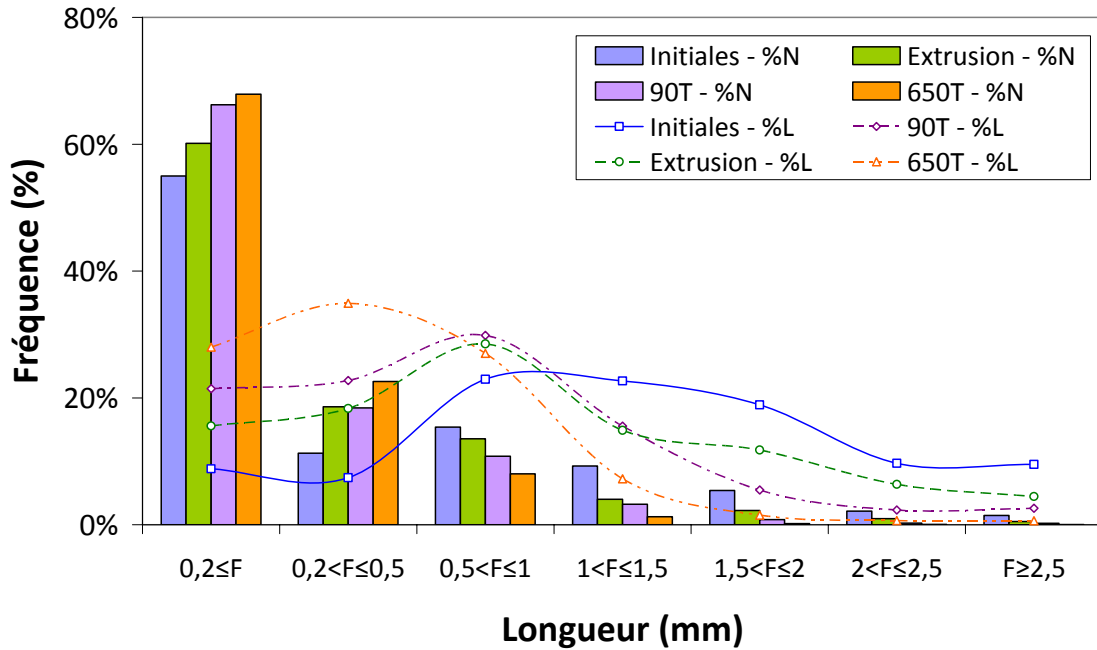


Figure 48 : Evolution des distributions de longueurs au cours des procédés de mise en œuvre (fraction de fibres F0) ; %N est le pourcentage en nombre et %L est le pourcentage en longueur

De par sa structure en faisceau, le diamètre de la fibre est également amené à évoluer en fonction des contraintes thermomécaniques subies. La Figure 49 (a) montre que le diamètre décroît lors de la première étape de mise en œuvre puis reste ensuite quasi constant. L'évolution du défibrage est donc relativement faible. Cependant ces mesures illustrent à nouveau l'influence prépondérante du 1^{er} stress thermomécanique sur la structure de la fibre. C'est donc bien **durant l'étape d'extrusion que la fibre est majoritairement défibrée**. Toutefois, il est important de souligner que les valeurs de diamètres mesurées sont très proches des limites de détection de l'outil d'analyse d'images (résolution 3,96µm/pixel). Comme précédemment évoqué, le ratio L/D est généralement considéré comme le paramètre morphologique le plus influant sur les propriétés mécaniques du matériau composite. **Le ratio L_{tot}/D moyen semble peu évoluer au cours des étapes de mise en œuvre** comme illustré sur la Figure 49 (b). Toutefois, le ratio L_{tot}/D des fibres injectées avec la presse 650T est légèrement plus faible. Ceci met à nouveau en évidence l'influence du temps de plastification sur la morphologie finale des fibres, confirmant ainsi les conclusions émises dans le paragraphe précédent. Le défibrage permet vraisemblablement de compenser les coupures transversales conduisant alors à un faible impact sur le ratio L_{tot}/D moyen. **La structure en faisceau de la fibre permet donc de limiter l'impact du procédé sur le ratio L/D**. Par opposition au comportement d'une fibre de verre, les propriétés mécaniques sont donc supposées être moins dépendantes des conditions de process (Bourmaud et al., 2007; Quijano-Solis et al., 2009).

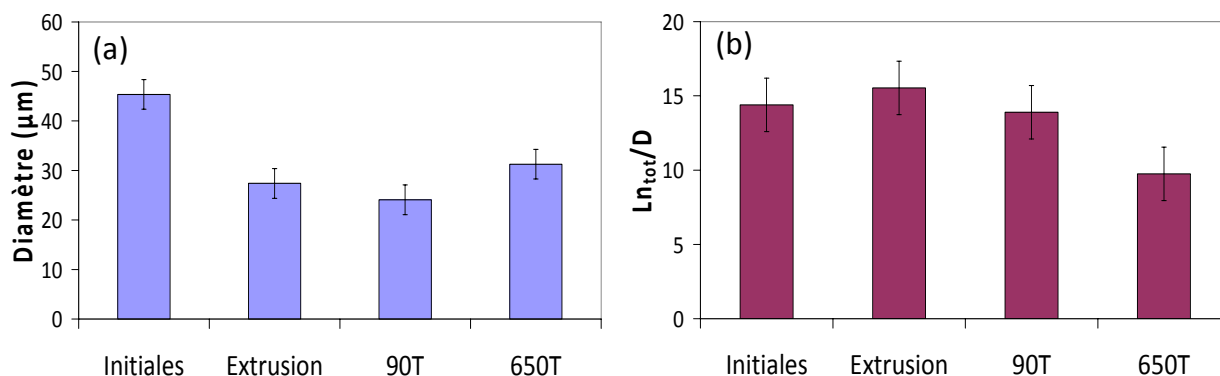


Figure 49 : Evolution du diamètre moyen et du ratio L_{tot}/D moyen au cours des procédés de mise en œuvre (fraction de fibres F0)

L'une des spécificités de l'outil d'analyse d'images développé est de pouvoir caractériser la fibrillation via des paramètres dédiés. Le taux de fibrillation est défini par le ratio de la longueur de toutes les fibrilles sur la longueur totale de la fibre, c'est-à-dire la longueur géodésique plus la contribution des fibrilles. La Figure 50 (a) montre l'augmentation du taux de fibrillation moyen (n) et pondéré par la longueur (w) au cours des différentes étapes de mise en œuvre. Les contraintes thermomécaniques engendrent le défibrage partiel des fibres conférant ainsi une structure « branchée » très éloignée de l'objet idéal caractérisée par une longueur et un diamètre. **Près de 10% de la longueur d'une fibre provient des fibrillations** et cette contribution des fibrilles est proche de 20% lorsque cette variable est pondérée par la longueur. La pondération par la longueur (w) met en évidence la fibrillation plus importante des fibres les plus longues. De manière similaire, la Figure 50 (b) montre l'augmentation du nombre de points de ramification moyen (n) et pondéré par la longueur (w) en fonction des différentes étapes de process. Ce sont également les fibres les plus longues qui sont les plus modifiées et défibrillées. D'après ces analyses, il apparaît donc clairement que **les fibres subissent des contraintes fortes conduisant à une fibrillation importante**. Cependant, le nombre de points de ramification moyen est finalement relativement faible. En fait, ce paramètre reflète la forte population de fibres, particulièrement les très petites, qui ne sont pas du tout fibrillées. Les fibres les plus endommagées contiennent jusqu'à 25 points de ramification. Dans tous les cas, considérant la ramification moyenne faible (≈ 1) et un taux de fibrillation moyen d'environ 10%, ces résultats montrent que les fibrilles sont vraisemblablement peu nombreuses mais longues.

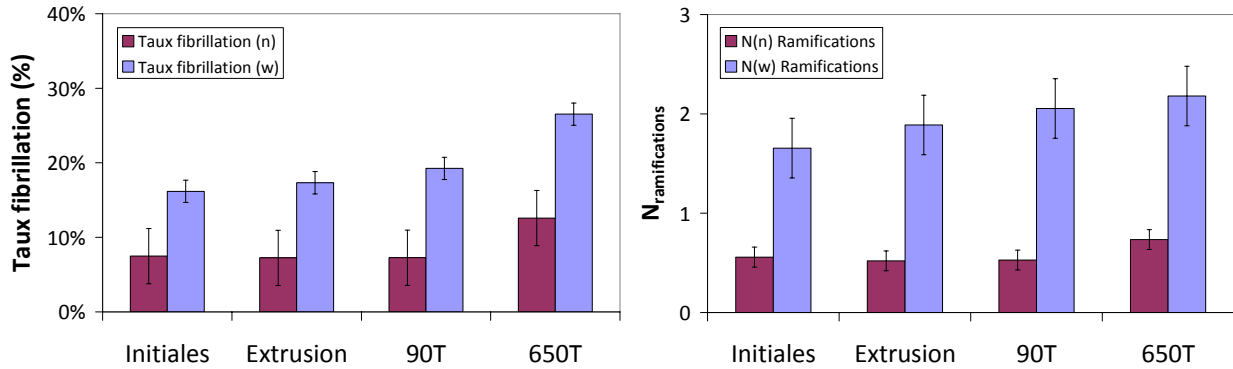


Figure 50 : Evolution du taux de fibrillation moyen et du nombre de points de ramification moyen au cours des procédés de mise en œuvre (fraction de fibres F0)

D'un point de vue plus général, les évolutions de longueurs, de diamètres, de ratio L/D et de fibrillation **confèrent à la fibre une morphologie très complexe dans la pièce finale**. L'influence de la fibrillation sur les propriétés mécaniques est particulièrement intéressante à étudier. La fibrillation peut être interprétée à la fois comme un défaut, puisque résultant d'un endommagement de la fibre, ou comme un renfort puisque la fibrillation contribue pour près de 10% de la longueur des fibres et donc augmente le ratio L/D. Avec la méthode d'analyse d'images développée, nous définirons la fibre via plusieurs critères morphologiques et étudierons leurs impacts sur les propriétés mécaniques du matériau composite.

III. Modèles de renforcement: paramètre morphologique pertinent

III.1. Conditions d'obtention de morphologies de fibres distinctes

La morphologie de la fibre, et tout particulièrement le ratio L/D, peut être défini par différents critères. Afin de comprendre la relation entre la morphologie et les mécanismes de renfort du matériau, nous étudierons l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de deux ratios L/D :

- ✓ ratio L_{geod}/D : dépendant de la géométrie de la « fibre idéale » (sans fibrilles)
- ✓ ratio L_{tot}/D : inclus la contribution de la fibrillation

Il est alors important d'essayer d'obtenir la gamme de morphologie la plus étendue possible sur les éprouvettes qui seront caractérisées. Pour cela, les conditions de mise en œuvre ont été menées avec différentes:

- ✓ sélection de populations de fibres différentes par tamisage
- ✓ conditions d'injection
- ✓ tailles de presse à injecter
- ✓ épaisseurs d'éprouvette
- ✓ conditions de prélèvements

Tout d'abord, des populations de fibres variables ont été sélectionnées par tamisage puis intégrées à la matrice PBS_43 par une étape d'extrusion. Le taux de fibre théorique est de 30%. Le taux de fibre mesuré ainsi les principales caractéristiques morphologiques de ces populations après l'étape d'extrusion sont reportés dans le Tableau 14. Malgré des caractéristiques morphologiques distinctes après l'étape de tamisage, il apparaît clairement que l'étape d'extrusion lisse les différences entre les fractions initiales. La fraction de fibre F1 est tout particulièrement impactée. Le ratio L_{geod}/D diminue de 19,5 à 10,3 et le ratio L_{tot}/D chute de 27,2 à 13,0.

Tableau 14 : Caractéristiques morphologiques principales des fractions de fibres de chanvre F1, F2, F3 et F4 après les étapes de tamisage et d'extrusion

Paramètres	Fraction F1 PBS_43/29% _{F1}		Fraction F2 PBS_43/31% _{F2}		Fraction F3 PBS_43/30% _{F3}		Fraction F4 PBS_43/28% _{F4}	
	Initiales	Extrusion	Initiales	Extrusion	Initiales	Extrusion	Initiales	Extrusion
L_{geod} (mm)	0,857	0,322	0,375	0,281	0,284	0,270	0,252	0,199
L_{tot} (mm)	1,243	0,753	0,667	0,524	0,485	0,388	0,367	0,306
L_{geod}/D	19,5	10,3	10,0	11,1	8,5	9,8	10,0	7,3
L_{tot}/D	27,2	13,0	13,6	14,5	10,5	13,4	11,8	9,9
Taux de fibrillation (%)	6,0	8,6	5,8	6,3	6,5	7,2	7,7	8,4
$N_{\text{ramifications}}$	0,93	0,52	0,55	0,56	0,42	0,63	0,52	0,62

Ces différents compounds sont ensuite injectés dans des conditions variées et sur des presses à injecter de tonnages différents (cf. paragraphe II.1.2 du chapitre « matériel et méthodes »). D'une part, les matériaux sont injectés sur la presse 90T afin de mouler des éprouvettes de traction de dimensions 80 x 10 x 4mm (norme ISO 5A). D'autre part, les compounds sont injectés sur la presse 650T pour obtenir des plaques de dimensions 500 x 160mm (épaisseur variable) via l'utilisation du moule « BTM ». Cet outillage modulaire

permet notamment la variation de l'épaisseur de la pièce et de la géométrie du point d'injection. Ces paramètres peuvent impacter la matrice et la morphologie des fibres notamment via leur influence sur le cisaillement engendré. Ils sont pourtant peu reportés dans la littérature et semblent donc pertinents à étudier. Couplé à des variations de conditions d'injection qui semblent être les plus influentes sur le matériau (vitesse d'injection, profil de température, vitesse de rotation de vis, contre-pression), nous avons défini un plan d'expériences permettant donc d'obtenir des morphologies de fibres espérées variées. Le plan d'expériences et les valeurs des différents niveaux sont présentés en Annexe (paragraphe I.3). Les plaques obtenues sont ensuite découpées par emporte-pièce afin d'obtenir des éprouvettes de traction donc les dimensions calibrées sont 80mm x 10mm x épaisseur E_p . Dans cette étude, nous reporterons uniquement les propriétés mécaniques des éprouvettes découpées dans le sens du flux d'injection afin d'être le plus comparable possible aux éprouvettes de traction injectés avec la presse 90T.

Suite aux difficultés de remplissage de l'empreinte, les géométries d'injection « seuil » et « pin-point » ne permettent pas d'être certain de l'écoulement du flux de matière. En conséquence, et afin de prélever les éprouvettes de traction dans des conditions d'orientation théorique des fibres les plus proches des injections « 90T », nous utiliserons seulement dans cette étude les pièces injectées avec la géométrie d'injection « injection directe » du plan d'expériences « injection 650T » (Tableau 15).

Tableau 15 : Conditions d'injections 650T avec la géométrie d'injection « injection directe » d'après le plan d'expériences « injection 650T »

N° configuration	Vitesse d'injection	Plastification : rotation vis (tr/min) / contre-pression (bar)	Profil de température	Epaisseur (mm)	Fraction de fibres
2	84	28 / 5	“haut” (200°C)	2,5	F4
3	36	88 / 85	“bas” (180°C)	2,5	F1
6	84	88 / 85	“haut” (200°C)	1,7	F1
7	36	28 / 5	“haut” (200°C)	1,7	F1
9	84	88 / 85	“bas” (180°C)	1,7	F4
10	36	88 / 85	“haut” (190°C)	2,5	F4
12	36	28 / 5	“bas” (180°C)	1,7	F4
13	84	28 / 5	“bas” (180°C)	2,5	F1
25	60	58 / 45	“milieu” (190°C)	2,0	F0

A partir des éprouvettes obtenues, le module d'Young et les morphologies de fibres, notamment le ratio L/D, sont mesurés tel qu'illustré dans le Tableau 16. Il apparaît à nouveau que l'étape d'injection 650T modifie les morphologies et conduit à un lissage des valeurs de ratio L/D. Le ratio L_{geod}/D varie de 8,0 à 10,1 et le ratio L_{tot}/D varie de 8,7 à 11,8.

Tableau 16 : Caractéristiques morphologiques principales des fractions de fibres de chanvre F0, F1, F4 après l'étape d'injection 650T avec la géométrie d'injection « injection directe »

N° configuration	Fraction de fibres	L_{geod}/D	L_{tot}/D
2	F4	8,3	9,1
3	F1	10,1	11,8
6	F1	10,1	11,7
7	F1	8,6	9,9
9	F4	8,1	8,8
10	F4	8,0	8,7
12	F4	8,0	8,8
13	F1	9,7	11,2
25	F0	8,6	9,8

III.2. Effet du ratio L/D sur le renforcement mécanique : modèles prédictifs et valeurs expérimentales

Suite aux mesures de module d'Young, l'évolution de la rigidité est ensuite confrontée aux modèles mécaniques prédictifs de Cox-Krenchel et de Halpin-Tsai, très souvent étudiés et reportés (Baiardo et al., 2004; Bourmaud et al., 2007; Kalaprasad et al., 1997; Thomason et al., 1996).

Le modèle de Cox-Krenchel correspond à une loi des mélanges modifiée par l'intégration d'un facteur d'orientation des fibres et un facteur « d'inefficacité » de renforcement. Le module d'Young se calcule alors :

$$E_C = \eta_0 \cdot \eta_{LE} \cdot V_F \cdot E_F + (1 - V_F) \cdot E_m$$

Où E est le module d'Young (C représente le composite, F la fibre ($E_F=44,5$ GPa d'après (Bourmaud et al., 2009)) et m la matrice ($E_m=650$ MPa)), η_0 est le facteur d'orientation ($\eta_0=3/8$), V_F le pourcentage volumique de la fibre et η_{LE} est le facteur d'inefficacité tel que :

$$\eta_{LE} = \left(1 - \frac{\tanh(\beta \cdot L / d)}{\beta \cdot L / d}\right)$$

Avec

$$\beta = \left(\frac{2G_m}{E_F \cdot \ln(R/r)} \right)^{1/2}$$

Avec

$$\ln(R/r) = \ln(\sqrt{\pi / \chi_i V_F})$$

D'où

$$\beta = \left(\frac{2G_m}{E_F \cdot \ln[\sqrt{\pi / (\chi_i V_F)}]} \right)^{1/2}$$

Où L est la longueur de la fibre, d le diamètre, G_m le module de cisaillement de la matrice ($G_m=218$ MPa), χ_i dépend de la géométrie d'agencement des fibres ($\chi_i=4$ d'après (Thomason et al., 1996)), r est le rayon de la fibre et R est relié à l'espacement moyen entre fibres.

Le modèle d'Halpin-Tsaï est une méthode micromécanique résultant d'une approche plus empirique. Il permet notamment de considérer différentes géométries de renfort. Il est défini alors par :

$$E_{L/T} = \frac{1 + \xi_{L/T} \cdot \eta \cdot V_F}{1 - \eta \cdot V_F} \cdot E_m$$

Où L et T représentent respectivement les propriétés longitudinales et transversales et m la matrice, E est le module d'Young ($E_{F/L}=44,5$ GPa, $E_{F/T}=5$ GPa, $E_m=650$ MPa), V_F est le pourcentage volumique de la fibre, $\xi_{L/T}$ est le facteur de forme (avec $\xi_L = 2 \cdot \frac{L}{d}$ et $\xi_T = 2$) et η est un paramètre représentant la géométrie du renfort tel que :

$$\eta = \frac{(E_F / E_m) - 1}{(E_F / E_m) + \xi_{L/T}}$$

Enfin, considérant une orientation aléatoire des fibres le calcul du module est donné par l'expression :

$$E_{mat} = \frac{3}{8} E_L + \frac{5}{8} E_T$$

A partir de ces deux modèles, le module d'Young est calculé en fonction du ratio L/D tel que reporté sur la Figure 51. Sur cette même figure sont reportées toutes les mesures de module d'Young réalisées dans les conditions précédemment décrites. Sur un certain intervalle de ratio L/D (entre 11 et 16) il apparait une zone de recouvrement des prédictions de module d'Young pour les modèles de Cox-Krenchel et Halpin-Tsaï. En dehors de cet intervalle le modèle d'Halpin-Tsaï considère une influence plus forte du ratio L/D sur le renforcement du matériau. Malgré les diverses conditions de fractionnement des fibres et la

variation de conditions de mise en œuvre, la diversité morphologique des fibres s'avère finalement restreinte. Les ratios L_{geod}/D varient de 7,9 à 11,2 tandis que les ratios L_{tot}/D varient de 8,7 à 15,3. Toutefois, dans cet intervalle réduit le module d'Young apparait tout de même significativement corrélé au facteur de forme de la fibre. Il est cependant important de noter que la réduction d'épaisseur peut conduire à des évaluations réduites du module d'Young notamment dus à des phénomènes d'effet de bord (Krawzak, 1999). A épaisseurs similaires, le module d'Young varie de 1840 MPa à 2500 MPa (épaisseur de 1,7 mm à 2,5 mm) et de 2500 MPa à 3100 MPa (épaisseur de 4 mm). Cependant, d'un point de vue plus général l'augmentation du ratio L/D conduit bien à une augmentation de module d'Young, en bonne en corrélation avec les modèles mécaniques prédictifs.

L'évolution du module d'Young est davantage corrélée aux deux modèles mécaniques avec le ratio L_{tot}/D (avec contribution des fibrilles) qu'avec le ratio L_{geod}/D (sans

contribution des fibrilles). L'erreur relative, calculée par la formule $\varepsilon_{\text{relative}} = \left| \frac{E_{\text{mesuré}} - E_{\text{modèle}}}{E_{\text{modèle}}} \right|$,

est significativement plus faible (Tableau 17). Cela démontre donc que **la fibrillation contribue à l'amélioration du renfort au même titre que le défibrage**. En effet, la surface de contact supplémentaire liée à l'existence des fibrilles semblent bien améliorer le transfert de charge entre la fibre et la matrice et ainsi le renforcement du polymère.

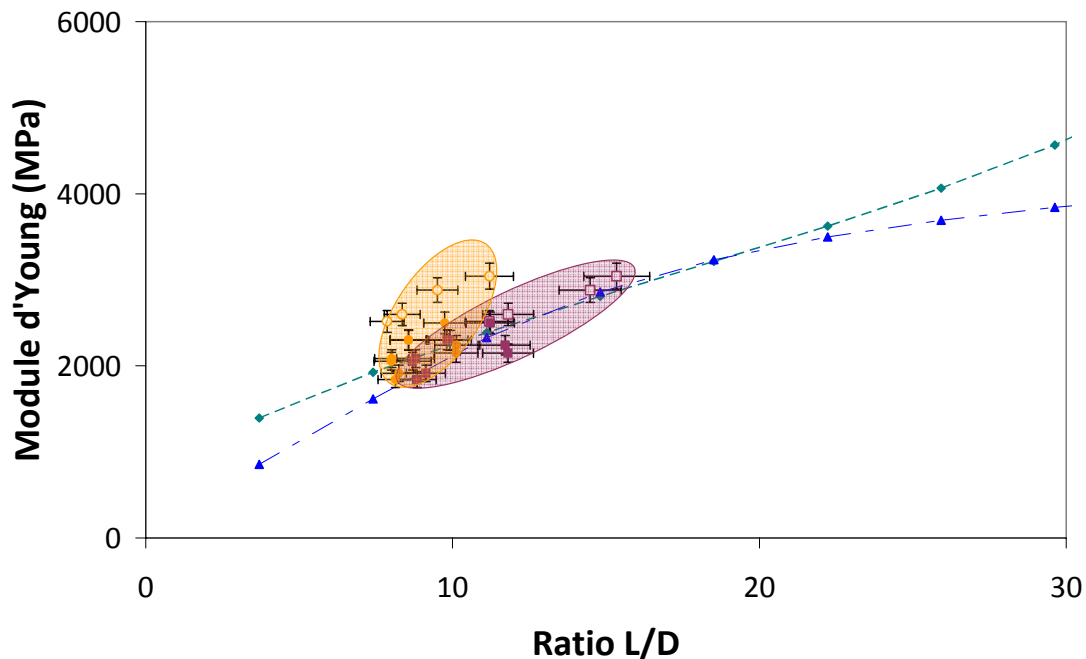


Figure 51 : Module d'Young du PBS_43 renforcé par 30% de fibres de chanvre en fonction du ratio L/D et prédiction du module d'Young par les modèles de Cox-Krenchel et Halpin-Tsai ; (□) 90T / L_{tot}/D ; (■) 650T / L_{tot}/D ; (○) 650T / L_{geod}/D ; (●) 650T / L_{geod}/D ; (---) modèle Halpin-Tsai ; (- - -) modèle Cox-Krenchel

Tableau 17 : Erreur relative entre les mesures des modules et les modèles prédictifs de Cox-Krenchel et d'Halpin-Tsai

	Erreur relative ϵ (%)	
Ratio L/D	Cox-Krenchel	Halpin-Tsai
L_{tot}/D	6,7%	6,0%
L_{geod}/D	22,0%	13,4%

L'influence de la morphologie des fibres est également observée via les essais de traction à rupture et, indirectement, via l'évolution de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) tel que reporté sur la Figure 52. Ces essais ont été uniquement réalisés sur les éprouvettes issues de l'injection 90T. Trois comportements distincts apparaissent. Les fractions de fibres F0, F1 et F2 conduisent à des populations au comportement similaire passant par des maxima et des allongements à rupture proches. L'évolution de la contribution effective des fibres de la fraction F3 est similaire mais passe par un maxima significativement plus faible. Le coefficient CFC passe par un plateau « post-maxima » pour ces quatre matériaux confirmant le comportement spécifique entre la fibre et le PBS_43 décrit au paragraphe III du chapitre « Qualification de l'interface PBS / fibres de chanvre ». L'évolution post-maxima de la fraction F4 se révèle être très différente des autres fractions. La contribution effective des fibres chute brusquement jusqu'à la rupture du matériau ($\epsilon_{rupt}=4,8\%$). Considérant les hypothèses émises sur les modes de transferts de charge au paragraphe III du chapitre précédent, il est probable que ce comportement résulte d'un déchaussement plus rapide de la fibre. L'évolution du coefficient CFC post-maxima résulte principalement des interactions chimiques entre la fibre et la matrice, majoritairement liées à l'existence de liaisons covalentes et de façon plus mineure aux liaisons hydrogène. Il apparaît alors probable que la nature chimique de la surface des fibres de la fraction F4 diffère des autres populations de fibres. Cette fraction correspond au tamisage le plus faible ($F<0,25\text{mm}$) et peut donc être considérée comme des débris de la population initiale de fibres avant broyage. Ils peuvent également résulter du broyage de la chènevotte, plus fragile et donc plus finement broyée. La chènevotte se différencie chimiquement de la fibre phloémienne principalement de part son taux de cellulose (44% vs 55%), de lignine (28% vs 4%) ou de pectine (4% vs 18%) d'après (Vignon et al., 1996). Le taux de groupements hydroxyles plus faible dû à la plus faible quantité de cellulose conduirait alors à une diminution des interactions chimiques de type covalentes ou hydrogène et pourrait ainsi expliquer la différence de comportement observée. Toutefois, il est probable que la chimie de surface, différente de la composition massique de la fibre, puisse être un facteur influent.

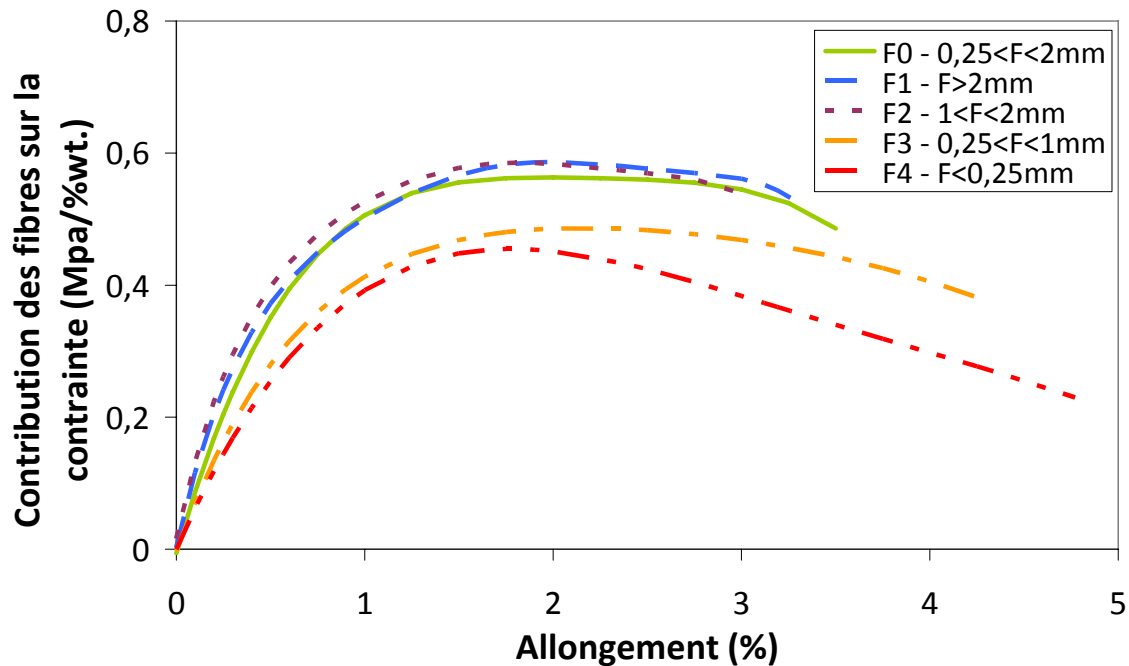


Figure 52 : Contribution des fibres sur la contrainte en fonction de l'allongement pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4) ; (—) Fraction F0 ; (—) Fraction F1 ; (---) Fraction F2 ; (- - -) Fraction F3 ; (- - -) Fraction F4

A partir des courbes de contribution des fibres sur la contrainte, nous pouvons tracer l'évolution du maxima du coefficient CFC et de l'allongement à rupture en fonction du ratio L/D (Figure 53). La corrélation entre ces deux paramètres et le ratio L_{tot}/D apparaît plus évidente qu'avec le ratio L_{geod}/D . L'augmentation du ratio L/D conduit logiquement à une augmentation de la contribution effective des fibres sur le renforcement du matériau. Via une surface de contact plus grande, le transfert de charge et donc la contribution des fibres sur la contrainte sont plus importants. Ce comportement mécanique conduit également à la diminution de l'allongement à rupture du matériau. A contrainte interfaciale similaire, la sollicitation de la fibre est améliorée et le matériau tend alors vers l'allongement à rupture de la fibre ($\epsilon_{rupt} \approx 1,6\%$). **La meilleure corrélation de ces deux paramètres avec le ratio L_{tot}/D confirme donc à nouveau l'importance de la fibrillation dans les mécanismes de renforcement du matériau composite.**

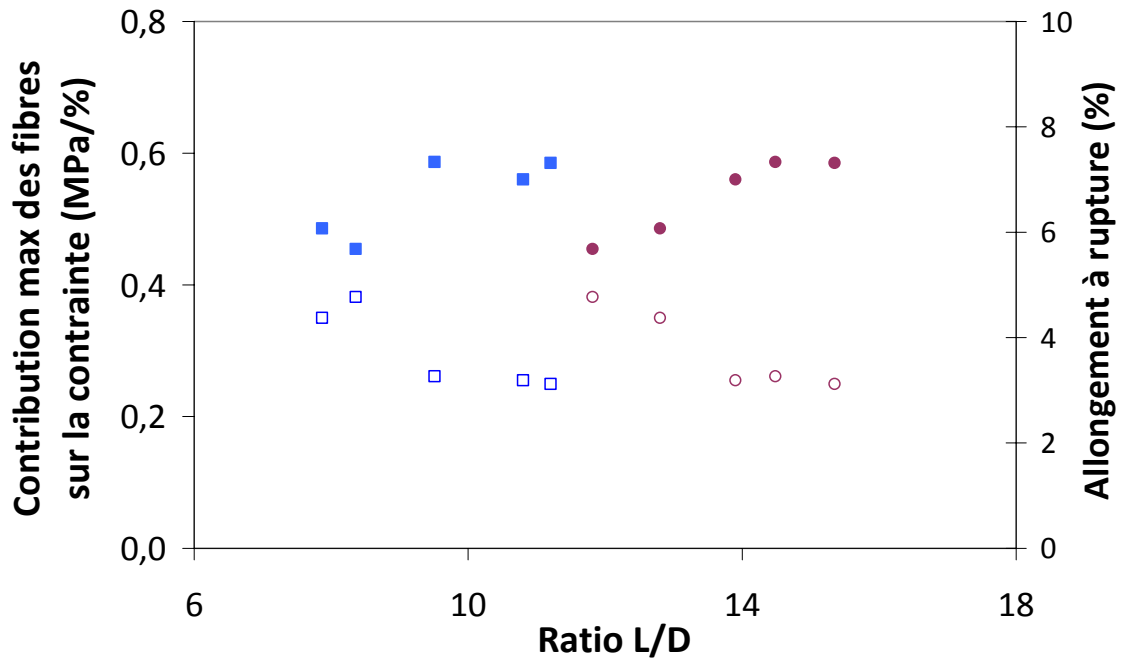


Figure 53 : Contribution max des fibres sur la contrainte et allongement à rupture en fonction du ratio L_{tot}/D et L_{geod}/D pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4) ; (●) CFC - L_{tot}/D ; (■) CFC - L_{geod}/D ; (○) $\epsilon_{rupt} - L_{tot}/D$; (□) $\epsilon_{rupt} - L_{geod}/D$

L'utilisation de la méthode de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) couplée au modèle de Bowyer et Bader (B&B) permet de quantifier la contrainte interfaciale telle que décrite au paragraphe III.1 du chapitre « Qualification de l'interface PBS / fibres de chanvre ». Dans cette étude, les contraintes interfaciales sont donc calculées et reportées dans le Tableau 18. Résultant d'un système PBS_43 / fibres de chanvre similaire, l'homogénéité des valeurs obtenues confirme donc d'une part la pertinence de la méthode CFC+B&B et d'autre part une valeur de **la contrainte interfaciale d'environ 25 MPa entre le PBS_43 et la fibre de chanvre.**

Tableau 18 : Ratios L/D mesurés (L_{tot}/D et L_{geod}/D) et contrainte interfaciale calculée par la méthode de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) couplée au modèle de Bowyer et Bader (B&B) pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4)

Fraction de fibres	Tamissage	Ratio L_{tot}/D	Ratio L_{geod}/D	τ (MPa)
F0	0,25<F<2mm	13,9	10,8	25,2
F1	F>2mm	14,5	9,5	24,2
F2	1<F<2mm	15,3	11,2	21,7
F3	0,25<F<1mm	11,2	7,9	27,3
F4	0,25<F	11,8	8,4	26,7

Plusieurs études reportent l'amélioration des propriétés aux chocs avec l'augmentation du ratio L/D. La Figure 54 montre l'évolution de l'énergie de rupture Izod pour les matériaux composites renforcés par les populations de fibres F0 à F4. Dans notre étude, il apparaît que la variation de ratio L/D ne semble pas suffisante pour obtenir une influence sur la résilience mesurée. L'énergie de rupture mesurée pour le matériau renforcé par la fraction de fibres F2, dont le ratio L_{tot}/D est le plus élevé, apparaît toutefois légèrement plus élevée que pour les autres matériaux. L'écart type est cependant trop élevé pour être sûr d'observer une influence de la morphologie. De manière générale, **il s'avère donc que dans les conditions testées, le ratio L/D n'influence pas ou peu la résilience Izod.**

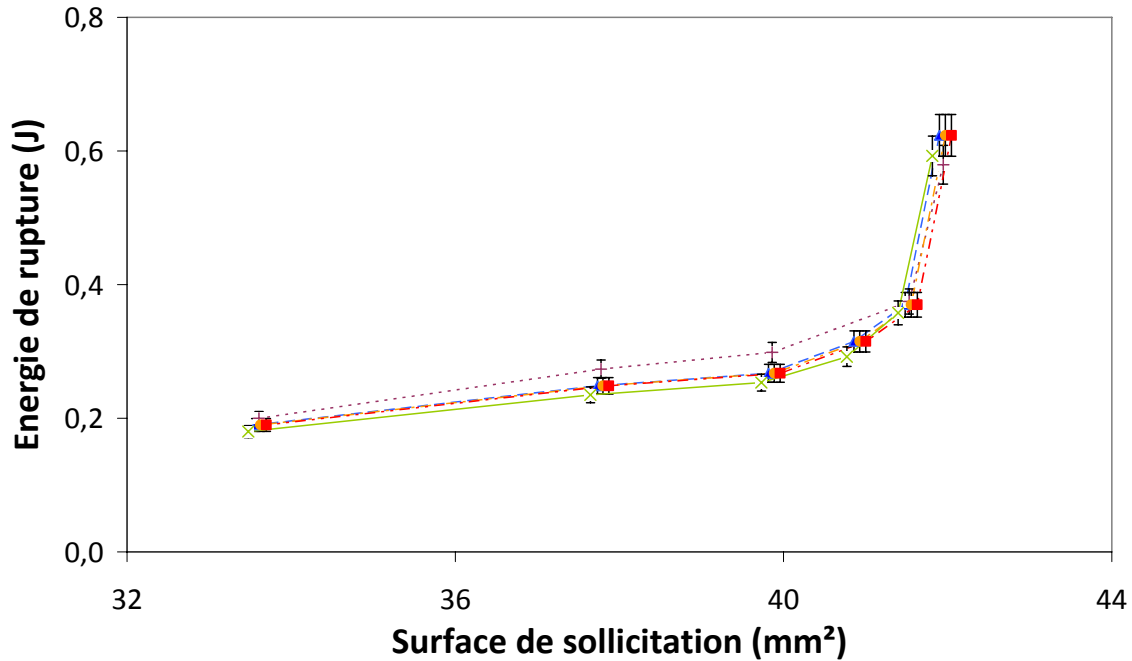


Figure 54 : Energie de rupture Izod en fonction de la surface de sollicitation pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4) ; (—x—) Fraction F0 ; (— —▲) Fraction F1 ; (— - -+) Fraction F2 ; (— - -●) Fraction F3 ; (— - -■) Fraction F4

IV. Conclusion

Afin de déterminer la signification du ratio L/D d'une fibre végétale, nous avons tout d'abord été amenés à développer un nouvel outil d'analyse d'images original. Basé sur le développement d'algorithmes spécifiques, il permet notamment l'étude de la fibrillation de la fibre de chanvre, paramètre rarement étudié par les appareils d'analyse de fibres. La quantification de la longueur des fibrilles et de la densité de ramification apportée par cet outil apparaît primordiale au vu de la structure complexe du renfort. Ceci permet de qualifier la fibre par différents critères géométriques et morphologiques.

Avec cet outil, nous avons pu analyser l'évolution morphologique au cours de chaque étape des procédés de mise en œuvre utilisés. De façon caractéristique, il apparaît que l'étape d'extrusion influe fortement sur la morphologie des fibres. On observe une diminution de la longueur liée à des coupures transversales et une diminution du diamètre résultant du défibrage de la fibre. Durant l'étape d'injection 90T, la fibre subit également des coupures transversales mais le diamètre reste globalement constant. Durant l'étape d'injection 650T, les fibres sont davantage endommagées que durant l'injection 90T, mais le diamètre varie peu. **Parce que les fibres initiales sont plutôt grossières, peu défibrées et contiennent des défauts structuraux (cf « genoux »), le 1^{er} stress thermomécanique influe**

fortement sur l'évolution morphologique de la fibre, et tout particulièrement sur le défibrage. Concernant l'étape d'injection, l'impact plus fort de l'injection 650T sur la géométrie du renfort par rapport à l'injection 90T est attribué au temps de plastification plus important ($\approx 1-4$ min. vs ≈ 45 s). Ces mesures morphologiques ont également permis de mettre en évidence **l'augmentation de la fibrillation au cours de chaque étape du procédé.** Le taux de fibrillation ainsi que le nombre de points de ramifications augmentent sous l'effet des contraintes thermomécaniques subies par les fibres à chaque étape de process. Cet endommagement partiel de la structure du renfort est particulièrement marqué sur les plus grandes fibres. Les fibrilles contribuent pour environ 10% de la longueur moyenne des fibres et tend vers 20% pour le taux de fibrillation pondéré par la longueur des fibres. La contribution est donc loin d'être négligeable et conduit d'ailleurs en partie à la faible évolution du ratio L_{tot}/D du renfort au cours des étapes de process. En effet, de par sa structure en faisceau, le défibrage partiel (fibrillation) et total (diminution diamètre) compense les ruptures transversales subies par la fibre. De manière générale, **ces mesures montrent la géométrie complexe de la fibre naturelle composant le matériau composite.**

Le ratio L/D semblant être le paramètre morphologique le plus influant du renfort, nous avons particulièrement considéré l'influence des ratios L_{geod}/D (sans contribution de la fibrillation) et L_{tot}/D (avec contribution de la fibrillation) sur les propriétés mécaniques du matériau composite. Malgré des modulations fortes de sélection des fibres initiales par fractionnement (5 tamisages différents) ainsi que de conditions d'injection (différentes presses à injecter, différents paramètres d'injection), l'intervalle de ratio L/D apparaît finalement réduit sur les matériaux caractérisés (de 8,7 à 15,3 pour L_{tot}/D et de 7,9 à 11,2 pour L_{geod}/D). Toutefois, on observe de façon évidente que le renforcement du matériau est corrélé avec le facteur de forme du renfort. L'évolution du module d'Young en fonction du ratio L_{tot}/D est nettement mieux corrélé aux modèles d'Halpin-Tsai (erreur relative $\varepsilon_r=6,0\%$) et de Cox-Krenchel ($\varepsilon_r=6,7\%$) qu'avec le ratio L_{geod}/D ($\varepsilon_r=13,4\%$ et $\varepsilon_r=22,0\%$ respectivement). Ce comportement est d'ailleurs confirmé par l'évolution du maxima de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) et de l'allongement à rupture du matériau composite. La corrélation de ces deux paramètres avec le ratio L_{tot}/D apparaît meilleure qu'avec le ratio L_{geod}/D . **La fibrillation contribue donc à l'amélioration du renfort, au même titre que le défibrage.** En revanche, dans les conditions testées, le ratio L/D ne semble pas influencer sur les propriétés aux chocs mesurées par essais Izod.

L'incorporation de fibres de chanvre dans le poly(butylène succinate) conduit donc au renforcement du matériau et donc à l'amélioration des propriétés mécaniques, et notamment de la rigidité. Les mécanismes de renforcement sont attribués d'une part à la bonne interface entre la fibre et la matrice, due principalement

aux liaisons hydrogène formées (chapitre « Qualification de l'interface PBS / fibres de chanvre »), et d'autre part à la géométrie du renfort et son facteur de forme (chapitre « Signification du ratio L/D pour les fibres naturelles »). Dans ce dernier cas, la fibrillation contribue de façon significative au renfort du polymère. D'après les caractérisations effectuées, les propriétés mécaniques résultant de l'association PBS / fibres de chanvre correspondent au profil technique ciblé. Cependant, afin de convenir à l'ensemble des contraintes thermomécaniques exigées par les cahiers des charges automobiles, le comportement thermique du polymère, et ainsi le point de fusion, doivent être améliorés. Afin d'y répondre, des modifications structurales du poly(butylène succinate) sont envisagées et leurs effets sur le point de fusion sont traités dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE DE PBS-CO-AMIDES (PEA)

I. Objectifs et démarches

Comme précédemment présenté dans le paragraphe III.2 du chapitre « Synthèse bibliographique », certaines applications automobiles exigent des propriétés thermiques élevées ($>120^{\circ}\text{C}$). Répondre à toutes les contraintes thermomécaniques exigées par les cahiers des charges automobiles nécessite donc une amélioration du point de fusion du poly(butylène succinate). Il est généralement difficile de modifier un polymère sans altérer la maille cristalline et donc la température de fusion et/ou l'enthalpie de fusion. Toutefois l'incorporation alternée de fonctions amide semble être une solution pertinente pour obtenir une augmentation monotone du point de fusion en fonction du taux intégré. Extrêmement polaires, les fonctions amide conduisent à l'augmentation de l'énergie cohésive de l'ensemble du polymère via la formation de liaisons hydrogène fortes.

Toutefois, l'intégration d'amide dans le PBS comporte un verrou associé à la réaction entre amines et acide succinique à haute température ($>120^{\circ}\text{C}$) formant un cycle imide extrêmement stable. La polymérisation est alors rapidement bloquée. **Comment alors intégrer une amine dans le PBS malgré le verrou réactionnel?**

Dans un poly(ester-amide), l'augmentation de l'énergie cohésive est liée aux interactions formées entre les groupements amide et ester. L'utilisation de monomères aux nombres de carbone réduit, pair, voire identique, permet de les maximiser. Dans notre cas, le choix de la 1,4-butanediamine apparaît judicieux et permet d'obtenir un système dont les monomères contiennent tous quatre carbones. **Quel sera l'effet d'incorporation de la butanediamine sur le point de fusion du poly(butylène succinate)?**

Il s'agira dans notre étude de modifier le protocole de synthèse références du PBS. La synthèse du poly(butylène succinate) est réalisée à haute température et souvent en deux étapes principales (Aoshima, 2004; Hoshino, 2007; Kawai, 1995):

- ✓ Etape « d'esterification »
- ✓ Etape de « post-condensation »

Durant l'étape d'esterification, les deux monomères acide succinique et 1,4-butanediol sont traités avec un catalyseur protique (ex : acide paratoluènesulfonique) à une température comprise entre 180°C et 220°C durant 1h à 4h. La pression est abaissée entre 0,1 et 0,9 bar dans le but de déplacer l'équilibre de la réaction. L'objectif principal de cette première étape est d'obtenir une conversion supérieure à 90%, c'est-à-dire d'éliminer 90% des molécules d'eau issues de la réaction de condensation entre le diacide et le diol. Les masses molaires moyennes en nombre obtenues varient entre 5000 et 10000 g/mol ; l'indice de polydispersité (I_p) varie de 2 à 3.

Après avoir éliminé la majorité de l'eau, les catalyseurs métalliques peuvent être incorporés (0,01% à 0,1%wt.), notamment les alcoolates de titane sensibles à l'hydrolyse. La température est augmentée (jusqu'à 240-280°C) et la pression est abaissée au maximum ($<<0,1$ bar) afin de déplacer l'équilibre au maximum et ainsi atteindre des conversions et des masses molaires élevées, indispensables à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. La durée de cette étape varie entre 4h et 8h. L'ajout de rallongeurs de chaîne (ex : isocyanate, carbonate) est régulièrement reporté afin d'accélérer l'obtention de fortes masses molaires. Les masses molaires moyennes en nombre obtenues sont alors généralement supérieures à 30000 g/mol. L'indice de polydispersité est supérieur ou égal à 2, cette valeur étant particulièrement dépendante de la fonctionnalité des rallongeurs de chaîne et agents de branchement utilisés.

Il apparaît donc que l'utilisation de ce protocole de référence, de par ces températures relativement élevées, n'est pas adapté à la synthèse de poly(butylène succinate-co-amide). Dans cette étude, nous envisagerons **une stratégie de synthèse multi-étapes afin de contourner la problématique de la réaction d'imidification entre l'acide succinique et la 1,4-butanediamine**. Tout d'abord, nous synthétiserons un dérivé succinamide dans des conditions particulières (température faible) qui sera ensuite utilisé en tant que monomère. Puis la synthèse de faibles quantités (≈ 1 g) de poly(ester-amide)s (PEAs) sera conduite via l'utilisation d'un protocole multi-étapes. **Les poly(ester-amide)s obtenus seront ensuite caractérisés thermiquement (par DSC) puis structuralement (par spectroscopie MALDI-TOF)** afin d'appréhender leurs comportements thermiques et le mécanisme de polymérisation.

II. Synthèse multi-étapes

II.1. Synthèse de nouveaux dérivés succinamides

Pour contourner le verrou réactionnel lié à la formation du cycle imide, l'une des questions majeures est donc de pouvoir intégrer des fonctions succinamide dans le poly(butylène succinate). Pour cela, nous avons développé une stratégie permettant de synthétiser une molécule intégrant les fonctions amide sous forme « ouverte » via une réaction « à froid » (étape ①). Puis cette molécule est à nouveau dérivée afin d'obtenir un monomère plus stable thermiquement (étape ②) et engageable lors d'une étape de polycondensation (étape ③). Cette démarche globale est représentée sur la Figure 55.

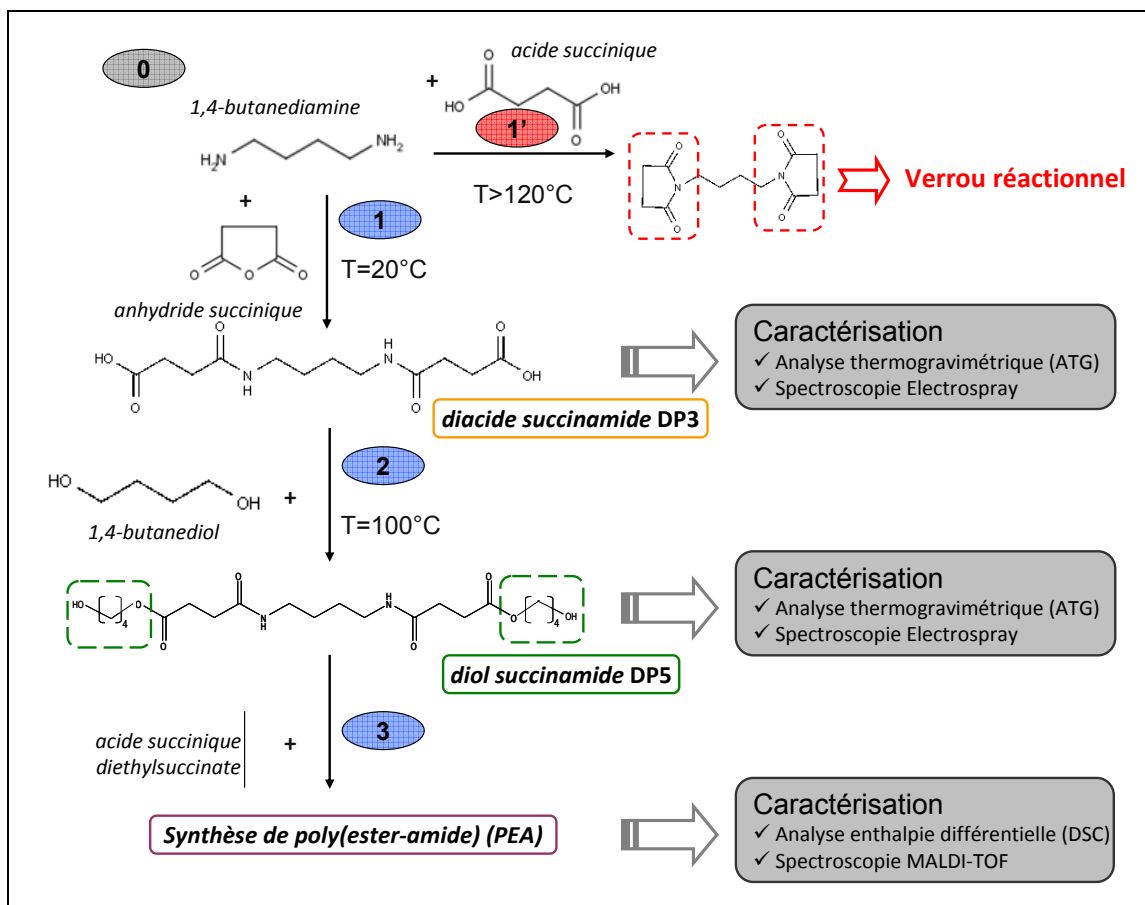


Figure 55 : Stratégie de synthèse multi-étapes de dérivés succinamides

Pour former la liaison succinamide sous forme ouverte, une stratégie de synthèse à température ambiante a été développée, directement inspirée de (Van Antwerp, 2003), brevet dédié à la synthèse de diverses molécules pour applications pharmaceutiques.

Etape ①: protocole de synthèse du diacide DP3

Environ 50 g de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) est ajouté dans 40 mL d'eau distillée jusqu'à obtenir une légère saturation. Puis 0,1 mol de 1,4-butanedi-amine (BDA) est introduit dans la solution aqueuse. Lorsque la saturation disparaît, rajouter environ 10 g de NaHCO_3 pour obtenir une nouvelle saturation. Puis 0,2 mol d'anhydride succinique (AnS) est ajoutée à la solution. Un dégagement de CO_2 s'opère puis il y a formation d'un précipité blanc après 20 minutes. La réaction continue durant une heure. Une solution de NaOH (1M) est lentement ajoutée jusqu'à obtention d'une solution limpide. Puis de l'acide chlorhydrique (12M) est ajouté lentement jusqu'à obtenir un pH inférieur à 1 et la précipitation de la molécule diacide DP3. La solution est ensuite filtrée et le résidu est récupéré. Dans une préparation typique, environ 17,3g de produit (sous forme de poudre blanche) est récupéré, soit un rendement de 60% massique.

Dans ce protocole, le paramètre indispensable à la réussite de la synthèse est l'utilisation de NaHCO_3 . L'ajout de bicarbonate de sodium en excès conduit à la déprotonation de l'amine. Cela permet d'une part une meilleure réactivité de l'amine avec l'anhydride succinique, et permet d'autre part d'éviter la formation d'espèces chimiques zwitterioniques (molécule « DP2 » formée d'une molécule d'AnS et d'une molécule de BDA) inhibant la réaction.

La Figure 56 reporte le spectre du diacide DP3 réalisé par spectrométrie de masse electrospray (ESMS). **L'analyse de ce spectre montre l'existence d'un pic unique (m/z 311,1) que l'on attribue à la molécule diacide DP3 ($M_{\text{DP3}}=288$ g/mol) ionisée par un atome de sodium ($M_{\text{Na}}=23,1$ g/mol).** Considérant que dans cette gamme d'ionisation restreinte la détection est quantitative, cette molécule semble pure.

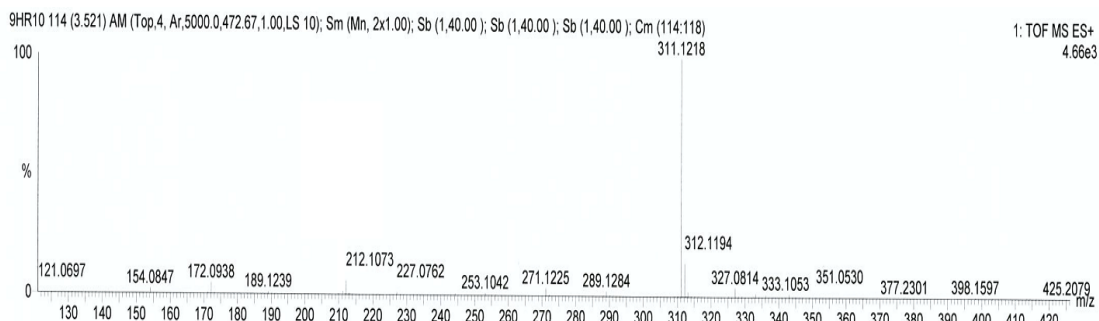


Figure 56 : Spectrogramme du N-[4-(3-Carboxy-propionylamino)-butyl]-succinamic acid 8 (diacide DP3) réalisé par spectrométrie de masse electrospray (ESMS)

Ce protocole permet donc d'obtenir la molécule diacide **DP3** illustrée sur la Figure 57 (étape ①). Toutefois, si cette molécule **intègre deux fonctions succinamide ouvertes, elle reste cependant sensible à l'effet de température** telle que reporté par l'analyse thermogravimétrique (ATG) présentée sur la Figure 57. Cette courbe met notamment en évidence une première perte de masse de 12,6% démarrant à 178°C. La perte de masse mesurée correspond à la perte de masse théorique liée à la réaction d'imidification et est donc directement attribuée à la déshydratation subie par la molécule telle que :

$$\Delta m(\%) = \frac{2.M_{H_2O}}{M_{DP3}} = \frac{36}{288} = 12.5\%$$

Eq. 13

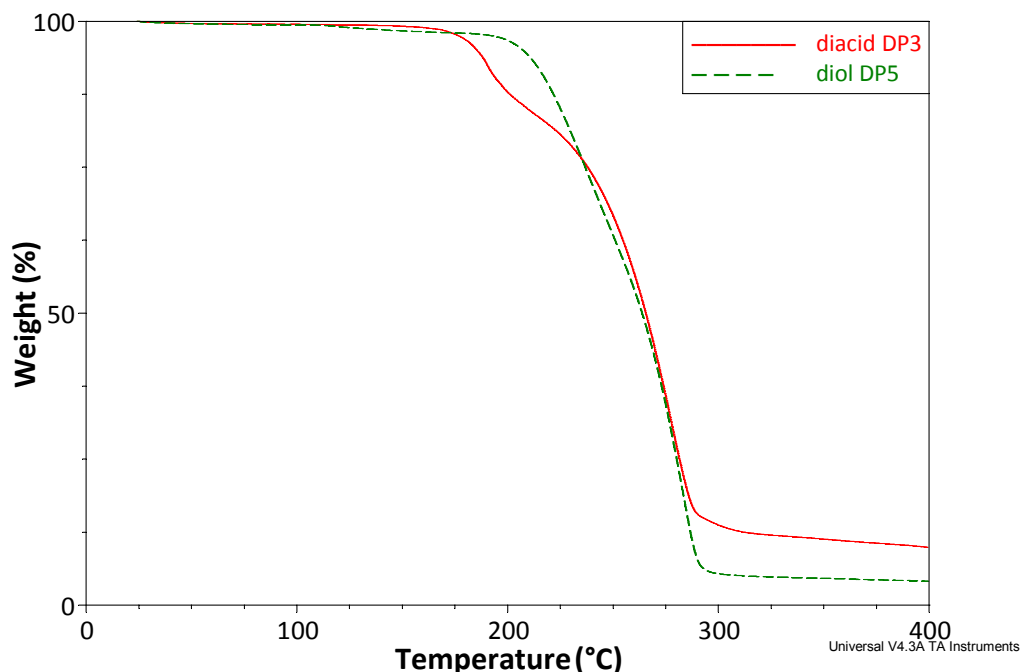


Figure 57 : Caractérisation des molécules diacide DP3 et diol DP5 par analyse thermogravimétrique (ATG) (vitesse de montée en température de 3°C/min)

Il apparaît donc nécessaire de modifier cette molécule afin d'augmenter sa stabilité thermique. Fey et al. ont dérivé cette molécule avec des alcools monofonctionnels (ex : éthanol, méthanol) dans l'objectif de pouvoir réaliser une étape de polycondensation à plus basse température grâce à la présence de meilleurs groupes partants (Fey et al., 2003a). Cette tentative s'est avérée infructueuse car la molécule peut toujours se cycliser suite au départ du groupement alcool. Notre stratégie consiste donc à fonctionnaliser le diacide DP3 avec le 1,4-butanediol (BDO) afin de former une liaison ester, supposée stable, avec le protocole suivant :

Etape ②: protocole de synthèse du diol DP5

Dans un ballon de 500 mL est ajouté environ 20 g de diacide DP3 (0,07 mol.), un très large excès de BDO (126g soit 1,4 mol. soit un ratio molaire 95/5) puis, sous agitation, 1,20 g d'acide paratoluènesulfonique (0,007 mol. soit 10% mol. par rapport au diacide DP3). Le mélange est agité et porté à 100°C durant 4h à pression atmosphérique. La solution est alors homogène et transparente. Lorsque le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, un composé blanc précipite. La solution est alors mélangée avec de l'acetonitrile puis filtrée afin de récupérer le résidu. Cette opération est répétée trois fois successivement. Dans une préparation typique, environ 8g de produit sont récupérés (sous forme de poudre blanche), soit un rendement massique de 40%.

Le produit est ensuite caractérisé par spectroscopie de masse electrospray. Le spectre est reporté en Figure 58. **L'analyse de ce spectre** montre l'existence d'un pic unique (m/z 455,3) que l'on attribue à la **molécule diol DP5** ($M_{DP5}=432,5$ g/mol) ionisée par un atome de sodium ($M_{Na}=23,1$ g/mol). Considérant que dans cette gamme d'ionisation restreinte la détection est quantitative, cette molécule semble pure et peut donc être engagée en polycondensation.

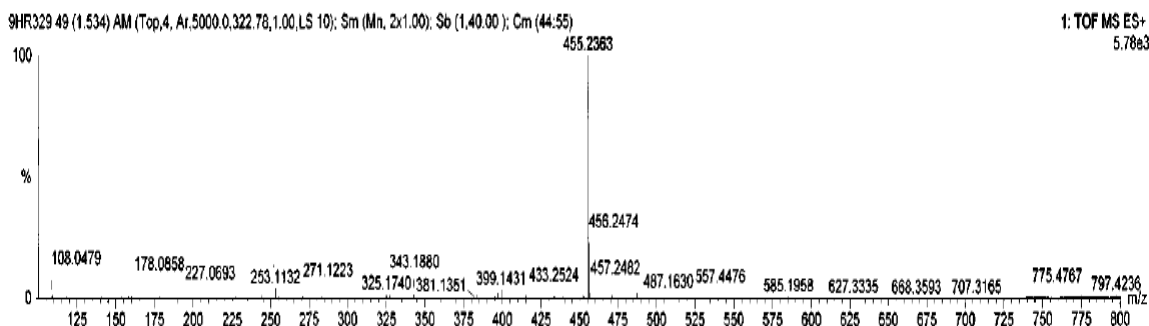


Figure 58 : Spectre du 4-hydroxybutyl-3-[N-(4-{3-[(4-hydroxybutyl)oxycarbonyl]propanoylamino}butyl)carbamoyl]propanoate (diol DP5) réalisé par spectrométrie de masse electrospray (ESMS)

L'analyse thermogravimétrique du diol DP5 est reportée sur la Figure 59. Il apparaît clairement que l'inflexion de la courbe attribuée à la réaction de déshydratation a disparu. Afin de statuer sur le probable changement de mécanisme de dégradation, des essais isothermes ont été réalisés sur les deux molécules DP3 et DP5. La Figure 59 montre que la perte de masse est linéaire en fonction du temps pour chaque isotherme. On en déduit les vitesses de dégradation pour chaque molécule et pour chaque température et ainsi l'énergie d'activation via la loi d'Arrhenius :

$$\ln\left(-\frac{dm}{dt}\right) = \frac{-Ea}{RT} + \ln(A)$$

L'énergie d'activation du diacide DP3 est ainsi estimée à 22,3 kJ.mol⁻¹ (2 températures, R²=1). Celle du diol DP5 est estimée à 91,6 kJ.mol⁻¹ (4 températures, R²=0,999). L'écart significatif entre ces deux valeurs d'énergie d'activation démontre donc que le mécanisme de dégradation du diol DP5 est différent du diacide DP3. **Le greffage de deux molécules de BDO sur le diacide DP3 permet donc d'obtenir un nouveau monomère (diol DP5) plus stable thermiquement via l'inhibition de la formation du cycle imide.** Il est alors envisageable d'utiliser ce monomère dans une synthèse par polycondensation.

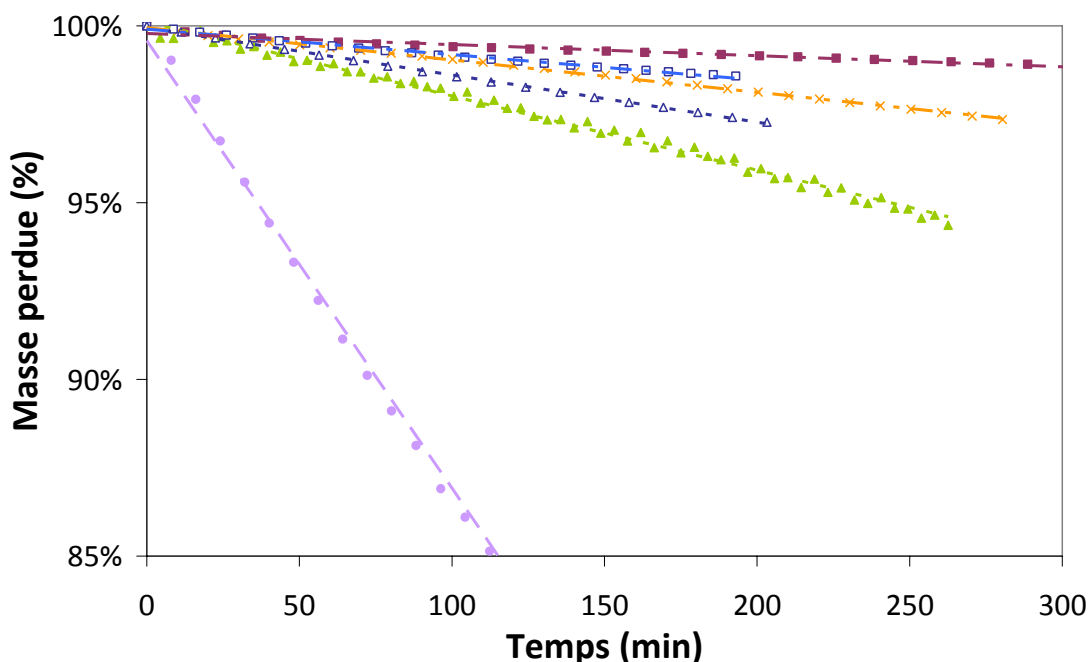


Figure 59 : Isothermes de dégradation des molécules DP3 et DP5 par analyse thermogravimétrique ; (□ - - -) DP3 à 120°C ; (Δ - - -) DP3 à 150°C ; (■ - - -) DP5 à 120°C ; (x - - -) DP5 à 135°C ; (▲ - - -) DP5 à 150°C ; (● - - -) DP5 à 180°C

II.2. Synthèse de PBS-co-amides (PEA-444)

Le monomère diol DP5 réunit donc bien les conditions prérequisées énoncées précédemment : il contient les groupes succinamide et ne se dégrade plus via la réaction de cyclisation. Toutefois, s'ils révèlent une sensibilité à la température du DP5 bien plus faible, les essais isothermes ou anisothermes réalisés par ATG ne peuvent pas être directement corrélés à des conditions de synthèse. Des essais de polycondensation doivent donc être réalisés dans des conditions proches du protocole de référence. Le poly(ester-amide)-444 (ou PEA-444) est composé de trois monomères à quatre carbones (AS, BDO et BDA) incorporés d'une part dans le diol DP5 et d'autre part dans le réactif supplémentaire ajouté. Ce peut être soit de l'acide succinique (AS) soit un ester d'acide succinique tel que le diethylsuccinate (DES). En fonction du monomère sélectionné, on choisira préférentiellement un catalyseur protique (ex : APTS) pour la polycondensation avec l'AS et un catalyseur métallique (ex : butoxide de titane $Ti(OBu)_4$) pour la réaction de transesterification liée à l'utilisation du DES.

Synthèse du PEA-444_(AS) avec de l'acide succinique :

Plusieurs synthèses menées dans différentes conditions ont été réalisées pour obtenir un PEA-444_(AS) via la réaction entre l'acide succinique et le diol DP5. Malheureusement, pratiquement toutes ces synthèses ont conduit à l'obtention de « pâtes » et donc à des produits de faible masse, peu ou non cristallins. Pourtant, de nombreuses conditions ont été testées:

- ✓ Température : 120°C à 150°C
- ✓ Catalyseurs : protiques (APTS, H₂SO₄, H₃PO₄) et co-catalytiques (H₃PO₄ + Ti(OBu)₄ et (NH₄)₂HPO₄ + Ti(OBu)₄)
- ✓ Taux de catalyseurs : 0,2% mol. à 2% mol.
- ✓ Temps de synthèse : 4 à 12 heures
- ✓ Pression : 0,1 bar à 1 bar (pression atmosphérique)

La synthèse de PEA-444_(AS) à partir du diol DP5 et de l'acide succinique s'est donc avérée infructueuse dans les conditions testées.

Synthèse du PEA-444_(DES) avec du diethylsuccinate à 120° et 150°C :

Les esters d'acide sont souvent utilisés en synthèse pour leurs meilleurs groupes partants. Nous avons donc choisi de remplacer l'acide succinique par du diethylsuccinate. Afin de favoriser les réactions de transesterification, l'utilisation de catalyseurs métalliques est souvent reportée. Les synthèses ont été menées à deux températures distinctes : 150°C, la plus proche du protocole de référence, et 120°C. Le mode opératoire suivant a été utilisé :

Dans une préparation typique, 0,80 g de diol DP5 ($1,85 \cdot 10^{-3}$ mol.) est incorporé dans un ballon de 250 mL. L'ensemble est porté à 120°C (ou 150°C) le temps nécessaire pour que le diol DP5 fonde et, sous agitation magnétique, devienne transparent et homogène. 0,32 g de diethylsuccinate ($1,85 \cdot 10^{-3}$ mol.) est ensuite ajouté, puis après agitation du mélange est incorporé 0,2% mol. de butoxide de titane (Ti(OBu)₄) en solution dans le toluène ($t_{\text{Ti(OBu)}_4/\text{toluène}} = 0,2$ g/mL). La pression correspond à la pression atmosphérique. La synthèse se poursuit durant 6h.

A 150°C, température la plus proche du protocole de référence, le produit obtenu est sous la forme d'une « pâte ». L'analyse par DSC ne révèle pas d'endotherme dans la zone de fusion attendue. De plus, une analyse par spectroscopie MALDI-TOF montre qu'il n'y a eu pratiquement aucune réaction de polymérisation ($M_n < 1000$ g/mol). Il apparaît donc clairement que ce protocole ne conduit pas à des réactions de polycondensation entre le diol DP5 et le diethylsuccinate.

A 120°C, le produit obtenu est solide, cristallin et cassant. Dans ces conditions, différents catalyseurs métalliques sont alors testés afin de déterminer le système le plus efficace pour permettre la polymérisation de plus fortes masses :

- ✓ éthoxide de titane (Ti(EtO)₄),
- ✓ butoxide de titane (Ti(BuO)₄),
- ✓ trioxyde d'antimoine (Sb₂O₃),
- ✓ chlorure de zinc (ZnCl₂)
- ✓ stéarate d'étain (StSn)

Pour juger de l'efficacité du système catalytique employé, le suivi des propriétés thermiques est reporté dans le Tableau 19. **L'utilisation des alcoolates de titane permet d'obtenir des produits solides dont les points de fusion sont significativement supérieurs à celui du PBS vierge (>110°C).** En revanche, les synthèses menées avec les catalyseurs ZnCl₂ et StSn conduisent à des produits ayant l'apparence de pâtes et dont le point de fusion est bas (<<100°C). L'utilisation du trioxyde d'antimoine permet d'obtenir un produit solide et cristallin mais de point de fusion inchangé par rapport au PBS. En conséquence, il apparaît que les catalyseurs alcoolates de titane Ti(OEt)₄ et Ti(Obu)₄ semblent les plus pertinents pour obtenir la polycondensation du système diol DP5 / diethylsuccinate. Le point de fusion étant dépendant de la masse molaire du polymère, il est nécessaire d'envisager un protocole de synthèse permettant d'obtenir un taux de conversion plus élevé.

Tableau 19 : Propriétés thermiques des PEA-444 synthétisés à partir du diol DP5 et du diethylsuccinate à 120°C avec différents catalyseurs

Catalyseur	1ere montée en température (V _F =10°C/min)		Cristallisation (V _C =5°C/min)		1ere montée en température (V _F =10°C/min)	
	T _F (°C)	ΔH _F (J/g)	T _C (°C)	ΔH _C (J/g)	T _F (°C)	ΔH _F (J/g)
Ti(Obu) ₄	130,5	32,0	124,3	31,1	149,6	7,3
Ti(OEt) ₄	118,2	45,0	113,9	49,3	138,8	14,4
Sb ₂ O ₃	100,4	100,1	71,2	67,4	87,1	56,6
ZnCl ₂	83,5	67,1	38,6	38,7	68,4	38,6
StSn	70,9	118,7	63,4	49,7	81,9	34,4

Synthèse multi-étapes du PEA-444 avec du diethylsuccinate:

La polymérisation du PEA-444_(DES) permet l'obtention d'un produit solide et cristallin à 120°C tandis qu'elle bloquée lorsqu'elle est initiée à 150°C, résultant sans doute d'une dégradation du diol DP5. Afin de contourner ce problème, une stratégie de synthèse multi-étapes peut être envisagée, l'objectif étant de former des oligomères de PEA-444_(DES) et d'obtenir des structures probablement plus stables thermiquement. La température pourra alors être progressivement augmentée pour pouvoir atteindre des masses molaires plus élevées. Voici le mode opératoire du protocole de synthèse multi-étapes :

Dans une préparation typique, 0,80 g de diol DP5 ($1,85 \cdot 10^{-3}$ mol.) est incorporé dans un ballon de 250 mL. L'ensemble est porté à 120°C le temps nécessaire pour que le diol DP5 fonde et, sous agitation magnétique, devienne transparent et homogène. 0,32 g de diethylsuccinate ($1,85 \cdot 10^{-3}$ mol.) est ensuite ajouté, puis après agitation du mélange est incorporé 0,2% mol. de catalyseur titane ($(Ti(OBu)_4)$ ou $(Ti(OEt)_4)$ en solution dans le toluène avec $t = 0,2$ g/mL). Puis les paliers de température suivants sont appliqués :

- ✓ 1/ $T=120^{\circ}\text{C}$ | $P=0,8$ bar | 4h | $t_{\text{total}}=4h$
- ✓ 2/ $T=120^{\circ}\text{C}$ | $P=0,8$ bar | 3h | $t_{\text{total}}=6h$
- ✓ 3/ $T=150^{\circ}\text{C}$ | $P=0,05$ bar | 3h | $t_{\text{total}}=9h$
- ✓ 4/ $T=150^{\circ}\text{C}$ | $P=0,05$ bar | 3h | $t_{\text{total}}=12h$
- ✓ 5/ $T=170^{\circ}\text{C}$ | $P=0,05$ bar | 2h | $t_{\text{total}}=14h$
- ✓ 6/ $T=170^{\circ}\text{C}$ | $P=0,05$ bar | 2h | $t_{\text{total}}=16h$
- ✓ 7/ $T=200^{\circ}\text{C}$ | $P=0,05$ bar | 4h | $t_{\text{total}}=20h$

Pour chaque palier décrit ci-dessus, un prélèvement de PEA-444_(DES) est effectué. Ces échantillons sont ensuite caractérisés thermiquement via une analyse par DSC. Tel que décrit dans le paragraphe II.2.3 du chapitre « Matériel et méthodes », l'histoire thermique du polymère est éliminée par une étape de montée en température de 20°C à 190°C. Ensuite la température diminue jusqu'à 20°C ($V_C=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) puis remonte ($V_F=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 190°C. La Figure 60 reporte l'évolution du comportement thermique des PEA-444_(DES) lors de la seconde montée en température pour chaque étape de la synthèse. Après 4h et 6h à 120°C, le polymère présente trois pics de fusion caractéristiques d'un polymère de faible masse molaire. Chaque point de fusion correspond probablement à des oligomères de masses molaires très resserrées. En fonction de l'avancée de la synthèse, le pic du point de fusion le plus faible ($T_{F(1)} \approx 59^{\circ}\text{C}$) disparaît (étape 3). A partir de l'étape 4, le second point de fusion le plus faible ($T_{F(2)} \approx 113^{\circ}\text{C}$) disparaît conduisant à l'obtention d'un PEA-444_(DES) caractérisé par un seul pic de fusion $T_{F,3}$. Jusqu'à l'étape 6, la température et l'enthalpie de fusion du pic $T_{F(3)}$

augmentent significativement démontrant bien la progression de la polymérisation et l'obtention de plus hautes masses molaires. La température progresse de 138,1°C à 158,1°C et l'enthalpie de 20,1 J/g à 34,0 J/g. Toutefois, l'étape 7 conduit à la chute du point de fusion ($T_{F(3,7)}=112,8^\circ\text{C}$) vraisemblablement liée à la dégradation du polymère et de sa structure cristalline. **Le protocole de synthèse multi-étapes développé permet donc bien d'obtenir la polymérisation du PEA-444_(DES) et conduit à l'obtention d'un polymère de point de fusion bien plus élevé que celui du poly(butylène succinate), respectivement 158°C et 110°C.** Toutefois, le polymère reste sensible aux effets de température comme le démontre la dégradation engendrée à 200°C.

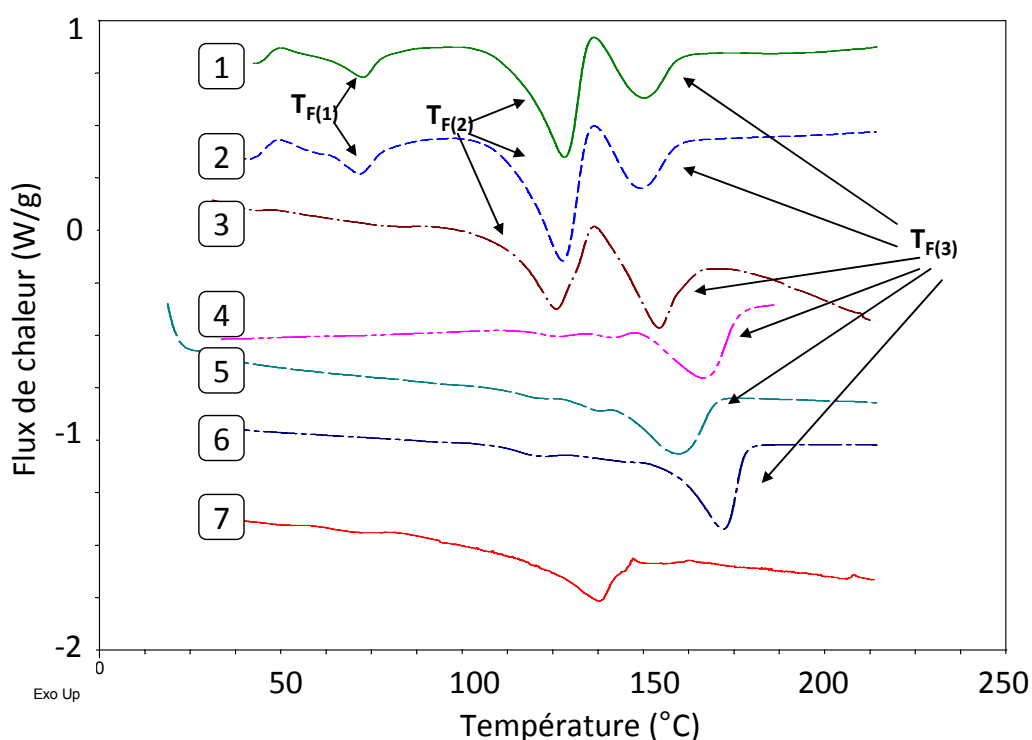


Figure 60 : Thermogrammes des PEA-444_(DES) lors de la 2nde montée en température ($V_c=5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $V_f=10^\circ\text{C}/\text{min}$) à chaque étape du protocole de synthèse multi-étapes (étapes 1 à 7) avec le catalyseur $\text{Ti}(\text{OEt})_4$.

La Figure 61 montre l'évolution du point de fusion le plus élevé ($T_{F(3)}$) lors de la première montée en température pour les PEA-444_(DES) synthétisés avec les deux alcoolate de titane. Directement dépendants des conditions de synthèse, les points de fusion élevés obtenus ($T_{F(3)}\approx 170^\circ\text{C}$) démontrent donc la dépendance du PEA-444_(DES) aux conditions de cristallisation et, dans ce cas, aux conditions de recuit correspondants au palier temps/température précédant le prélèvement de l'échantillon. Le couple point de fusion et enthalpie est maximum à l'étape 4 pour le PEA-444_(DES) synthétisé avec l'éthoxide de titane

($T_{F(3,4)}=171,9^{\circ}\text{C}$ et $\Delta H_{F(3,4)}=50,9 \text{ J/g}$). De manière générale, les points de fusion et des enthalpies de fusion progressent légèrement plus rapidement avec l'utilisation de l'éthoxide de titane en comparaison du butoxide de titane comme illustré sur la Figure 61 et dans le tableau récapitulant toutes les propriétés thermiques mesurées par DSC reporté en Annexe (paragraphe IV). Basé sur le mécanisme de coordination entre le poly(éthylène téréphtalate) et les alcoolates de titane proposé par (Parshall et al., 1992), il est probable que la chaîne plus courte du ligand éthoxide facilite l'accès de la liaison ester à l'atome de titane par réduction de l'encombrement stérique, favorisant ainsi la polymérisation. De manière générale, la polymérisation du PEA-444 semble donc particulièrement sensible au système catalytique choisi. Parmi tous les catalyseurs testés, l'éthoxide de titane semble donc être le plus efficace.

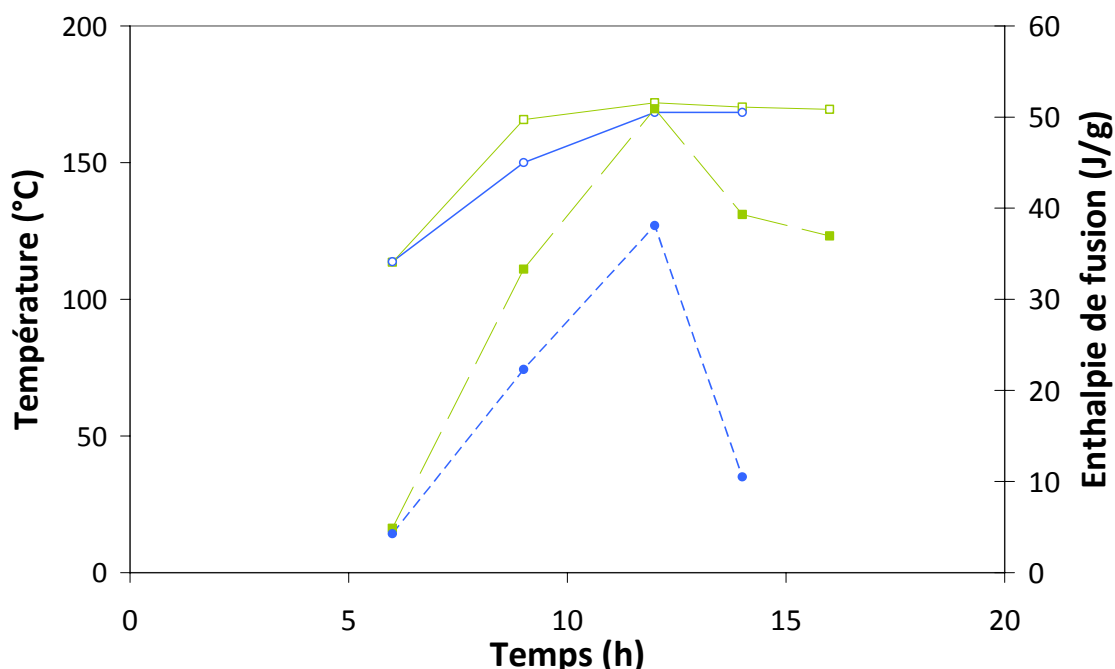


Figure 61 : Influence du de l'alcoolate de titane sur l'évolution du point de fusion $T_{F(3)}$ et de l'enthalpie de fusion ΔH_{F2} au cours de la polymérisation du PEA-444_(DES) ; (—□) $T_{F(3)} - \text{Ti}(\text{OEt})_4$; (—○) $T_{F(3)} - \text{Ti}(\text{OBu})_4$; (---■) $\Delta H_{F(3)} - \text{Ti}(\text{OEt})_4$; (---●) $\Delta H_{F(3)} - \text{Ti}(\text{OBu})_4$

Il est également intéressant de voir que **la température de fusion semble tendre vers une valeur plateau d'environ 170°C** atteint dès l'étape 2. Ce comportement peut être révélateur soit du point de fusion ultime du polymère, soit démontrer que la masse molaire ne progresse plus, l'augmentation de l'enthalpie n'étant alors caractéristique que des conditions de cristallisation isothermes particulières. Malheureusement, il n'a pas été possible de réaliser les mesures de masse molaire par spectroscopie MALDI-TOF.

Toutefois, l'analyse spectroscopique MALDI-TOF réalisée sur un PEA-444_(DES) synthétisé dans des conditions particulières (16h à 120°C puis 22h à 150°C avec Ti(OBu)₄) démontre que la masse molaire est relativement faible ($M_w \approx 1700$ g/mol) comme le reporte la Figure 63. En comparaison, la masse molaire critique M_w d'environ 10000 g/mol déterminée pour le PBS (cf. paragraphe III en Annexe) et celle reportée par Kawasaki et al. (environ 30000 g/mol pour le polyamide-4) apparaissent nettement supérieures (Kawasaki et al., 2005). Il est donc probable que ce plateau résulte davantage de la stagnation de la masse molaire que du point de fusion ultime de la structure PEA-444. De ce fait, une compréhension plus approfondie des mécanismes de polymérisation apparaît nécessaire afin d'optimiser le protocole de synthèse.

III. Mécanismes de polymérisation

La réaction théorique entre le diol DP5 et le diethylsuccinate conduit à un polymère composé pour 1/6 de 1,4-butanediamine (17% mol.) appelé PEA-444_{(DES)/17%} et décrit par la Figure 62. La réaction de transesterification entre les deux monomères conduit à la formation du PEA-444_{(DES)/17%}, dont la masse molaire de l'unité de répétition « DP6 » est égale à 514,7 g/mol, et à la formation de molécule d'éthanol (EtOH).

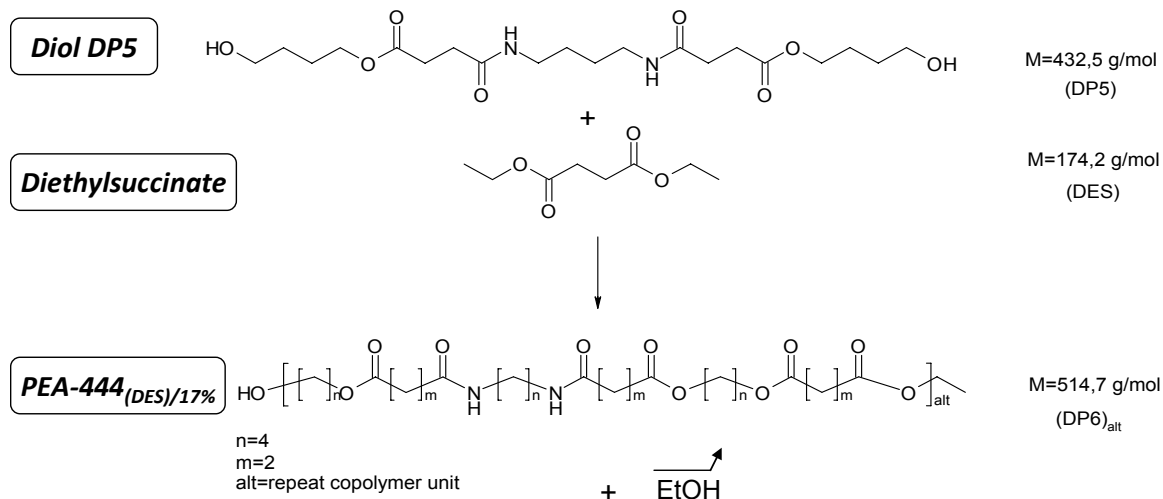


Figure 62 : Mécanisme de polymérisation théorique du PEA-444_{(DES)/17%} à partir du diol DP5 et du diethylsuccinate

Afin de déterminer la masse molaire et les mécanismes de polymérisation du PEA-444_(DES), des analyses par spectroscopie MALDI-TOF ont été menées. La Figure 63 reporte les résultats obtenus pour l'analyse du PEA-444_(DES) synthétisé dans des conditions similaires au protocole multi-étapes développé mais avec des paliers de synthèse plus longs (16h à 120°C puis 22h à 150°C avec Ti(OBu)₄). Tandis que l'unité de répétition théorique est

de 514,7 g/mol, le spectre montre que l'unité de répétition du polymère étudié est de 342,5 g/mol. En fait, cette unité de répétition correspond au diol DP5 perdant un motif butanediol (BDO), c'est-à-dire à l'hydroxyacide « DP4 ». La grande majorité des pics est ainsi attribuable à la répétition du motif DP4 comme le montre le Tableau 20. Seuls deux pics montrent la présence de l'unité « DP6 ». **Cela signifie donc que la synthèse du PEA-444_(DES) résulte d'un mécanisme « d'autopolymérisation » du diol DP5.**

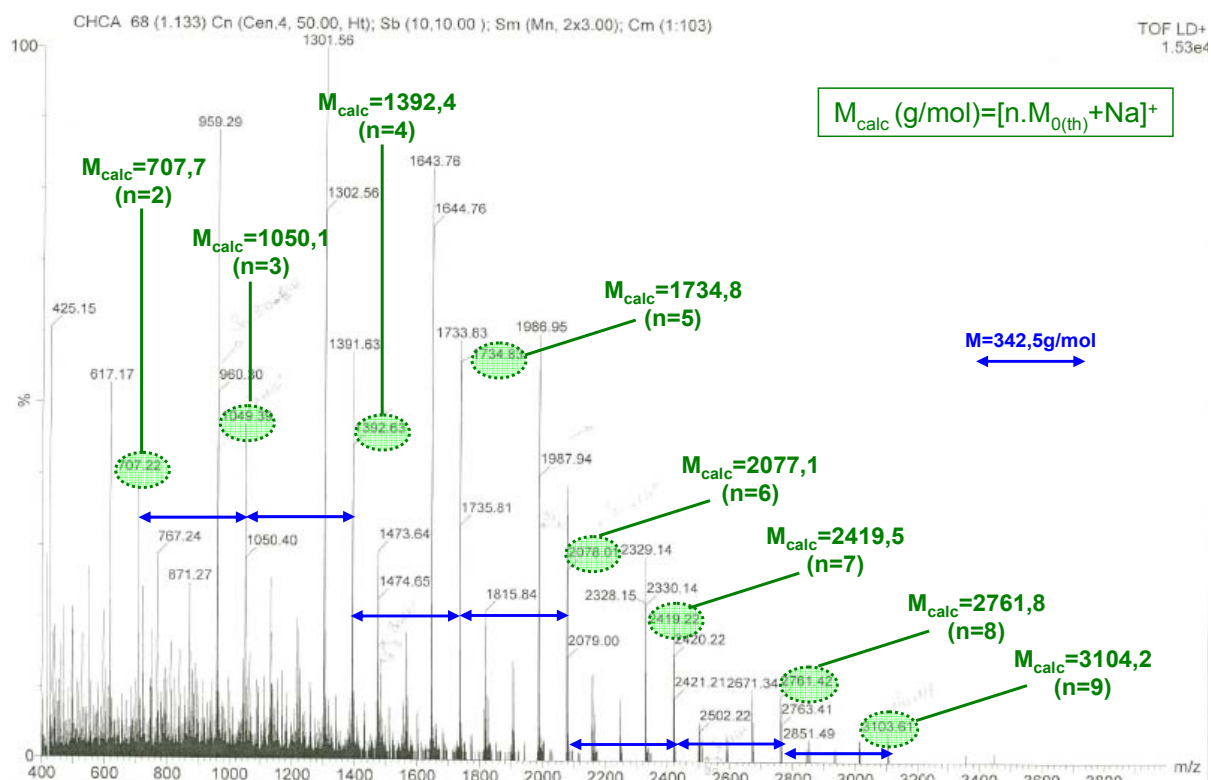


Figure 63 : Spectre MALDI-TOF du PEA-444_(DES) (synthèse 16h à 120°C puis 22h à 150°C avec Ti(OBu)₄)

Considérant cette réaction, cela signifie que le diol DP5 ne réagit pas/peu avec le diethylsuccinate. Le mélange est alors constitué d'une part d'un monomère ne réagissant pas et d'autre part de molécules de BDO résultant de l'autopolymérisation du diol DP5. Ces deux molécules sont alors soit susceptibles de réagir ensemble pour former du poly(butylene succinate), soit, comme le suggère l'analyse du spectre MALDI-TOF, ne réagissent pas et se retrouvent alors en large excès dans le mélange conduisant à un déséquilibre fort des ratio stœchiométriques, perturbant ainsi la synthèse du PEA-444_(DES).

Tableau 20 : Assignements structuraux des molécules ionisées constituant le PEA-444_(DES) identifiées par spectroscopie MALDI-TOF

Structure	n	[M+Na] ⁺	M _{calc}	[Mc+Na] ⁺	M _{th} -M _{mesuré}
-(DP4) _n -	1	-	-	-	-
	2	707,2	684,7	707,7	0,5
	3	1049,4	1027,1	1050,1	0,7
	4	1392,6	1369,4	1392,4	-0,2
	5	1734,8	1711,8	1734,8	-0,1
	6	2078,0	2054,1	2077,1	-0,9
	7	2419,2	2396,5	2419,5	0,3
	8	2761,4	2738,8	2761,8	0,4
	9	3103,6	3081,2	3104,2	0,5
-DP3-(DP4) _n -	1	617,2	594,6	617,6	0,4
	2	960,3	937,0	960,0	-0,3
	3	1302,6	1279,3	1302,3	-0,3
	4	1644,8	1621,7	1644,7	-0,1
	5	1987,9	1964,0	1987,0	-0,9
	6	2330,1	2306,4	2329,4	-0,8
	7	2671,3	2648,7	2671,7	0,4
-DP3-(DP4) _n -DP6	2	1474,7	1451,6	1474,6	-0,1
	3	1816,8	1793,9	1816,9	0,1

Afin de valider cette hypothèse mécanistique, le protocole multi-étapes précédemment décrit a donc été utilisé en présence du diol DP5 et du catalyseur titane Ti(OEt)₄ afin de former le PEA-444_(DP5). Le produit obtenu est solide et cassant, d'aspect très similaire aux autres PEA-444_(DES) décrits précédemment. L'évolution du point de fusion du PEA-444_(DP5) aux étapes n° 2, 4 et 6 du protocole de synthèse est reportée dans Figure 64. Il apparaît donc clairement le PEA-444_(DP5) est cristallin et présente une évolution du point de fusion et de l'enthalpie comparable au PEA-444_(DES) synthétisé avec le diol DP5 et le diethylsuccinate. **Cela confirme donc le mécanisme d'autopolymérisation du diol DP5.** Toutefois, malgré des conditions stœchiométriques a priori plus favorables, l'évolution des pics de fusion est plus lente. De plus, le point de fusion maximum mesuré lors de la première

montée en température n'excède pas 147,1°C (cf. paragraphe IV en Annexe), valeur sensiblement plus faible que celle mesurée pour les PEA-444_(DES) ($T_F=172^\circ\text{C}$).

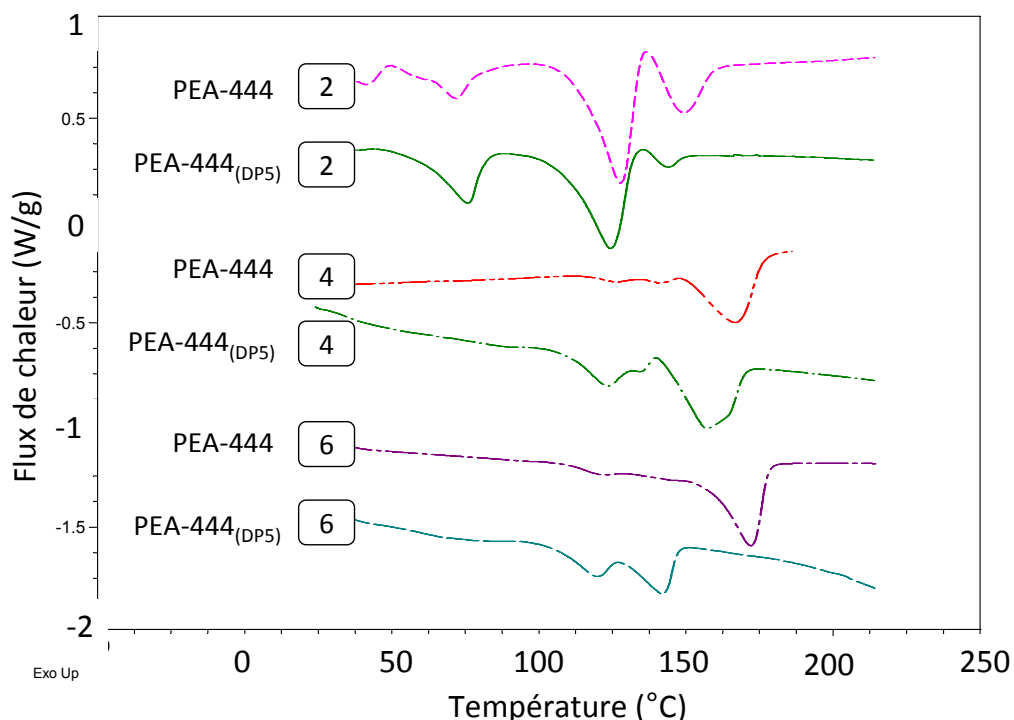


Figure 64 : Thermogrammes des PEA-444 et PEA-444_(DP5) lors de la 2^{nde} montée en température ($V_C=5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $V_F=10^\circ\text{C}/\text{min}$) aux étapes n°2, 4 et 6 du protocole de synthèse multi-étapes avec le catalyseur $\text{Ti}(\text{OEt})_4$.

En l'état de nos connaissances, l'autopolymérisation du DP5 apparaît être le mécanisme majeur conduisant à la polymérisation du PEA-444. Cela signifie donc que le diethylsuccinate ne réagit pas avec le diol DP5 qui lui est associé. Au regard de la structure du diol DP5 et du diethylsuccinate, il est probable que ces molécules soient peu miscibles. Le caractère polaire du diol DP5 (2 fonctions amide, 2 fonctions ester, 2 groupements hydroxyle) paraît plutôt antagoniste à celui du diester et ses bouts de chaîne alkyles. Même si les conditions d'agitation appliquées durant la synthèse semblent suffisantes pour obtenir, d'un point de vue macroscopique, une solution homogène, il est probable que le mélange soit hétérogène engendrant une réaction faible entre les deux monomères. De plus, la structure du diol DP5 conduit probablement à une affinité particulière avec le catalyseur titane. En effet, certaines molécules de structure très proche du diol DP5 sont aujourd'hui commercialisées en tant qu'agents complexants comme présenté sur la Figure 65. Suivant un mécanisme similaire, il est possible que le diol DP5 forme un complexe avec le catalyseur rendant alors impossible une réaction sur la liaison ester du DES, inhibant ainsi la réaction de transestérification du monomère mais la favorisant sur le diol DP5. **Le mécanisme d'autopolymérisation du PEA-444 serait donc d'une part dû à la faible miscibilité des**

deux monomères et d'autre part dû au complexe formé entre le diol DP5 et l'alcoolate de titane.

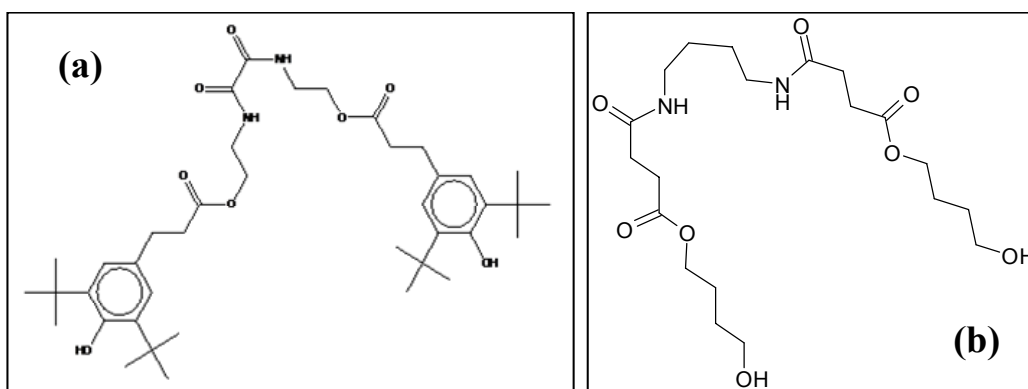


Figure 65 : (a) Structure d'une molécule commerciale « complexe » de métaux ; (b) structure du diol DP5

A partir de ces éléments, on peut donc proposer les mécanismes de polymérisation décrits dans la Figure 66. Bien que les synthèses de PEA-444_(DP5) aient conduit à un comportement thermique légèrement plus faible que celui du PEA-444_(DES), l'optimisation du protocole (ex : vide très poussé pour favoriser l'élimination du BDO, taux de catalyseur) devrait permettre d'obtenir des polymères de masse molaire plus élevée en utilisant seulement le diol DP5.

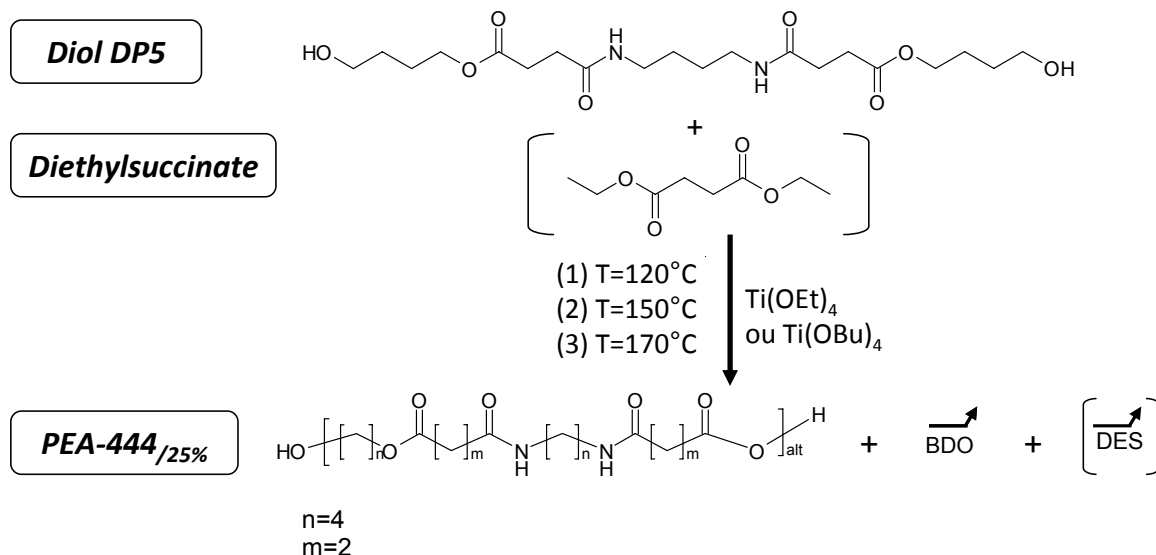


Figure 66 : Mécanisme de polymérisation du PEA-444_{/25%} via le mécanisme d'autopolymérisation du DP5

Les PEA-444 obtenus sont donc composés de 50%mol. d'acide succinique (AS), 25%mol. 1,4-butanediol (BDO) et 25% mol. de 1,4-butanediamine (BDA). Le taux de fonction

amide est habituellement fortement corrélé au point de fusion du polymère de par la densité de liaisons hydrogène formées. La Figure 67 reporte d'une part les synthèses réalisées durant cette étude et d'autre part les synthèses de poly(ester-amide)s constitués également d'AS, de BDO et de BDA reportées par la littérature. D'après nos synthèses, nous constatons **une évolution du point de fusion qui semble monotone avec l'ajout de BDA** telle que décrit dans la littérature (van Bennekom et al., 1997). En revanche, Abe et al. montrent l'obtention d'un plateau tendant vers un haut point de fusion ($T_F=262^\circ\text{C}$) à faible taux de BDA (Abe et al., 2004). Les conditions de synthèses, très différentes, permettraient d'obtenir des masses molaires plus élevées ($M_w > 10000 \text{ g/mol}$) pouvant expliquer cette différence. Il est toutefois très étonnant de constater une augmentation du point de fusion aussi élevée avec le faible taux de BDA introduit dans la structure. Comme indiqué dans leur article, les points de fusion obtenus sont proches des températures de dégradation des polyesters ($\approx 280^\circ\text{C}$), conduisant à une possible confusion des pics endothermes et les obligeant à ne considérer que la 1^{ère} montée en température lors de la mesure DSC. Considérant de plus l'influence des conditions de cristallisation sur le point de fusion de ces systèmes, il est possible de penser que leurs résultats ne sont pas directement comparables à ceux de cette étude.

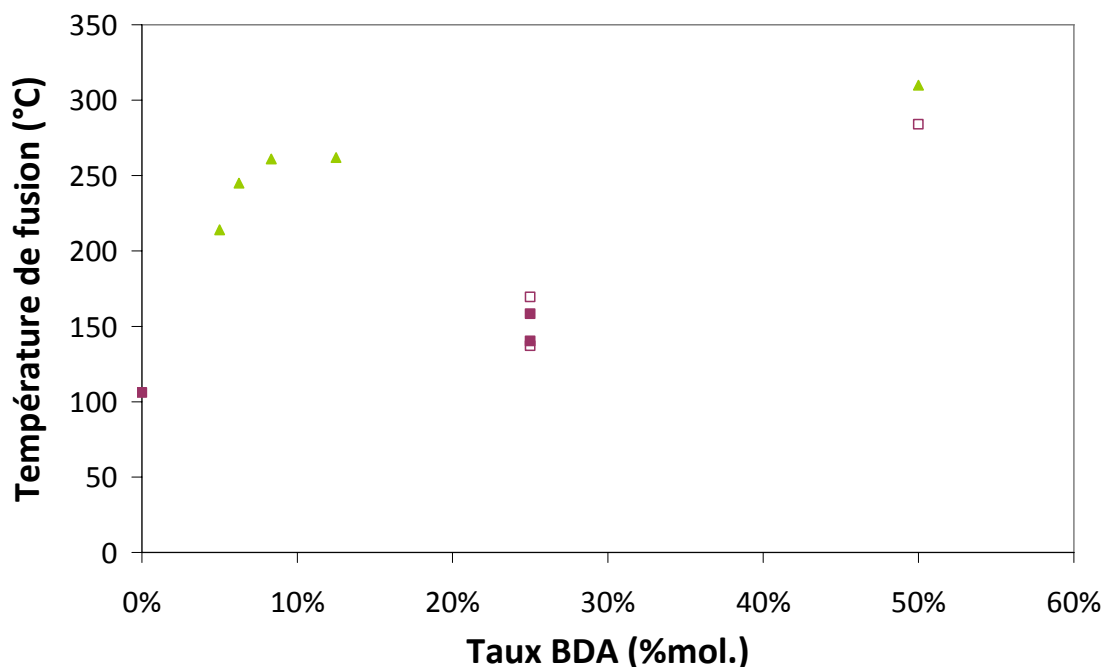


Figure 67 : Température de fusion des poly(ester-amide)s synthétisés avec de l'acide succinique, du 1,4-butanediol et en fonction du taux de 1,4-butanediamine ; (□) Expérimental - 1^{ère} montée en température ; (■) Expérimental - 2^{ème} montée en température ($V_c=5^\circ\text{C/min}$); (▲) Littérature – 1^{ère} montée en température (Abe et al., 2004; Guérin, 1994)

IV. Conclusion

L'intégration de fonctions amide dans le poly(butylene succinate) apparaît complexe à cause de la réaction particulière entre une amine et l'acide succinique, formant sous l'effet de la température un cycle imide très stable. **Afin de contourner ce verrou réactionnel, nous avons tout d'abord synthétisé un diacide intégrant deux fonctions amide.** Réalisé à température ambiante, le protocole de synthèse permet d'obtenir le diacide-succinamide DP3 sous forme « ouverte », c'est-à-dire avec les acides carboxyliques accessibles. Toutefois, ce diacide DP3 reste sensible aux effets de température. Nous avons donc dérivé cette molécule en présence d'un large excès de 1,4-butanediol (BDO) et obtenu un diol-succinamide DP5. Des essais anisothermes et isothermes réalisés par ATG montrent que, **grâce aux fonctions esters greffées, cette molécule devient plus stable thermiquement et moins sensible à la réaction de cyclisation.** Elle peut ainsi être utilisée comme monomère dans un protocole de synthèse en polycondensation.

Dans des conditions proches du protocole de référence reporté pour la synthèse du poly(butylene succinate), nous n'avons pas réussi à synthétiser de PEA-444_(AS) à partir du diol DP5 et de l'acide succinique, malgré la modulation des différents paramètres (température, catalyseurs, pression...). L'utilisation du diethylsuccinate a donc été envisagée. A partir d'un protocole de synthèse multi-étapes mis au point, nous avons obtenu un PEA-444_(DES) de faible masse molaire ($M_w \approx 2700$ g/mol). Le comportement thermique du polymère apparaît très dépendant de la conversion de la réaction ainsi que des conditions de cristallisation. **Selon les conditions de cristallisation, les points de fusion et les enthalpies les plus élevés du PEA-444 varient de 158,4°C et 34,0 J/g ($V_c = 5^\circ\text{C}/\text{min}$) à 171,9°C et 50,9 J/g (cristallisation 6h à 150°C).** La température de fusion est donc significativement augmentée en comparaison du PBS ($T_f \approx 110^\circ\text{C}$). De plus, l'enthalpie est peu affectée ($\Delta H_{f(\text{PBS})} \approx 60$ J/g) suggérant un taux de cristallisation élevé.

Toutefois, les mécanismes de synthèse du PEA-444 semblent particuliers. Selon le catalyseur utilisé, le produit obtenu diffère, le comportement variant de très peu cristallin (avec ZnCl_2 et StSn) à très cristallin et de point de fusion élevé (avec les alcoolates de titane). De plus, le ligand du titane apparaît influent sur la cinétique de polymérisation, l'éthoxide de titane semblant légèrement plus efficace que le butoxide de titane. Enfin, des analyses réalisées par spectroscopie MALDI-TOF ont démontré que **le PEA-444 polymérise via une réaction « d'autopolymérisation » du diol DP5.** D'après sa structure, il est probable que le diol DP5 forme un complexe avec le titane inhibant la transestérification du diethylsuccinate. Durant la réaction, le DP5 libère alors une molécule de 1,4-butanediol et forme alors un hydroxyacide auto-polymérisable. Considérant que le diethylsuccinate n'a pas réagi, les conditions stœchiométriques sont alors défavorables à l'obtention d'un polymère

de haute masse molaire. Toutefois, la synthèse du PEA-444_(DP5) via le DP5 conduit à un polymère de point de fusion inférieur au PEA-444_(DES), suggérant ainsi une masse molaire plus faible.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le but de substituer les matériaux d'origine fossile (ex : PP chargé talc) dans certaines applications automobile, le poly(butylène succinate) renforcé par des fibres de chanvre semble particulièrement intéressant. Les propriétés mécaniques et thermiques apparaissent plutôt proches des matériaux de références tels que le PP renforcé par 20% de talc. Cependant, l'utilisation de matériaux 100% issus de ressources renouvelables constitués d'un polyester aliphatique et de fibres naturelles modifie l'approche technique en soulevant des questions scientifiques peu abordées sur les matériaux conventionnels. L'utilisation de matériaux composites nécessite l'étude de l'interface fibre/matrice et de la géométrie des fibres afin de comprendre les mécanismes de renforcement de la matrice et ainsi de pouvoir optimiser les propriétés mécaniques afin d'obtenir les performances mécaniques exigées par les cahiers des charges automobiles. De plus, afin de couvrir les contraintes thermiques requises, nous avons envisagé la modification chimique du PBS par l'incorporation de fonctions amide. Ce sont donc ces trois sujets qui ont été développés à travers trois chapitres de cette étude.

Qualification de l'interface PBS / fibres de chanvre

L'incorporation de fibres de chanvre dans le poly(butylène succinate) augmente la rigidité et diminue la résistance aux chocs du matériau. Le module d'Young évolue de façon monotone et, par régression linéaire, les taux de fibres minimaux à ajouter aux PBS_21 et PBS_43 pour atteindre la valeur cible ($E=2800$ MPa) sont respectivement de 26% et 32%. L'effet du taux de fibres sur la résilience Izod apparaît plus complexe, l'évolution n'étant pas monotone et étant dépendante de la concentration de contraintes avant sollicitation. Lorsque le domaine de concentration de contrainte est faible (éprouvettes non entaillées), l'ajout de fibres fragilise fortement le matériau et la résilience apparaît dépendante du taux de fibres. En revanche, si l'ajout de 10% de fibres fait également chuter la résilience lorsque la concentration de contraintes est plus élevée (éprouvettes entaillées), au-delà de ce taux la résilience n'est plus dépendante du taux de fibres. Si l'énergie de propagation apparaît peu dépendante du taux de fibres, indiquant une sensibilité à l'entaille du matériau, la diminution de l'énergie d'amorçage de rupture G_{IC} en fonction du taux de fibres démontre l'impact des fibres sur la capacité du matériau à absorber de l'énergie sous forme élastique. Ce phénomène est souvent attribué au faible allongement à rupture des fibres ainsi qu'à des défauts de surface (microcavités), d'interface ou une mauvaise dispersion des fibres. **A partir de ces éléments et en s'appuyant sur le profil technique cible standard, le choix d'un taux de fibres de 30% apparaît comme étant le plus pertinent.**

L'association d'une matrice polyester, au comportement qualifié de semi-polaire, et de fibres de chanvre, dont le caractère est très polaire, soulève des questions sur les mécanismes d'interactions chimiques pouvant se former à l'interface fibre/matrice. **Pour**

comprendre les mécanismes de renforcement des fibres de chanvre dans le poly(butylene succinate), une méthodologie spécifique a été développée, basée sur l'analyse de la contribution effective des fibres sur la contrainte (CFC) durant une sollicitation mécanique. En effet, à iso-allongement, la contrainte du matériau évolue de façon linéaire en fonction du taux de fibres, permettant ainsi de définir un coefficient de renforcement indépendant des propriétés de la matrice et du taux de fibres. En fonction de l'allongement, le coefficient CFC augmente jusqu'à atteindre un maxima, puis, selon les matrices utilisées, reste constant ou décroît. La contribution effective des fibres, dépendante de la matrice, est maximale pour le PBS_43 et minimale pour le PP. Via l'étude du comportement de différents matériaux composites, constitués de différentes matrices, l'évolution du coefficient CFC a permis de mettre en évidence l'évolution des mécanismes d'interaction entre la fibre et la matrice. Dans un faible domaine de déformation ($>0,6\%$), les interactions « chimiques » et « physiques » influent sur le transfert de charge. Il semble toutefois que les interactions d'ordre physiques soient prépondérantes dans le domaine élastique. Au-delà de $0,6\%$ d'allongement, les interactions chimiques deviennent le mécanisme de transfert de charge majoritaire. La formation de liaisons hydrogène (principalement avec le PBS) conduit à un maxima de contribution des fibres supérieur à celui observé dans le cas de liaisons covalentes (principalement avec le PPgAM). Au-delà de 2% d'allongement, la contribution effective des fibres chute dans les cas du PBS_21 et PBS_43. En revanche, la contribution reste constante dans le cas du PPgAM jusqu'à la rupture du matériau. Ce sont alors les liaisons fortes, au contraire des liaisons faibles et réversibles qui sont petit à petit cassées, qui deviennent le mécanisme d'interaction le plus influant. D'après cette interprétation, il semble que l'augmentation de concentration de bouts de chaînes acide du PBS influe sur la nature des interactions par la formation de liaisons covalentes (ester) avec la fibre. **De manière générale, l'évolution de la contribution des fibres sur la contrainte semble être caractéristique des propriétés et des mécanismes particuliers à l'interface fibre / matrice.**

Le maxima de la contribution est caractéristique d'un endommagement de l'interface et l'allongement critique auquel survient ce changement de mécanisme apparaît dépendant de la matrice et des interactions fibre / matrice. Les faciès de rupture observés par microscopie électronique à balayage, où l'on observe une concentration de fibres déchaussées bien plus faible dans le PBS et le PPgAM, valident qualitativement ces interprétations. En couplant la méthodologie CFC à la théorie de Bowyer et Bader, il apparaît possible de déterminer la contrainte interfaciale à partir de l'allongement critique et de l'analyse de la morphologie des fibres. Selon cette méthode, les contraintes interfaciales du PP/chanvre, du PPgAM/chanvre, du PBS_21/chanvre et du PBS_43/chanvre sont respectivement de 7,6 MPa, 12,6 MPa, 25,2 MPa et 25,2 MPa, valeurs en bon accord avec

celles de la littérature. **L'utilisation de cette méthodologie permet donc, par une approche macroscopique, de déterminer qualitativement l'interface fibre/matrice, en déduisant notamment les mécanismes de transfert de charge et l'endommagement de l'interface, ainsi que quantitativement, en estimant la contrainte interfaciale.** D'un point de vue général, elle a permis de démontrer que les interactions chimiques étant prépondérantes dans les mécanismes de déformation du matériau. Celles formées entre le PBS et la fibre sont de type liaisons hydrogène, voire covalentes, et suffisamment intenses pour assurer une bonne adhésion et, ainsi, un transfert de charge efficace.

Signification du ratio L/D pour les fibres naturelles

De par sa structure en faisceau, la géométrie des fibres naturelles apparaît très évolutive. Au cours des différents procédés de mise en œuvre, notamment l'extrusion et l'injection, **les fibres subissent des contraintes thermomécaniques importantes conduisant à des coupures transversales (réduction de la longueur), des coupures longitudinales (réduction du diamètre)** et ainsi des variations du ratio L/D, paramètre morphologique influant sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. Le 1^{er} stress thermomécanique, dans cette étude l'étape d'extrusion, apparaît comme le plus influent probablement parce que la fibre est « grossière », c'est-à-dire peu défibrée et contenant des défauts structuraux (les « genoux »), sites de rupture préférentiels. Concernant l'étape d'injection, le temps de plastification apparaît comme un paramètre influant sur l'évolution morphologique des fibres. La fibre naturelle apparaît rarement comme un objet idéal et facilement caractérisable, notamment en raison du défibrage partiel survenant au cours des procédés, conduisant à l'apparition de fibrilles. Cela confère aux fibres une structure ramifiée et branchée, dont la morphologie peut être caractérisée par plusieurs critères. **Afin d'étudier la fibrillation de manière quantitative**, paramètre rarement étudié par les appareils d'analyse de fibres, **un nouvel outil d'analyse d'images a été spécifiquement mis au point**, basés sur le traitement d'images via le développement et l'utilisation de différents algorithmes. Avec cette méthodologie, il a été montré, à partir de l'évolution du taux de fibrillation et du nombre de points de ramification, que la fibrillation augmentait à chaque étape de procédé, rendant ainsi la morphologie finale des fibres très complexe. De manière globale, si le ratio L/D évolue peu au cours des procédés, le défibrage compensant la réduction de la longueur, il apparaît que la prise en compte de la fibrillation permet d'augmenter le ratio L/D de la fibre, et donc la surface de contact entre la fibre et la matrice.

Le ratio L/D est généralement décrit comme la caractéristique géométrique du renfort la plus influente. Dans cette étude nous avons donc particulièrement considéré l'influence des ratios L_{geod}/D (sans contribution de la fibrillation) et L_{tot}/D (avec contribution de la

fibrillation) sur les propriétés mécaniques du matériau composite. L'évolution du module d'Young apparait nettement mieux corrélée aux modèles prédictifs de Cox-Krenchel et d'Halpin-Tsai avec le ratio L_{tot}/D qu'avec le ratio L_{geod}/D (erreurs relatives respectivement de 6% vs. 13,4% et de 6,7% vs. 22%). Ce comportement est vérifié par une meilleure corrélation du maxima de la contribution de fibre sur la contrainte (CFC) et de l'allongement à rupture avec le ratio L_{tot}/D . **La fibrillation apparait donc comme un paramètre influant sur le mécanisme de renforcement de la matrice et contribue donc bien à l'amélioration du renfort, au même titre que le défibrage.** Bien que très modifiée, la fibre ne semble donc pas être endommagée au cours des étapes de procédés et la structure ramifiée ne parait pas altérer le mouillage de la fibre. Toutefois, dans les conditions testées, le ratio L/D ne semble pas influencer sur les propriétés aux chocs mesurées par essais Izod.

Synthèse de PBS-co-amide

La synthèse de PBS-co-amide apparait complexe de par la réaction spécifique entre l'acide succinique et les amines, conduisant à la formation d'un cycle imide très stable qui bloque la polymérisation. Afin de contourner cette réaction intramoléculaire parasite, nous avons synthétisé un dérivé succinamide via une stratégie de synthèse multi-étapes. La première étape conduit à la formation d'un diacide succinamide (DP3) via la réaction entre la 1,4-butanediamine, choisie pour obtenir un poly(ester-amide) dont tous les monomères ont quatre carbones, et l'anhydride succinique à température ambiante. Ce diacide est ensuite dérivé dans un excès de 1,4-butanediol afin de former un **diol succinamide DP5**. Les fonctions esters greffées aux extrémités semblent **stabiliser thermiquement la molécule en inhibant la réaction de cyclisation**. Cette molécule peut alors être utilisée comme monomère dans un protocole de synthèse par polycondensation.

Dans des conditions proches du protocole de référence pour la synthèse du poly(butylene succinate), il a été difficile d'obtenir la polymérisation du diol DP5 avec l'acide succinique ou le diethylsuccinate. Il a alors été envisagé un protocole de synthèse multi-paliers, dont l'objectif est de former des oligomères de PEA-444 lors d'une première étape à faible température (120°C) afin de former un produit plus stable thermiquement. La température est ensuite progressivement augmentée dans l'objectif d'obtenir la masse molaire la plus élevée possible. Avec ce protocole, le taux de conversion du PEA-444 à partir de la réaction du diol DP5 et de l'acide succinique apparait trop faible, conduisant à un polymère non cristallisable. En revanche, à partir du diethylsuccinate, des poly(ester-amide) de faible masse molaire ($M_w \approx 2700$ g/mol) et de point de fusion amélioré par rapport au PBS ($T_F \approx 110^\circ\text{C}$) ont été obtenus. Selon les conditions de cristallisation, **les points de fusion et les enthalpies les plus élevés du PEA-444 varient de 158,4°C et 34,0 J/g (cristallisation**

anistotherme) à 171,9°C et 50,9 J/g (cristallisation isotherme), soit une augmentation de la température de fusion comprise entre 48°C et 62°C.

Toutefois, les mécanismes de synthèse du PEA-444 semblent particuliers, la réactivité du diol DP5 semblant fortement liée au choix du catalyseur (seuls les alcoolates de titane apparaissent efficaces), de monomère et plus généralement des conditions de synthèse. De plus, des analyses réalisées par spectroscopie MALDI-TOF ont démontré que le **PEA-444 polymérise via une réaction « d'autopolymérisation » du diol DP5**, sans doute via la formation d'un complexe avec le titane qui inhibe alors la transestérification du diethylsuccinate.

Perspectives

A partir de cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées afin d'améliorer la compréhension des mécanismes abordés dans chaque partie et ainsi les propriétés thermomécaniques du matériau PBS / chanvre.

Qualification de l'interface PBS / fibres de chanvre

- Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes à l'interface via la méthode de la contribution des fibres sur la contrainte, il serait intéressant de regarder l'évolution de l'interface en fonction du domaine d'allongement afin de vérifier les comportements prédits par l'exploitation de la méthode CFC. Ainsi, il pourrait être envisagé de coupler des imageries obtenues par MEB à des essais de traction afin de suivre les mécanismes de rupture (déchaussement, fracture des fibres) en fonction du domaine d'allongement.
- L'utilisation de nouvelles matrices, choisies sur une gamme de polarité plus étendue (ex : polyamides, amidon, PVC), permettrait d'affiner le modèle entre les interactions physiques et chimiques et le transfert de charge effectif.
- Si les essais de traction mettent en évidence des effets d'interface sur le renforcement effectif des fibres, il serait pertinent de corréliser les effets de contribution effective des fibres à d'autres propriétés mécaniques (ex : résistance aux chocs).

Signification du ratio L/D pour les fibres naturelles

- Les paramètres utilisés dans cette étude n'ont permis d'obtenir qu'une faible gamme de ratios L/D. En modulant plus fortement différents paramètres, il est envisageable d'obtenir une gamme de ratio L_{geod}/D et L_{tot}/D plus large. Cela permettrait alors d'améliorer la compréhension des mécanismes de

renforcement (influence de la fibrillation) et de mettre en évidence les limites d'une structure fibrillée (ex : mouillage, interactions fibres-fibres) sur les propriétés mécaniques. De plus, l'influence de ce type de structure sur d'autres propriétés, notamment la tenue aux chocs, pourrait se révéler pertinente pour améliorer le comportement de matières au mode de rupture fragile.

- Afin d'améliorer le ratio L/D des fibres, il apparaît plus facile de chercher à optimiser la fibrillation des fibres de chanvre plutôt que de chercher à obtenir une fibre très défibrée qui doit conserver sa morphologie « idéale » au cours des précédés de mise en œuvre. Pour cela, la variation du process (ex : extrusion bivis), de la formulation (fluidité du matériau, taux de fibres, agent de couplage) et du fractionnement pourraient être envisagés.

Synthèse de PBS-co-amide

- Le point de fusion évoluant avec la masse molaire du polymère, il est important de viser l'obtention de hautes masses molaires afin de synthétiser un PEA-444 dont le point de fusion aura atteint sa valeur plateau. Pour cela, il apparaît essentiel d'approfondir la compréhension des mécanismes de polymérisation par une étude structurale plus approfondie afin d'envisager le choix du meilleur catalyseur ou des meilleures conditions stœchiométriques. Enfin, pour limiter l'effet négatif d'une température trop élevée, la post-polymérisation du PEA-444 par une étape de polymérisation à l'état solide (Duh et al., 2002; Maharana et al., 2009; Papaspyrides et al., 2006) ou de polymérisation par micro-ondes (Li et al., 2006) pourrait permettre d'accéder à des taux de conversion plus élevés.
- L'objectif final est d'intégrer la quantité de fonctions amide minimum dans le PBS pour atteindre un point de fusion supérieur à 120°C. La stratégie de copolymérisation à blocs semble être la plus réaliste et devrait permettre d'obtenir un polymère possédant deux points de fusion. Pour faciliter le couplage, entre les deux polymères, l'introduction de molécules très réactives (ex : isocyanate) est envisageable. La stratégie de copolymérisation alternée reste la plus intéressante car elle permet d'obtenir un polymère possédant un unique point de fusion. Toutefois, elle semble plus complexe à réaliser. Selon la structure finale du PEA-444, le taux d'amide à incorporer dans le poly(butylène succinate) sera vraisemblablement variable.
- Puisque la polarité des polymères influe sur la qualité de l'interface fibre / matrice, il serait intéressant de vérifier l'effet du PEA-444 sur les interactions

avec le renfort. En effet, les fonctions amide sont susceptibles de créer des liaisons hydrogène de grande intensité avec la fibre naturelle. L'incorporation de PEA-444 dans le PBS pourrait donc améliorer le transfert de charges et ainsi les propriétés mécaniques du matériau.

D'une manière générale, les propriétés du matériau composite PBS / fibres de chanvre apparaissent proches voire meilleures que certaines propriétés du profil technique cible. Toutefois, au-delà des propriétés thermomécaniques, il sera important d'améliorer la processabilité du matériau (diminution de la viscosité) et d'étudier et de maîtriser le comportement au vieillissement (résistance hydrolytique). Ces études ont été réalisées mais ne sont pas reportées dans ce manuscrit.

ANNEXES

I. Outillage « BTM »

I.1. Conception du moule « BTM »

Injection directe

- ✓ injection directe
- ✓ injection directe avec carotte

Injection dans l'épaisseur

- ✓ par seuil
- ✓ pin-point
- ✓ pin-point sous-marin

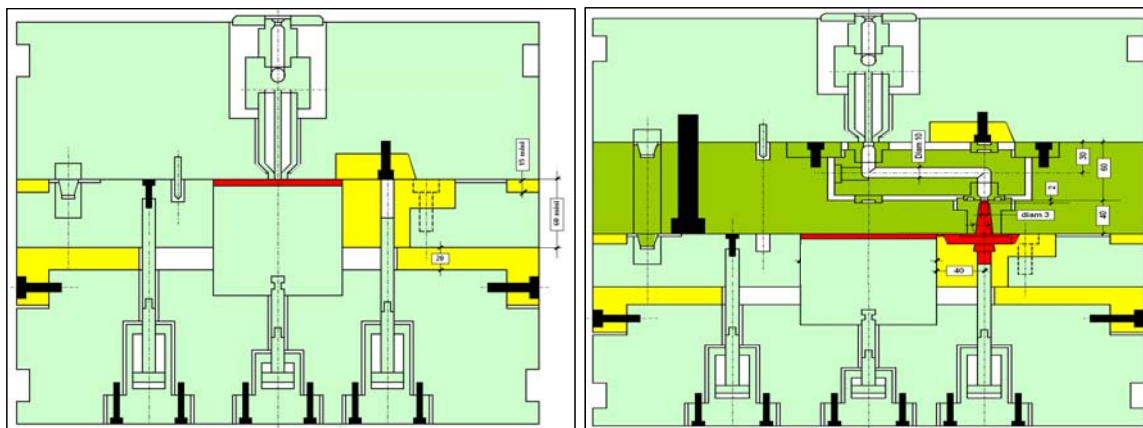
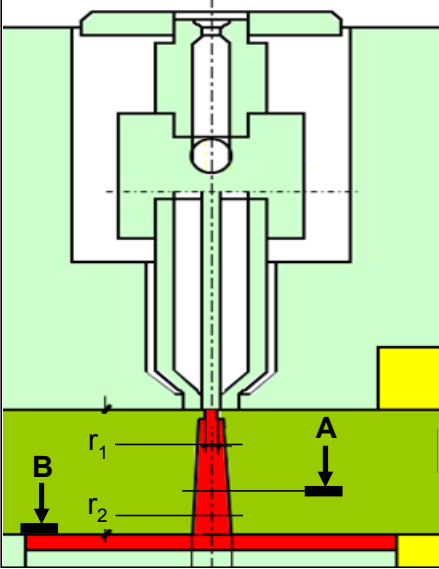
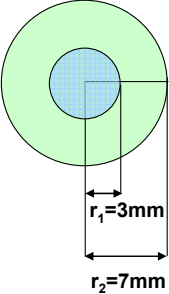
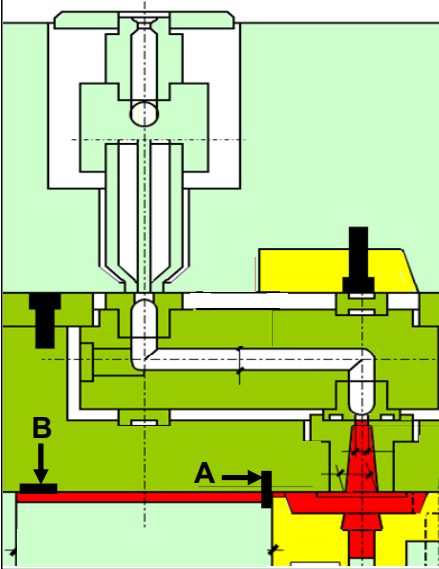
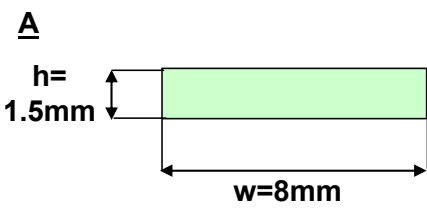
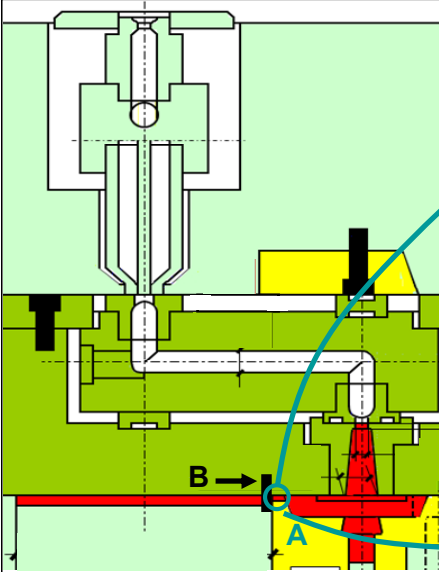
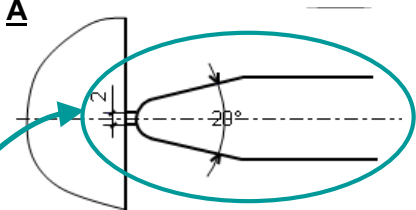
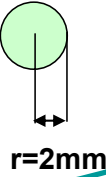
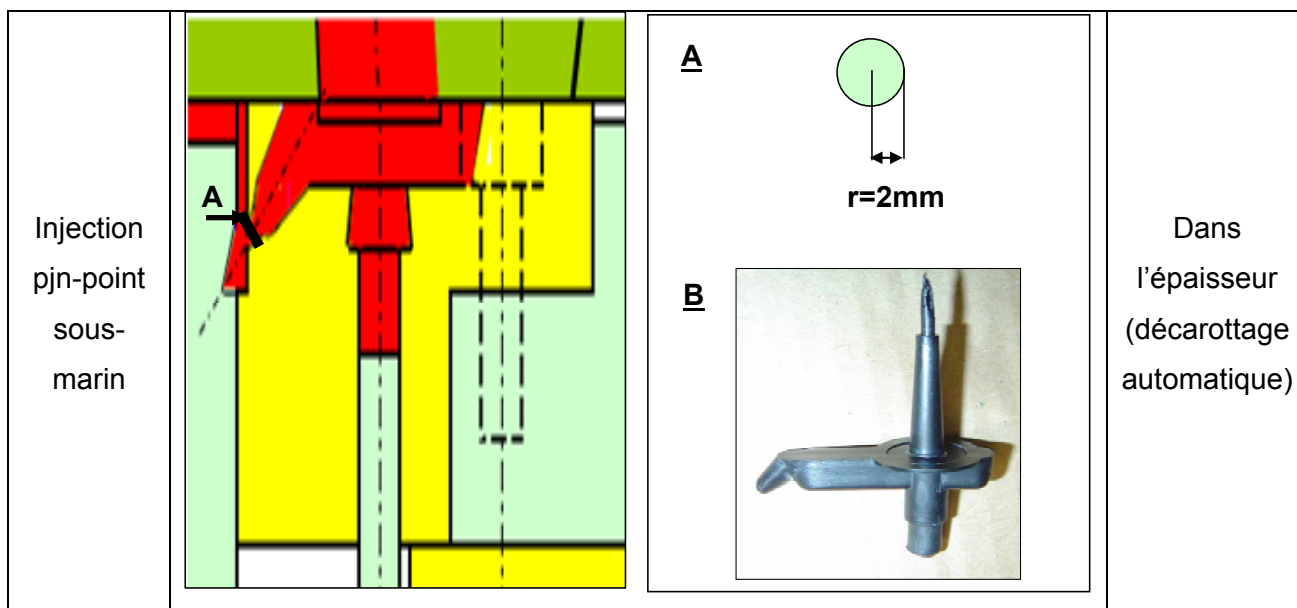


Figure 68 : Types d'injection possibles avec l'outillage BTM

Tableau 21 : Représentation schématique des types d'injection possibles avec l'outillage BTM

Type d'injection	Représentation schématique		Point d'injection
Injection directe		A B	Sur la face de la pièce

Injection directe avec carotte		A  B 	Sur la face de la pièce
Injection par seuil		A  B 	Dans l'épaisseur (seuil à couper)
Injection pin-point		A  B  	Dans l'épaisseur (décarottage automatique)



I.2. Découpe des éprouvettes

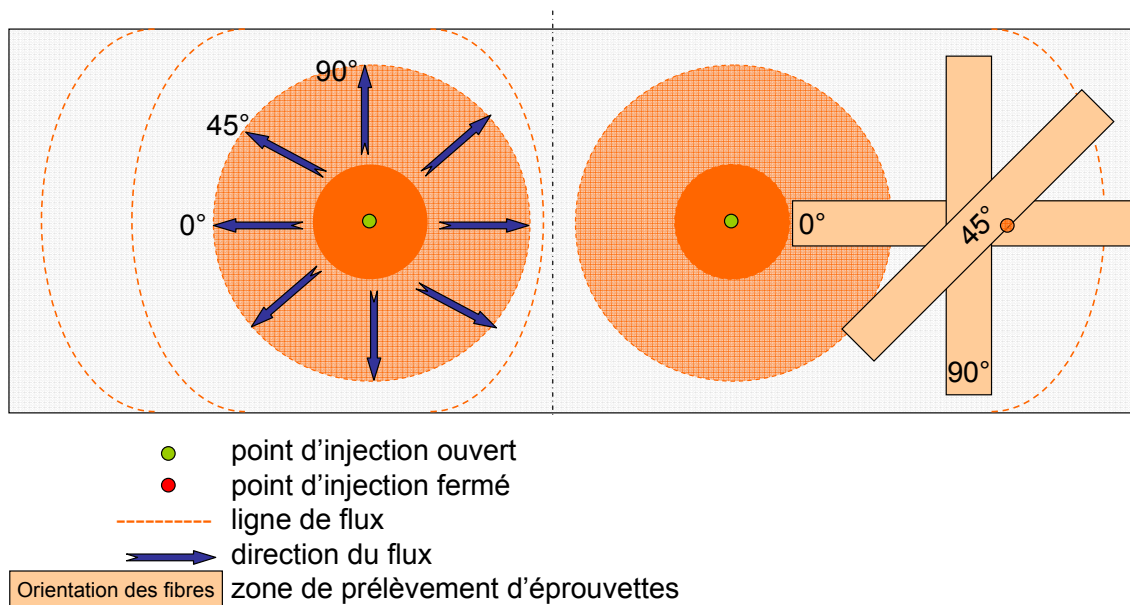


Figure 69 : Prélèvements des éprouvettes de traction pour la configuration « injection directe »

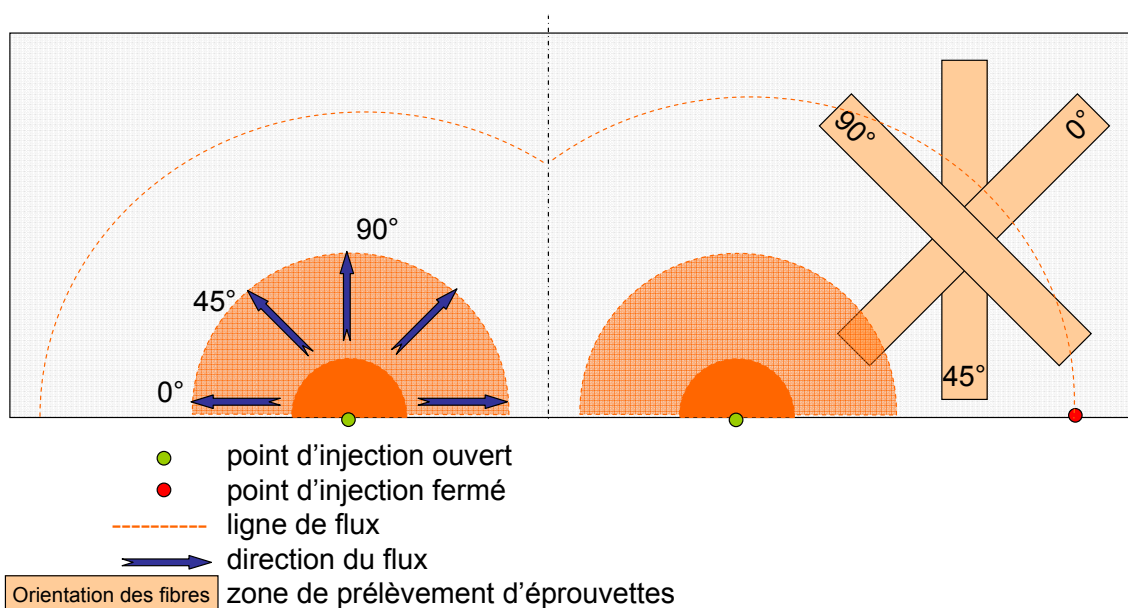


Figure 70 : Prélèvements des éprouvettes de traction pour la configuration « injection dans l'épaisseur »

I.3. Plan d'expériences « 650T »

Tableau 22 : Paramètres d'injection étudiés sur la presse 650T

Paramètres	Niveaux		
	-1	0	+1
Epaisseur	1,7 mm	2 mm	2,5 mm
Point d'injection	Injection directe	Injection par seuil	Injection par pin-point
Profil de température	« bas »	« milieu »	« haut »
Vitesse d'injection	36 mm/s	60 mm/s	84 mm/s
Plastification : vitesse de rotation de vis / contre pression	28 tr/min 5 bars	58 tr/min 45 bars	88 tr/min 85 bars
Fraction de fibre	F4 ($F < 0,25\text{mm}$)	F0 ($0,25 < F < 2\text{mm}$)	F1 ($F > 2\text{mm}$)

Tableau 23 : Profils de température du plan d'expériences « 650T »

Profil de température	T1 (°C) (trémie)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)	T7 (°C)	T8 (°C)	T9 (°C) (buse)
« bas »	165	165	170	170	170	175	175	175	180
« milieu »	170	170	175	175	180	185	185	185	190
« haut »	180	180	185	185	190	190	195	195	200

Tableau 24 : Plan d'expériences « 650T »

N° configuration	Vitesse d'injection	Vitesse de rotation de vis / contre-pression	Profil de température	Epaisseur	Type d'injection	Fraction de fibres
1	-1	1	1	-1	1	-1
2	-1	-1	1	1	-1	-1
3	-1	1	-1	1	-1	1
4	1	-1	1	-1	1	-1
5	-1	-1	1	1	1	1
6	1	1	1	-1	-1	1
7	-1	-1	1	-1	-1	1
8	1	1	-1	1	1	-1
9	1	1	-1	-1	-1	-1
10	-1	1	1	1	-1	-1
11	-1	-1	-1	1	1	-1
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1
13	1	-1	-1	1	-1	1
14	-1	1	-1	-1	1	1
15	1	1	1	1	1	1
16	1	-1	-1	-1	1	1
17	0	0	0	-1	0	0
18	0	0	0	1	0	0
19	-1	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	0	0
21	0	-1	0	0	0	0
22	0	1	0	0	0	0
23	0	0	-1	0	0	0
24	0	0	1	0	0	0
25	0	0	0	0	-1	0
26	0	0	0	0	1	0
27	0	0	0	0	0	-1
28	0	0	0	0	0	1

II. Cristallisation du PBS / fibres de chanvre

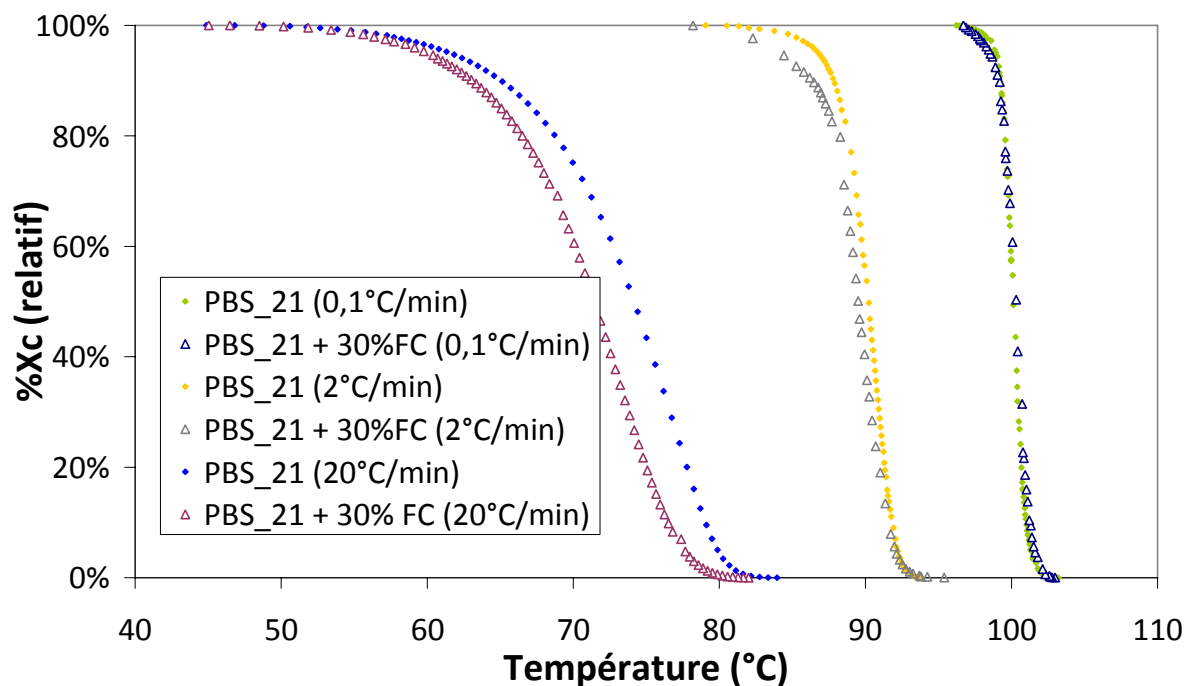


Figure 71 : Cristallinité relative en fonction de la température pour le PBS_21 et le PBS_21 renforcé par 30% de fibres naturelles ; ● PBS_21 (0,1°C/min) ; ● PBS_21 (2°C/min) ; ● PBS_21 (20°C/min) ; ▲ PBS_21 + 30%FC (0,1°C/min) ; ▲ PBS_21 + 30%FC (2°C/min) ; ▲ PBS_21 + 30%FC (20°C/min)

III. Masse molaire critique du PBS

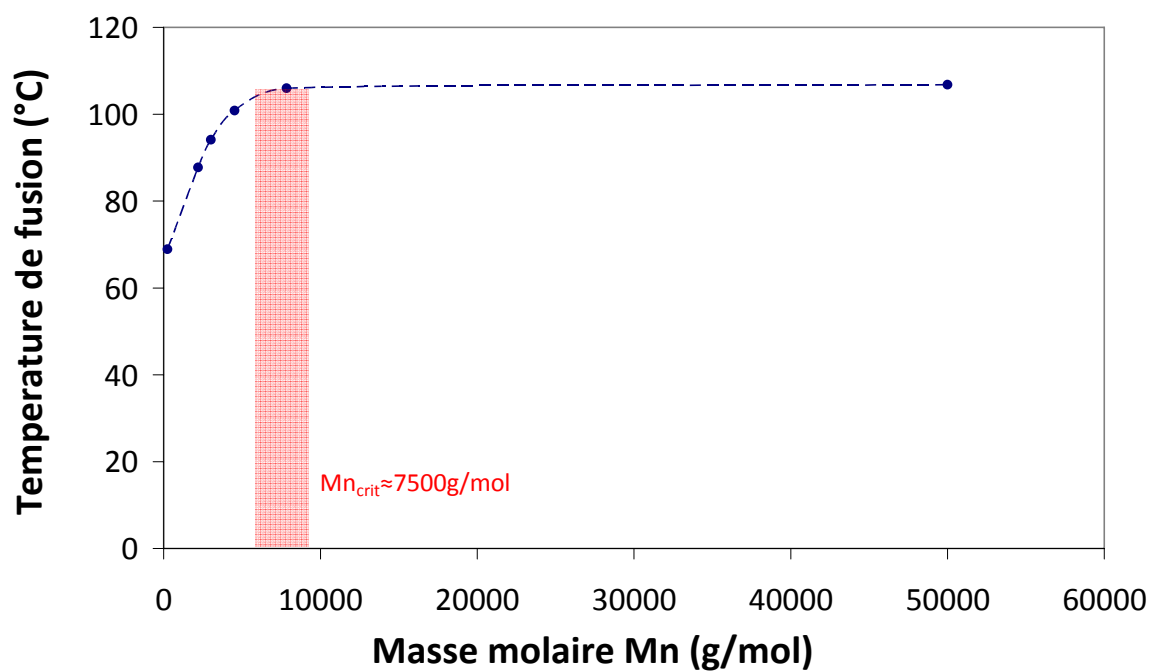


Figure 72 : Température de fusion du poly(butylene succinate) en fonction de la masse molaire M_n

IV. Caractérisations thermiques des poly(ester-amide)

Tableau 25 : Comportements thermiques des poly(ester-amide) en fonction de l'avancée de la polymérisation.

Name	1ere montée (10°C/min)						Refroidissement (5°C/min)						2è montée (10°C/min)					
	T _H (1) (°C)	ΔH _f (1) (J/g)	T _H (2) (°C)	ΔH _f (2) (J/g)	T _H (3) (°C)	ΔH _f (3) (J/g)	T _c (1) (°C)	ΔH _c (1) (J/g)	T _H (1) (°C)	ΔH _f (1) (J/g)	T _H (2) (°C)	ΔH _f (2) (J/g)	T _H (3) (°C)	ΔH _f (3) (J/g)	T _H (4) (°C)	ΔH _f (4) (J/g)	T _H (5) (°C)	ΔH _f (5) (J/g)
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -1	-	-	91,8	96,1	-	-	124,4	36,1	60,7	10,5	109,9	45,2	137,5	14,8	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -2	-	-	92,0	41,8	113,7	4,3	122,6	17,7	-	-	114,1	35,5	138,2	16,8	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -3	52,2	6,8	105,8	26,2	150,0	22,3	122,2	25,7	-	-	118,2	39,8	139,3	26,7	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -4	-	-	105,4	9,7	168,4	38,1	131,9	25,6	-	-	113,5	3,6	143,0	26,5	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -5	-	-	126,4	28,7	168,4	10,5	135,3	23,7	-	-	131,0	25,1	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -6	-	-	73,4	59,4	-	-	84,6	22,9	-	-	101,2	16,1	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -7	43,3	33,7	94,1	16,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OBu) ₀ -8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -1	-	-	89,3	88,7	-	-	121,6	18,8	59,3	12,0	114,1	43,4	138,2	20,2	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -2	-	-	91,6	38,0	113,5	4,9	119,9	22,1	59,5	13,0	113,5	53,2	138,1	22,7	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -3	58,5	3,4	100,2	15,2	165,8	33,3	126,4	25,7	-	-	111,7	35,1	139,8	31,2	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -4	-	-	112,9	5,4	171,9	50,9	136,4	30,9	-	-	-	-	148,0	34,0	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -5	-	-	108,8	12,7	170,3	39,3	131,4	29,7	-	-	-	-	145,3	22,1	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -6	-	-	124,5	15,9	169,5	37,0	130,6	27,9	-	-	-	-	158,4	26,7	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -7	55,0	24,7	125,8	9,2	-	-	83,9	15,3	-	-	112,8	17,4	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4 _{100ST} -T(OEt) ₀ -8	49,9	13,2	-	-	-	-	62,9	8,6	-	-	119,9	23,6	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -1	83,4	13,4	111,6	10,8	130,1	9,0	121,2	105,2	63,1	7,0	113,1	44,6	138,2	17,2	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -2	54,4	22,0	100,7	10,6	137,1	3,3	110,6	40,9	59,3	21,5	107,7	45,6	137,1	3,4	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -3	44,8	19,3	103,1	39,2	147,1	3,6	110,3	36,0	55,7	11,4	107,7	45,1	137,6	7,2	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -4	-	-	109,7	7,8	137,1	21,4	119,4	22,7	112,3	5,4	140,2	17,7	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -5	-	-	-	-	147,1	21,6	116,2	24,0	129,0	34,3	160,8	1,7	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -6	-	-	-	-	140,7	18,7	107,5	30,8	123,9	31,0	-	-	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -7	-	-	106,6	5,1	-	-	-	-	99,6	11,8	-	-	-	-	-	-	-	-
PEA-4A4(DPS)-T(OEt) ₀ -8	77,4	2,3	98,9	15,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- Abe, H., and Y. Doi. 2004. "Novel biodegradable copolymers with a periodic sequence structure derived from succinate butan-1,4-diol, and butan-1,4-diamine". *Macromolecular Rapid Communications* 25: 1303-1308.
- Alla, A., A. Rodriguez-Galan, A. Martinez de Ilarduya, and S. Munoz-Guerra. 1997. "Degradable poly(ester amide)s based on -tartaric acid". *Polymer* 38: 4935-4944.
- Alvarez, V. A., and A. Vazquez. 2006. "Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of materbi-y/sisal fiber composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 1672-1680.
- Andersons, J., E. Porike, and E. Sparnins. 2009. "The effect of mechanical defects on the strength distribution of elementary flax fibres". *Composites Science and Technology* 69: 2152-2157.
- Andersons, J., E. Sparnins, R. Joffe, and L. Wallstrom. 2005. "Strength distribution of elementary flax fibres". *Composites Science and Technology* 65: 693-702.
- Aoshima, T. 2004. Aliphatic polyester and process for production thereof. Mitsubishi Chemicals.
- Arbelaiz, A. et al. 2005. "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling". *Composites Science and Technology* 65: 1582-1592.
- Armelin, E., #160, L. Franco, A. Rodriguez-Galan, and J. Puiggali. 2002. "Study on the degradability of poly(ester amide)s related to nylons and polyesters 6,10 or 12,10". Wiley, Weinheim, ALLEMAGNE.
- Armelin, E., N. Paracuellos, A. Rodriguez-Galan, and J. Puiggali. 2001. "Study on the degradability of poly(ester amide)s derived from the [alpha]-amino acids glycine, and -alanine containing a variable amide/ester ratio". *Polymer* 42: 7923-7932.
- Asín, L., E. Armelin, J. Montané, A. Rodríguez-Galán, and J. Puiggali. 2001. "Sequential poly(ester amide)s based on glycine, diols, and dicarboxylic acids: Thermal polyesterification versus interfacial polyamidation. Characterization of polymers containing stiff units". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 39: 4283-4293.
- Baiardo, M., E. Zini, and M. Scandola. 2004. "Flax fibre-polyester composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35: 703-710.
- Baley, C. 2004a. "Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites". *Techniques de l'ingénieur* AM 5 130.
- Baley, C. 2004b. "Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers". *Journal of Materials Science* 39: 331-334.
- Baley, C., C. Morvan, and Y. Grohens. 2005. "Influence of the absorbed water on the tensile strength of flax fibers". *Macromolecular Symposia* 222: 195-202.

- Bechthold, I., K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, and A. Springer. 2008. "Succinic acid: A new platform chemical for biobased polymers from renewable resources". *Chemical Engineering & Technology* 31: 647-654.
- Beckermann, G. W., and K. L. Pickering. 2009. "Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Micro-mechanics and strength prediction modelling". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40: 210-217.
- Beg, M. D. H., and K. L. Pickering. 2008. "Mechanical performance of kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39: 1748-1755.
- Bennet, C., #160, and L. J. Mathias. 2004. "Linear unsaturated polyamides: Nylons 6 u18 and 18 u18". Wiley, Weinheim, ALLEMAGNE.
- Bessadok, A. et al. 2007. "Effect of chemical treatments of alfa (stipa tenacissima) fibres on water-sorption properties". *Composites Science and Technology* 67: 685-697.
- Bikiaris, D. N., and G. P. Karayannidis. 1996. "Chain extension of polyesters pet and pbt with two new diimidodiepoxides. li". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 34: 1337-1342.
- Biron, M. 1998. "Propriétés des thermoplastiques - tableaux comparatifs". *Techniques de l'ingénieur* AM 3 306.
- Bledzki, A. K., and J. Gassan. 1999. "Composites reinforced with cellulose based fibres". *Progress in Polymer Science* 24: 221-274.
- Bos, H., M. Van Den Oever, and O. Peters. 2002. "Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites". *Journal of Materials Science* 37: 1683-1692.
- Bos, H. L., J. Massig, and M. J. A. van den Oever. 2006. "Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 1591-1604.
- Boulloc, P., S. Allegret, and L. Arnaud. 2006. "Le chanvre industriel".
- Bourmaud, A., and C. Baley. 2007. "Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Polymer Degradation and Stability* 92: 1034-1045.
- Bourmaud, A., and C. Baley. 2009. "Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling". *Polymer Degradation and Stability* 94: 297-305.
- Bowyer, W. H., and M. G. Bader. 1972. "On the re-reinforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres". *Journal of Materials Science* 7: 1315.
- Carothers, W. H., G. L. Dorough, and F. J. v. Natta. 1932. "Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters". *Journal of the American Chemical Society* 54: 761-772.
- Castaldo, L., F. D. Candia, G. Maglio, R. Palumbo, and G. Strazza. 1982. "Synthesis and physico-mechanical properties of aliphatic polyesteramides". *Journal of Applied Polymer Science* 27: 1809-1822.
- Coquard, J., P. Sedivy, J. Verier, and M. Ruaud. 1975. Method of replacing or repairing the body with bioresorbable surgical articles No. 3,883,901. Rhone-Poulenc, US.
- Cruz, C. A., D. R. Paul, and J. W. Barlow. 1979. "Polyester-polycarbonate blends. V. Linear aliphatic polyesters". *Journal of Applied Polymer Science* 24: 2101-2112.

- de Jong, S. J. et al. 2001. "New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): Participation of the alcohol terminus". *Polymer* 42: 2795-2802.
- Dean, S. W., and et al. 2004. "Fiber-matrix adhesion measured by the micro-indentation test: Data reduction based on real time simulation". *Journal of ASTM International* 1: 11934.
- Delhomme, C., D. Weuster-Botz, and F. Kuhn. 2007. "Succinic acid from renewable resources as a c4 building-block chemical—a review of the catalytic possibilities in aqueous media". *Applied Microbiology and Biotechnology* 76: 727-740.
- Dijkstra, P. J., H. R. Stapert, and J. Feijen. 2000. "Synthesis of aliphatic poly(ester-amide)s containing uniform bisamide-bisester blocks". *Macromolecular Symposia* 152: 127-137.
- Duh, B., and #160. 2002. "Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)". Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI.
- Felix, J. M., and P. Gatenholm. 1994. "Effect of transcrystalline morphology on interfacial adhesion in cellulose/polypropylene composites". *Journal of Materials Science* 29: 3043-3049.
- Fenouillot, F., A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J. P. Pascault. "Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review". *Progress in Polymer Science* 35: 578-622.
- Fey, T., M. Hölscher, H. Keul, and H. Höcker. 2003a. "Alternating poly(ester amide)s from succinic anhydride and alpha,omega-amino alcohols: Synthesis and thermal characterization". *Polymer International* 52: 1625-1632.
- Fey, T., H. Keul, and H. Höcker. 2003b. "Interconversion of alternating poly(ester amide)s and cyclic ester amides from adipic anhydride and α,ω -amino alcohols". *Macromolecular Chemistry and Physics* 204: 591-599.
- Finch, C. A. 1985. "Cellulose chemistry and its applications edited by t. P. Nevell and s. H. Zeronian, ellis horwood, chichester, 1985. Pp. 552, price £55.00. Isbn 0-85312-463-9". *British Polymer Journal* 17: 321-321.
- Fink, H. P., J. Ganster, and J. Fraatz. 1994. Akzo-nobel viskose chemistry seminar challenges in cellulosic man-made fibres, Stockholm.
- Földes, E., J. Gulyás, S. Rosenberger, and B. Pukánszky. 2000. "Chemical modification and adhesion in carbon fiber/epoxy micro-composites; coupling and surface coverage". *Polymer Composites* 21: 387-395.
- Fujimaki, T. 1998. "Processability and properties of aliphatic polyesters, [']bionolle', synthesized by polycondensation reaction". *Polymer Degradation and Stability* 59: 209-214.
- Gallucci, R. 1995. "Polycarbonate hydrolysis". *Polyolefins and Engineering Plastics*.
- Gassan, J., and A. K. Bledzki. 1997. "The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 28: 1001-1005.
- Gérard, P. 1998. "Maitrise et optimisation de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des composites à matrices thermoplastiques, renforcés de fibre de verre et moulés par injection", Lille, Douai.
- Guan, H.-L. et al. 2005. "Synthesis of biodegradable poly(ester amide)s containing functional groups". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43: 1144-1149.
- Guérin, B. 1994. "Polyamides". *Techniques de l'ingénieur AM* 3 360.

- Gullu, A., A. Ozdemir, and E. Ozdemir. 2006. "Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (pp) and polyamide 6 (pa6) plastics". *Materials & Design* 27: 316-323.
- Gupta, V. B. et al. 1989. "Some studies on glass-fiber-reinforced polypropylene. I: Reduction in fiber length during processing". Willey, Hoboken, NJ, ETATS-UNIS.
- Haig Zeronian, S., H. Kawabata, and K. W. Alger. 1990. "Factors affecting the tensile properties of nonmercerized and mercerized cotton fibers". *Textile Research Journal* 60: 179-183.
- Han, Y.-K., S.-R. Kim, and J. Kim. 2002. "Preparation and characterization of high molecular weight poly(butylene succinate)". *Macromolecular Research* 10: 108-114.
- Hansen, C. 1967. "The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient". *J. Paint. Technol.* 39: 104.
- He, Y., N. Asakawa, and Y. Inoue. 2000. "Blends of poly(3-hydroxybutyrate)/4,4'-thiodiphenol and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ 4,4'-thiodiphenol: Specific interaction and properties". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38: 2891-2900.
- Hearle, J. W. S., and J. T. Sparrow. 1979. "Mechanics of the extension of cotton fibers. II. Theoretical modeling". *Journal of Applied Polymer Science* 24: 1857-1874.
- Hoshino, T. 2007. Aliphatic polyester resin and its production method.
- Jayaraman, K. 2003. "Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation". *Composites Science and Technology* 63: 367-374.
- Jeronimidis, G. 1980. "The fracture behaviour of wood and the relations between toughness and morphology". The Royal Society
- John, M. J., and S. Thomas. 2008. "Biofibres and biocomposites". *Carbohydrate Polymers* 71: 343-364.
- Joseph, P. V., K. Joseph, and S. Thomas. 1999. "Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites". *Composites Science and Technology* 59: 1625-1640.
- Jung, J. H., M. Ree, and H. Kim. 2006. "Acid- and base-catalyzed hydrolyses of aliphatic polycarbonates and polyesters". *Catalysis Today* 115: 283-287.
- Kalaprasad, G., K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran. 1997. "Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites". *Journal of Materials Science* 32: 4261-4267.
- Kaliske, G., and H. Seifert. 1975. "The extend to which fibre breakdown can be influenced when injection molding glass fibre reinforced thermoplastics". *Plaste U. Kaut.* 22: 739-739.
- Kawai, R. 1995. Aliphatic polyester carbonate and process for producing the same. Mitsubishi Chemicals.
- Kawasaki, N. et al. 2005. "Synthesis, thermal and mechanical properties and biodegradation of branched polyamide 4". *Polymer* 46: 9987-9993.
- Keller, A. 2003. "Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibre composites". *Composites Science and Technology* 63: 1307-1316.
- Kelly, A., and W. R. Tyson. 1965. "Tensile properties of fibre reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13: 329.

- Kelly, A., and W. R. Tyson. 1966. "Tensile properties of fibre reinforced metals--ii. Creep of silver-tungsten". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 14: 177-184.
- Kint, D. P. R., A. Alla, E. Deloret, J. L. Campos, and S. Munoz-Guerra. 2003. "Synthesis, characterization, and properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(1,4-butylene succinate) block copolymers". *Polymer* 44: 1321-1330.
- Köhler, L., and H.-C. Spatz. 2002. "Micromechanics of plant tissues beyond the linear-elastic range". *Planta* 215: 33-40.
- Kohler, R., and K. Nebel. 2006. "Cellulose-nanocomposites: Towards high performance composite materials". *Macromolecular Symposia* 244: 97-106.
- Kondratowicz, F. L., and R. Ukielski. 2009. "Synthesis and hydrolytic degradation of poly(ethylene succinate) and poly(ethylene terephthalate) copolymers". *Polymer Degradation and Stability* 94: 375-382.
- Krawzak, P. 1999. "Essais mécaniques des plastiques; caractéristiques instantanées". *Techniques de l'ingénieur* AM 3 510.
- Kritschewsky, G. E. 1985. *Chemische technology von textilmaterialien* Legprombitisdat, Moskau.
- Le Duigou, A., P. Davies, and C. Baley. 2009a. "Interfacial bonding of flax fibre/poly(l-lactide) bio-composites". *Composites Science and Technology* 70: 231-239.
- Le Duigou, A., P. Davies, and C. Baley. 2009b. "Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites". *Polymer Degradation and Stability* 94: 1151-1162.
- Le Duigou, A., I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley. 2008. "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39: 1471-1478.
- Lee, S.-H., and S. Wang. 2006. "Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 80-91.
- Li, F. et al. 2006. "Effects of comonomer sequential structure on thermal and crystallization behaviors of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)s". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44: 1635-1644.
- Li, Y., K. L. Pickering, and R. L. Farrell. 2009a. "Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene". *Composites Science and Technology* 69: 1165-1171.
- Li, Y., and H. Shimizu. 2009b. "Improvement in toughness of poly(l-lactide) (plla) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (abs): Morphology and properties". *European Polymer Journal* 45: 738-746.
- Licheng, T. et al. "Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: Synthesis, crystallization, and enzymatic degradation". Elsevier, Kidlington, ROYAUME-UNI.
- Lindström, A., A.-C. Albertsson, and M. Hakkarainen. 2004. "Quantitative determination of degradation products an effective means to study early stages of degradation in linear and branched poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate)". *Polymer Degradation and Stability* 83: 487-493.
- Liu, L., J. Yu, L. Cheng, and W. Qu. 2009. "Mechanical properties of poly(butylene succinate) (pbs) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40: 669-674.

- Madsen, B., P. Hoffmeyer, and H. Lilholt. 2007a. "Hemp yarn reinforced composites - ii. Tensile properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38: 2204-2215.
- Madsen, B., P. Hoffmeyer, A. B. Thomsen, and H. Lilholt. 2007b. "Hemp yarn reinforced composites - i. Yarn characteristics". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38: 2194-2203.
- Maharana, T., B. Mohanty, and Y. S. Negi. 2009. "Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability". *Progress in Polymer Science* 34: 99-124.
- Maldas, D., B. V. Kokta, and C. Daneault. 1989. "Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites". *Journal of Applied Polymer Science* 37: 751-775.
- Mano, B., J. R. Araejo, M. A. S. Spinace, and M. A. De Paoli. 2010. "Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions". *Composites Science and Technology* 70: 29-35.
- Martin, P. et al. 2003. "Reactive compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber. The effect of the concentrations in reactive functions". *Polymer* 44: 5251-5262.
- McKinlay, J., C. Vieille, and J. Zeikus. 2007. "Prospects for a bio-based succinate industry". *Applied Microbiology and Biotechnology* 76: 727-740.
- Mohanty, A. K., M. Misra, and G. Hinrichsen. 2000. "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview". *Macromolecular Materials and Engineering* 276-277: 1-24.
- Morán, J., V. Alvarez, R. Petrucci, J. Kenny, and A. Vazquez. 2007. "Mechanical properties of polypropylene composites based on natural fibers subjected to multiple extrusion cycles". *Journal of Applied Polymer Science* 103: 228-237.
- Nairn, J. A., and et al. 1995. "Toughness of interfaces from initial fiber-matrix debonding in a single fiber composite fragmentation test". *Applied Composite Materials* 2: 107.
- Nairn, J. A., C.-H. Liu, M. David, and S. F. Zhandarov. 2001. Fracture mechanics analysis of the single-fiber pull-out test and the microbond test including the effects of friction and thermal stresses Ann. Tech. Conf. of the Maer., Blacksburg.
- Navarro, E., #160, L. Franco, J. A. Subirana, and J. Puiggali. 1995. "Nylon 65 has a unique structure with two directions of hydrogen bonds". American Chemical Society, Washington, DC, ETATS-UNIS.
- Neffgen, S. et al. 2000. "Synthesis and thermal properties of [n]-polyurethanes". Wiley, Weinheim, ALLEMAGNE.
- Okada, M., #160, and K. Tachikawa. 1999. "Biodegradable polymers based on renewable resources. lii. Copolyesters composed of 1,4 :3,6-dianhydro-d-glucitol, 1,1-bis(5-carboxy-2-furyl)ethane and aliphatic dicarboxylic acid units". Wiley, Hoboken, NJ, ETATS-UNIS.
- Onishi, P., and S. Hashemi. 2009. "Effect of fibre concentration and strain rate on mechanical properties of single-gated and double-gated injection-moulded short glass fibre-reinforced polypropylene copolymer composites". *Journal of Materials Science* 44: 3445-3456.
- Papageorgiou, G. Z., A. A. Vassiliou, V. D. Karavelidis, A. Koumbis, and D. N. Bikiaris. 2008. "Novel poly(propylene terephthalate-co-succinate) random copolymers: Synthesis, solid structure, and enzymatic degradation study". *Macromolecules* 41: 1675-1684.

- Papaspyrides, C. D., S. N. Vouyiouka, and I. V. Bletsos. 2006. "New aspects on the mechanism of the solid state polyamidation of pa 6,6 salt". *Polymer* 47: 1020-1027.
- Paredes, N., M. T. Casas, and J. Puiggali. 2001. "Poly(ester amide)s derived from glycine, even-numbered diols, and dicarboxylic acids: Considerations on the packing". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39: 1036-1045.
- Park, J.-M., S. T. Quang, B.-S. Hwang, and K. L. DeVries. 2006. "Interfacial evaluation of modified jute and hemp fibers/polypropylene (pp)-maleic anhydride polypropylene copolymers (pp-mapp) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission". *Composites Science and Technology* 66: 2686-2699.
- Parshall, G. W., and S. D. Ittel. 1992. "Homogeneous catalysis: The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes". Wiley ed.
- Pillin, I., N. Montrelay, A. Bourmaud, and Y. Grohens. 2008. "Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)". *Polymer Degradation and Stability* 93: 321-328.
- Pivsa-Art, S., A. Nakayama, N. Kawasaki, N. Yamamoto, and S. Aiba. 2002. "Biodegradability study of copolyesteramides based on diacid chlorides, diamines, and diols". *Journal of Applied Polymer Science* 85: 774-784.
- Quijano-Solis, C., N. Yan, and S. Y. Zhang. 2009. "Effect of mixing conditions and initial fiber morphology on fiber dimensions after processing". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40: 351-358.
- Reguant, J., and M. Rinaudo. 1999. Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, CERMAV - CNRS, Grenoble.
- Roe, P. J., and M. P. Ansell. 1985. "Jute reinforced composites". *Journal of Materials Science* 20: 4015-4020.
- Rozman, H. D., K. W. Tan, R. N. Kumar, and A. Abubakar. 2001. "Preliminary studies on the use of modified alcell lignin as a coupling agent in the biofiber composites". *Journal of Applied Polymer Science* 81: 1333-1340.
- Sakakibara, A. 1980. "A structural model of softwood lignin". *Wood Science and Technology* 14: 89-100.
- Salmen, L. 2001. Handbook of physical testing of paper, 2nd edition No. 1. Richard E. Mark.
- Salmén, L. 1982. "Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials", Stockholm, Sweden.
- Schoch, T. J. 1959. "Measuring the useful properties of starch". *Starch - Stärke* 11: 156-162.
- Shen, L., J. Haufe, and M. K. Patel. 2009. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Utrecht University.
- Small, P. A. 1953. "Some factors affecting the solubility of polymers". *Journal of Applied Chemistry* 3: 71-80.
- Stapert, H. R., A.-M. Bouwens, P. J. Dijkstra, and J. Feijen. 1999. "Environmentally degradable aliphatic poly(ester-amide)s based on short, symmetrical and uniform bisamide-diol blocks, 1. Synthesis and interchange reactions". *Macromolecular Chemistry and Physics* 200: 1921-1929.
- Taubner, V., and R. Shishoo. 2001. "Influence of processing parameters on the degradation of poly(l-lactide) during extrusion". *Journal of Applied Polymer Science* 79: 2128-2135.
- Tetsuka, H., Y. Doi, and H. Abe. 2006a. "Novel periodic copolymers consisting of ester and amide units with the same carbon numbers:□ Effects of

- comonomeric and sequential structures on crystalline structures and physical properties". *Macromolecules* 39: 9071-9079.
- Tetsuka, H., Y. Doi, and H. Abe. 2006b. "Synthesis and thermal properties of novel periodic poly(ester–amide)s derived from adipate, butane-1,4-diamine, and linear aliphatic diols". *Macromolecules* 39: 2875-2885.
- Thomason, J. L. 2007. "Structure–property relationships in glass reinforced polyamide, part 2: The effects of average fiber diameter and diameter distribution". *Polymer Composites* 28: 331-343.
- Thomason, J. L., and M. A. Vlug. 1996. "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27: 477-484.
- Thygesen, L. G., J. B. Bilde-Sørensen, and P. Hoffmeyer. 2006. "Visualisation of dislocations in hemp fibres: A comparison between scanning electron microscopy (sem) and polarized light microscopy (plm)". *Industrial Crops and Products* 24: 181-185.
- Tserki, V., P. Matzinos, S. Kokkou, and C. Panayiotou. 2005. "Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part i. Surface chemical modification and characterization of waste flour". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36: 965-974.
- Tserki, V., P. Matzinos, E. Pavlidou, and C. Panayiotou. 2006. "Biodegradable aliphatic polyesters. Part ii. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate)". *Polymer Degradation and Stability* 91: 377-384.
- Van Antwerp, W. P. 2003. Compounds for protein stabilization and methods for their use. Medtronic MiniMed.
- van Bennekom, A. C. M., and R. J. Gaymans. 1997. "Amide modified polybutylene terephthalate: Structure and properties". *Polymer* 38: 657-665.
- Van Krevelen, D. W. 1975. "Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions : 2nd edn. By d. W. Van krevelen. Pp. 875. Elsevier, new york. ". *Endeavour*.
- Van Krevelen, D. W. 1992. "Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions : 3rd edn. By d. W. Van krevelen. Pp. 875. Elsevier, amsterdam. 1990. Us \$337.25, dfl 590.00 isbn 0 444 88160 3". *Endeavour* 16: 97-98.
- Varghese, S., B. Kuriakose, and S. Thomas. 1994. "Short sisal fibre reinforced natural rubber composites: High-energy radiation, thermal and ozone degradation". *Polymer Degradation and Stability* 44: 55-61.
- Vasanthan, N., and O. Ly. 2009. "Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (l-lactic acid) by ftir spectroscopy and differential scanning calorimetry". *Polymer Degradation and Stability* 94: 1364-1372.
- Vignon, M. R., D. Dupeyre, and C. Garcia-Jaldon. 1996. "Morphological characterization of steam-exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites". *Bioresource Technology* 58: 203-215.
- Villasenor, P., #160, L. Franco, J. A. Subirana, and J. Puiggali. 1999. "On the crystal structure of odd-even nylons : Polymorphism of nylon 5,10". Wiley, Hoboken, NJ, ETATS-UNIS.

- Wambua, P., J. Ivens, and I. Verpoest. 2003. "Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics?". *Composites Science and Technology* 63: 1259-1264.
- Wang, H., X. Sun, P. Seib, and #160. 2002. "Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate". Wiley, Hoboken, NJ, ETATS-UNIS.
- Weber, J. N. 2000. "Polyamides, general". John Wiley & Sons, Inc.
- Wiggins, J. S., M. K. Hassan, K. A. Mauritz, and R. F. Storey. 2006. "Hydrolytic degradation of poly(d,l-lactide) as a function of end group: Carboxylic acid vs. Hydroxyl". *Polymer* 47: 1960-1969.
- Wong, S., R. Shanks, and A. Hodzic. 2004. "Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives". *Composites Science and Technology* 64: 1321-1330.
- Wyart, D. 2007. "Les polymères biodégradables". *Techniques de l'ingénieur AM* 3 579.
- Xu, H., L. Wang, C. Teng, and M. Yu. 2008. "Biodegradable composites: Ramie fibre reinforced plla-pcl composite prepared by in situ polymerization process". *Polymer Bulletin* 61: 663-670.
- Zafeiropoulos, N. E., C. A. Baillie, and F. L. Matthews. "A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32: 525-543.
- Zeikus, J. G., M. K. Jain, and P. Elankovan. 1999. "Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products". *Applied Microbiology and Biotechnology* 51: 545-552.
- Zhao, J.-B., X.-F. Wu, and W.-T. Yang. 2004. "Synthesis of aliphatic polyesters by a chain-extending reaction with octamethylcyclotetrasilazane and hexaphenylcyclotrisilazane as chain extenders". *Journal of Applied Polymer Science* 92: 3333-3337.
- Zhong, L. X., S. Y. Fu, X. S. Zhou, and H. Y. Zhan. 2010. "Effect of surface microfibrillation of sisal fibre on the mechanical properties of sisal/aramid fibre hybrid composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42: 244-252.

Références bibliographiques du Tableau 13 :

- (1) Le Duigou, A., P. Davies, and C. Baley. 2009a. "Interfacial bonding of flax fibre/poly(l-lactide) bio-composites". *Composites Science and Technology* 70: 231-239.
- (2) Park, J.-M., S. T. Quang, B.-S. Hwang, and K. L. DeVries. 2006. "Interfacial evaluation of modified jute and hemp fibers/polypropylene (pp)-maleic anhydride polypropylene copolymers (pp-mapp) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission". *Composites Science and Technology* 66: 2686-2699.

- (3) Li, Y., K. L. Pickering, and R. L. Farrell. 2009. "Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene". *Composites Science and Technology* 69: 1165-1171.
- (4) Wong, S., R. A. Shanks, and A. Hodzic. 2007. "Effect of additives on the interfacial strength of poly(l-lactic acid) and poly(3-hydroxy butyric acid)-flax fibre composites". *Composites Science and Technology* 67: 2478-2484.
- (5) Arbelaiz, A. et al. 2005. "Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties". *Polymer Composites* 26: 324-332.
- (6) Herrera-Franco, P. J., and A. Valadez-González. 2005. "A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites". *Composites Part B: Engineering* 36: 597-608.
- (7) Valadez-Gonzalez, A., J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo, and P. J. Herrera-Franco. 1999. "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites". *Composites Part B: Engineering* 30: 309-320.
- (8) Beckermann, G. W., and K. L. Pickering. 2009. "Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Micro-mechanics and strength prediction modelling". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40: 210-217.
- (9) Islam, M. S., K. L. Pickering, and N. J. Foreman. "Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41: 596-603.

- (10) Baley, C., F. d. r. Busnel, Y. Grohens, and O. Sire. 2006. "Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37: 1626-1637.
- (11) Park, J.-M., S. T. Quang, B.-S. Hwang, and K. L. DeVries. 2006. "Interfacial evaluation of modified jute and hemp fibers/polypropylene (pp)-maleic anhydride polypropylene copolymers (pp-mapp) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission". *Composites Science and Technology* 66: 2686-2699.
- (12) Awal, A., G. Cescutti, S. B. Ghosh, and J. Missig. "Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (sfft)". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42: 50-56.
- (13) Garkhail, S., P. Bertens, J. George, E. Klompen, and T. Peijs. 2000. Optimisation of flax-fibre-reinforced-polypropylene composites through interfacial adhesion. In: *Proceedings of ECCM9, Brighton*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Propriétés physiques de fibres naturelles et synthétiques (Bledzki et al., 1999).	6
Tableau 2: Composition chimique et paramètres structuraux de plusieurs fibres naturelles (Mohanty et al., 2000)	8
Tableau 3 : Point de fusion de poly(ester-amide)s en fonction du mode de polymérisation (Castaldo et al., 1982)	35
Tableau 4 : Caractéristiques moyennes principales des poly(butylene succinate). Entre parenthèse les écart-types moyens pour chaque caractérisation	41
Tableau 5 : Description des polymères utilisés.....	41
Tableau 6 : Caractéristiques morphologiques moyennes principales des différentes fractions de fibres de chanvre.....	42
Tableau 7 : Formulations avec différentes matrices renforcées par différents taux de fibres de chanvre (fraction F0) ; FC représente le taux de fibres ; Les taux de fibres ont été mesurés via le protocole décrit au paragraphe II.2.5 de ce chapitre.	43
Tableau 8 : Formulations avec PBS_43 renforcé par différentes fractions de fibres de chanvre (fractions F0 à F5).....	43
Tableau 9 : Conditions d'injections possibles avec l'outillage modulaire BTM.....	46
Tableau 10 : Erreur de mesure de chaque paramètre de l'analyse d'images ; σ représente l'écart-type	61
Tableau 11 : Résilience Izod en fonction de l'entaille des matériaux PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre (FC). Les écarts-types sont indiqués entre parenthèse.	66

Tableau 12 : Energie de propagation et énergie d’amorçage de rupture en fonction du taux de fibres dans le PBS_43	67
Tableau 13 : Contraintes interfaciales τ de polymères renforcés par des fibres naturelles : comparaison de la méthode développée (basée sur le modèle de Bowyer et Bader modifié) et des valeurs données par la littérature.	79
Tableau 14 : Caractéristiques morphologiques principales des fractions de fibres de chanvre F1, F2, F3 et F4 après les étapes de tamisage et d’extrusion	91
Tableau 15 : Conditions d’injections 650T avec la géométrie d’injection « injection directe » d’après le plan d’expériences « injection 650T »	92
Tableau 16 : Caractéristiques morphologiques principales des fractions de fibres de chanvre F0, F1, F4 après l’étape d’injection 650T avec la géométrie d’injection « injection directe ».....	93
Tableau 17 : Erreur relative entre les mesures des modules et les modèles prédictifs de Cox-Krenchel et d’Halpin-Tsai.....	96
Tableau 18 : Ratios L/D mesurés (L_{tot}/D et L_{geod}/D) et contrainte interfaciale calculée par la méthode de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) couplée au modèle de Bowyer et Bader (B&B) pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4).....	99
Tableau 19 : Propriétés thermiques des PEA-444 synthétisés à partir du diol DP5 et du diethylsuccinate à 120°C avec différents catalyseurs.....	112
Tableau 20 : Assignements structuraux des molécules ionisées constituant le PEA-444 _(DES) identifiées par spectroscopie MALDI-TOF	118
Tableau 21 : Représentation schématique des types d’injection possibles avec l’outillage BTM	133
Tableau 22 : Paramètres d’injection étudiés sur la presse 650T	136

Tableau 23 : Profils de température du plan d'expériences « 650T ».....	137
Tableau 24 : Plan d'expériences « 650T »	137
Tableau 25 : Comportements thermiques des poly(ester-amide) en fonction de l'avancée de la polymérisation.....	140

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Du blé à la pièce automobile, représentation schématique de la chaîne de production.....	4
Figure 2 : Représentation schématique d'une fibre de lin, depuis la tige jusqu'à la microfibrille (Bos et al., 2006)	7
Figure 3 : Structure schématique de la chaîne de cellulose (Finch, 1985)	8
Figure 4 : Structure schématique de la chaîne d'hemicellulose (Finch, 1985).....	9
Figure 5 : Structure schématique de la lignine, des ses monomères (unités G, S et H) et des principales liaisons : (1,2): β -O-4; (3,4): β -5; (5,6): 5-5; (7,8): β -1 (Bouloc et al., 2006)	10
Figure 6 : Microstructure d'une fibre naturelle (Hearle et al., 1979; Jayaraman)	11
Figure 7: (a) Défauts structuraux observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie optique polarisée (MOP) montrant les dommages sur la fibre – les barres d'échelle représentent 10 μ m (MEB) et 100 μ m (MOP) (Thygesen et al., 2006); (b) Initiation de la rupture d'une fibre de chanvre dans la zone des genoux durant un test de traction réalisé sous observation par MEB (Baley, 2004b)	11
Figure 8 : Paramètres de solubilité δ , δ_d , δ_p , δ_h de différents polymères synthétiques et naturels (constituants d'une fibre végétale) calculé à partir de la méthode de Van Krevelen (Van Krevelen, 1975).....	13
Figure 9 : Visualisation de la surface de fibres de jute sans traitement et avec traitement alcalin par imagerie MEB (Liu et al., 2009)	15
Figure 10 : (a) Contrainte à rupture et (b) module d'Young du PBS renforcé par des fibres de jute en fonction de divers traitements de la fibre (Park et al., 2006)	16

Figure 11 : Images MEB montrant l'évolution de la surface de fibres de jute avec et sans traitement et les conséquences sur le faciès de rupture du composite (Liu et al., 2009)	17
Figure 12 : (a) Schéma représentatif du test de déchaussement (<i>fibre pull-out</i>) et du test de la microgoutte (<i>microbond test</i>) (Nairn et al., 2001); (b) courbe force-déplacement typique d'un essai de déchaussement (Le Duigou et al., 2009).....	18
Figure 13 : (a) Représentation schématique du test de fragmentation de fibre ; (b) fibre de chanvre fragmentée dans une matrice polypropylène (Beckermann et al., 2009)	19
Figure 14 : Courbe contrainte-allongement pour un matériau PP/chanvre : détermination des contraintes σ_1 , σ_2 et des allongements ε_1 et ε_2 selon la méthode de Bowyer et Bader	21
Figure 15 : Contrainte à rupture et résistance à l'impact d'un composite PP/fibres de sisal (25%wt., réalisé par procédé de thermocompression) en fonction de la longueur des fibres. Les pointillées représentent les propriétés du PP vierge (Jayaraman, 2003).	23
Figure 16 : Caractéristiques morphologiques de (a) fibres de sisal non microfibrillées (12°SR) et (b) microfibrillées (32°SR) (x400); (c) courbe contrainte-allongement de composites avec fibres sisal/aramide (70%wt. avec ratio 80/20) liée par une résine phénolique (30%wt.) (Zhong et al., 2010).....	24
Figure 17 : Longueurs moyennes en nombre et en longueur des fibres de verre dans une matrice polypropylène au cours d'une étape d'extrusion (Gupta et al., 1989)...	25
Figure 18 : (a) Evolution de la contrainte à rupture des composites PP/chanvre, PP/Sisal, PP-MA/chanvre et PP/verre (Bourmaud et al., 2007) et (b) du composite PLA/ lin (Le Duigou et al., 2008).....	26

Figure 19 : Dérivés chimiques potentiels issus de l'acide succinique (Delhomme et al., 2007).....	28
Figure 20: Synthèse du poly(butylene succinate).....	28
Figure 21 : Relation entre la température de transition vitreuse et le point de fusion en fonction de la symétrie structurale du polymère (Van Krevelen, 1992).....	30
Figure 22 : Relation structure / propriétés (thermiques et mécaniques) de différents polymères (Wyart, 2007 ; Biron, 1998 ; Salmén, 1982 ; Bledzki et al., 1999).....	31
Figure 23 : Evolution du point de fusion (T_F) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_F) du poly(butylene succinate-co-téréphtalate) en fonction du taux de groupements butylene téréphtalate (BT) et butylene succinate (BS) (Li et al., 2006).....	32
Figure 24 : Evolution du point de fusion du poly(butylene-co-butanediamine téréphtalate) en fonction du taux de fonction amide (van Bennekom et al., 1997) ...	33
Figure 25 : Modèle d'arrangements des chaines pour des poly(ester-amide) périodiques : (A) P(E46-A46) et (B) P(E36-A46) ; $\circ$ représente les liaisons hydrogène et $\square$ les répulsions stériques (Tetsuka et al., 2006a)	34
Figure 26: Réaction d'imidification entre l'acide succinique (n=1) ou acide glutarique (n=2) avec une amine.....	36
Figure 27 : Distributions de longueurs des différentes fractions de fibres de chanvre ; %N est le pourcentage en nombre et %L est le pourcentage en longueur.....	42
Figure 28 : Exemple de courbe contrainte-allongement obtenue par essai de traction	48
Figure 29 : Illustration des mors en dual cantilever	49
Figure 30 : Exemple de thermogramme obtenu analyse enthalpique différentielle (DSC)	50

Figure 31 : (a) Droite d'étalonnage reliant le logarithme de la masse molaire de standards polystyrènes au temps de rétention ; (b) courbes de distribution de masse molaire pour les standards polystyrènes 3kDa et 70kDa.....	51
Figure 32 : Schéma de principe d'un spectromètre MALDI-TOF	51
Figure 33 : Exemple de spectrogramme obtenu en spectroscopie MALDI-TOF.....	52
Figure 34 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	54
Figure 35 : Les cinq étapes de la démarche globale de l'analyse d'images	55
Figure 36 : Démarche d'analyse d'images développée pour l'étude des morphologies de fibres végétales	58
Figure 37 : Evolution de la contrainte à rupture et de l'allongement à rupture en fonction du taux de fibres pour les PBS_21 et PBS_43.....	65
Figure 38 : Énergie de rupture Izod en fonction de la section restante $b.(w-a)$ pour le PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre.....	67
Figure 39 : Énergie de rupture Izod en fonction de $b.w.\Phi(a/w)$ pour le PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre.....	68
Figure 40 : (a) Courbes de traction contrainte-allongement pour les matériaux PBS_43 avec 0%, 10%, 17% et 31% de fibres de chanvre ; (b) Evolution de la contrainte pour le PBS_43 en fonction du taux de fibres et de l'allongement.	70
Figure 41 : Evolution de la contribution des fibres sur la contrainte (CFC) en fonction de l'allongement pour les matrices PP, PPgAM, PBS_21 et PBS_43	71
Figure 42 : Evolution de la contribution des fibres sur le module d'élasticité en fonction de la température	74
Figure 43 : Evolution de la contrainte et de la contribution des fibres sur la contrainte et pour les matériaux PP et PP+20%FC.....	75

Figure 44 : Images de faciès de rupture obtenus par MEB de composites avec matrices PP, PPgMA, PBS_21 et PBS_43 renforcés respectivement par 20%, 20%, 21% et 17% de fibres de chanvre (fraction F0).....	77
Figure 45 : Contraintes interfaciales et évolution de la contribution des fibres sur la contrainte pour les matrices PP, PPgAM, PBS_21 et PBS_43 renforcées par des fibres de chanvre.....	81
Figure 46 : Image d'une fibre de chanvre prise en microscopie optique.....	86
Figure 47 : Procédés de mise en œuvre du matériau composite : de la fibre initiale aux pièces injectées	87
Figure 48 : Evolution des distributions de longueurs au cours des procédés de mise en œuvre (fraction de fibres F0) ; %N est le pourcentage en nombre et %L est le pourcentage en longueur.....	88
Figure 49 : Evolution du diamètre moyen et du ratio L_{tot}/D moyen au cours des procédés de mise en œuvre (fraction de fibres F0).....	89
Figure 50 : Evolution du taux de fibrillation moyen et du nombre de points de ramification moyen au cours des procédés de mise en œuvre (fraction de fibres F0)	90
Figure 51 : Module d'Young du PBS_43 renforcé par 30% de fibres de chanvre en fonction du ratio L/D et prédiction du module d'Young par les modèles de Cox-Krenchel et Halpin-Tsaï ; (□) 90T / L_{tot}/D ; (■) 650T / L_{tot}/D ; (○) 650T / L_{geod}/D ; (●) 650T / L_{geod}/D ; (---) modèle Halpin-Tsaï ; (- - -) modèle Cox-Krenchel	95
Figure 52 : Contribution des fibres sur la contrainte en fonction de l'allongement pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4) ; (—) Fraction F0 ; (— —) Fraction F1 ; (- - -) Fraction F2 ; (- — - —) Fraction F3 ; (— - - —) Fraction F4	97

Figure 53 : Contribution max des fibres sur la contrainte et allongement à rupture en fonction du ratio L_{tot}/D et L_{geod}/D pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4) ; (●) CFC - L_{tot}/D ; (■) CFC - L_{geod}/D ; (○) $\epsilon_{rupt} - L_{tot}/D$; (□) $\epsilon_{rupt} - L_{geod}/D$	98
Figure 54 : Energie de rupture Izod en fonction de la surface de sollicitation pour les composites PBS_43 renforcés par 30% de différentes fractions de fibres de chanvre (F0, F1, F2, F3 et F4) ; (—x—) Fraction F0 ; (— —▲) Fraction F1 ; (- - -+) Fraction F2 ; (- — - —●) Fraction F3 ; (— - - —■) Fraction F4	100
Figure 55 : Stratégie de synthèse multi-étapes de dérivés succinamides	106
Figure 56 : Spectrogramme du N-[4-(3-Carboxy-propionylamino)-butyl]-succinamic acid 8 (diacide DP3) réalisé par spectrométrie de masse electrospray (ESMS).....	107
Figure 57 : Caractérisation des molécules diacide DP3 et diol DP5 par analyse thermogravimétrique (ATG) (vitesse de montée en température de 3°C/min).....	108
Figure 58 : Spectre du 4-hydroxybutyl3-[N-(4-{3-[(4-hydroxybutyl)oxycarbonyl]propanoylamino} butyl)carbamoyl]propanoate (diol DP5) réalisé par spectrométrie de masse electrospray (ESMS).....	109
Figure 59 : Isothermes de dégradation des molécules DP3 et DP5 par analyse thermogravimétrique ; (□ — - —) DP3 à 120°C ; (Δ- - -) DP3 à 150°C ; (■— - —) DP5 à 120°C ; (x— - - —) DP5 à 135°C ; (▲- - -) DP5 à 150°C ; (●— —) DP5 à 180°C	110
Figure 60 : Thermogrammes des PEA-444 _(DES) lors de la 2 nd e montée en température ($V_C=5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $V_F=10^\circ\text{C}/\text{min}$) à chaque étape du protocole de synthèse multi-étapes (étapes 1 à 7) avec le catalyseur $\text{Ti}(\text{OEt})_4$	114
Figure 61 : Influence du de l'alcoolate de titane sur l'évolution du point de fusion $T_{F(3)}$ et de l'enthalpie de fusion ΔH_{F2} au cours de la polymérisation du PEA-444 _(DES) ; (—□)	

$T_{F(3)} - Ti(OEt)_4$; $(—\circ)T_{F(3)} - Ti(OBu)_4$; $(--\blacksquare)\Delta H_{F(3)} - Ti(OEt)_4$; $(--\bullet)\Delta H_{F(3)} - Ti(OBu)_4$	115
Figure 62 : Mécanisme de polymérisation théorique du PEA-444 _{/17%} à partir du diol DP5 et du diethylsuccinate	116
Figure 63 : Spectre MALDI-TOF du PEA-444 _(DES) (synthèse 16h à 120°C puis 22h à 150°C avec $Ti(OBu)_4$)	117
Figure 64 : Thermogrammes des PEA-444 et PEA-444 _(DP5) lors de la 2 ^{nde} montée en température ($V_C=5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $V_F=10^\circ\text{C}/\text{min}$) aux étapes n°2, 4 et 6 du protocole de synthèse multi-étapes avec le catalyseur $Ti(OEt)_4$.	119
Figure 65 : (a) Structure d'une molécule commerciale « complexe » de métaux ; (b) structure du diol DP5	120
Figure 66 : Mécanisme de polymérisation du PEA-444 _{/25%} via le mécanisme d'autopolymérisation du DP5	120
Figure 67 : Température de fusion des poly(ester-amide)s synthétisés avec de l'acide succinique, du 1,4-butanediol et en fonction du taux de 1,4-butanediamine ; ($\square$) Expérimental - 1 ^{ère} montée en température ; ($\blacksquare$) Expérimental - 2 ^{nde} montée en température ($V_C=5^\circ\text{C}/\text{min}$); ($\blacktriangle$) Littérature – 1 ^{ere} montée en température (Abe et al., 2004; Guérin, 1994)	121
Figure 68 : Types d'injection possibles avec l'outillage BTM	133
Figure 69 : Prélèvements des éprouvettes de traction pour la configuration « injection directe »	135
Figure 70 : Prélèvements des éprouvettes de traction pour la configuration « injection dans l'épaisseur »	136
Figure 71 : Cristallinité relative en fonction de la température pour le PBS_21 et le PBS_21 renforcé par 30% de fibres naturelles ; $\bullet$ PBS_21 ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$) ; $\bullet$ PBS_21	

(2°C/min) ; ● PBS_21 (20°C/min) ; Δ PBS_21 + 30%FC (0,1°C/min) ; Δ PBS_21 + 30%FC (2°C/min) ; Δ PBS_21 + 30%FC (20°C/min)..... 138

Figure 72 : Température de fusion du poly(butylene succinate) en fonction de la masse molaire Mn 139

GLOSSAIRE

Matériaux

PE Polyéthylène

PP Polypropylène

PPgMA Polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique

PET Poly(éthylène terephthalate)

PBT Poly(butylene téréphthalate)

PA Polyamide

PBS Poly(butylene succinate)

PBS_21 Poly(butylene succinate) avec indice d'acide de 21 eq/kg

PBS_43 Poly(butylene succinate) avec indice d'acide de 43 eq/kg

PES Poly(ethylene succinate)

PBA Poly(butylene adipate)

PLA Poly(acide lactique)

PCL Polycaprolactone

PEA Poly(ester amide)

PHA Poly(hydroxyalkanoates)

FV Fibres de verre

FC Fibres de chanvre

Equipement expérimental

DMA Analyse mécanique dynamique (ou dynamic mechanical analysis)

DSC Analyse enthalpique différentielle (ou differential scanning calorimetry)

ATG Analyse thermogravimétrique (ou thermal gravimetric analysis)

GPC Chromatographie à perméation de gel (ou gel permeation chromatography)

SM Spectroscopie de masse

MALDI-TOF Ionisation laser assistée par une matrice (ou matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI)) et d'un analyseur à temps de vol (ou time of flight (TOF))

Paramètres

E Module d'Young
 σ Contrainte
 ε Allongement
CFC Contribution des fibres sur la contrainte
 $E_{\text{propagation}}$ Energie de propagation de fissure
 G_{IC} Energie d'amorçage de rupture
 T_g Température de transition vitreuse
 T_F Température de fusion
 ΔH_c Enthalpie de cristallisation
 ΔH_f Enthalpie de fusion
Rpm Rotation par minutes
 M_w Weight average molecular weight
 M_n Number average molecular weight
d density

RESUME / ABSTRACT

De par ces propriétés thermomécaniques proches des polyoléfines, le poly(butylène succinate) est l'un des polymères biosourcés les plus attractifs pour la substitution de matériaux pétro-sourcés pour des applications automobiles. L'incorporation de fibres de chanvre, via une étape d'extrusion, renforce la matrice et permet de tendre vers les propriétés cibles exigées par les cahiers des charges automobiles pour les applications visées dans cette étude. Afin d'améliorer les propriétés thermomécaniques de ce matériau, trois sujets ont été développés dans cette étude :

- ✓ **Qualification de l'interface PBS / fibres de chanvre** : via une nouvelle méthodologie basée sur l'analyse de la contribution effective des fibres sur la contrainte (CFC) durant une sollicitation mécanique, il est montré que les liaisons hydrogène formées entre le PBS et la fibre influent fortement sur les mécanismes de transfert de charge. Couplée au modèle de Bowyer et Bader, cette approche permet d'identifier les mécanismes d'endommagement de l'interface et de quantifier la contrainte interfaciale ($\tau_{\text{chanvre/PBS}}=25,2$ MPa).
- ✓ **Signification du ratio L/D d'une fibre naturelle** : au cours des procédés de mises en œuvre (extrusion et injection), la morphologie d'une fibre végétale évolue et apparaît complexe due à la structure branchée engendrée par la fibrillation. A partir d'une nouvelle méthodologie d'analyse d'images spécifiquement développée, il est montré que la fibrillation contribue au renforcement de la matrice au même titre que le défibrage.
- ✓ **Synthèse de PBS-co-amides** : afin de couvrir les contraintes thermomécaniques exigées, l'introduction de groupements amide dans le PBS est étudiée pour augmenter le point de fusion du polymère. Afin de contourner notamment la réaction parasite de cyclisation entre l'acide succinique et les amines, une stratégie de synthèses multi-étapes de monomères et de poly(ester-amide) est étudiée permettant d'obtenir un PEA de faible masse molaire dont le point de fusion atteint 172°C..

Mots-clés : automobile, polymère bisourcé, poly(butylène succinate), fibres de chanvre, moulage par injection, interface fibre / matrice, fibrillation, poly(ester-amide)

With its thermomechanical properties closed to polyolefins, poly(butylene succinate) is one of the most interesting bio-based polymers for substitution of oil-based polymers for automotive applications. Addition of hemp fibres, through an extrusion process step, reinforces matrix and enables to fit with the targeted technical profile required by automotive specifications. In order to improve thermomechanical properties, three main topics have been investigated in this study:

- ✓ **PBS / hemp fibres interface qualification**: through a new methodology based on the analysis of the effective fibre contribution on stress during mechanical solicitation, it was shown that hydrogen bonds between PBS and fibres play a major role in load transfer. Combined with the Bowyer and Bader model, this approach enables to highlight interface damages and to determine the interfacial shear strength ($\tau_{\text{hemp/PBS}}=25,2$ MPa)
- ✓ **Meaning of natural fibre L/D ratio**: during processes (extrusion and injection), vegetal fibre morphology changes and becomes complex due to the fibrillated structure. With a new developed image analysis tool, it was shown that fibrillation contributes to matrix reinforcement as well as defibering.
- ✓ **Synthesis of PBS-co-amide**: to reach the targeted thermomechanical performances, introduction of amide groups into PBS was studied to increase the melting point. In order to avoid the cyclic imide formation between succinic acid and amines, synthesis of monomers and poly(ester amide) were studied through a multistep strategy, enabling to get low molecular weight PEA with melting temperature around 172°C.

Key-words : automotive, biobased polymer, poly(butylene succinate), hemp fibres, injection moulding, fibre / matrix interface, fibrillation, poly(ester-amide)