N° d'ordre : 2411
EDSPIC : 631

UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT II

ECOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGENIEUR DE CLERMONT-FERRAND

THESE

Présentée par

Florence SAULNIER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : GENIE MECANIQUE

Influence de traitements physico-chimiques des renforts sur le comportement mécanique des composites à base de co-produits de bois

Soutenue publiquement le 12 décembre 2013 devant le jury :

M. Marc Dubois	Président
Mme Dominique DEROME	Rapporteure
M. Laurent GUILLAUMAT	Rapporteur
Mme Christine DELISEE	Examinatrice
Mme Karine CHARLET	Encadrante
M. Alexis BEAKOU	Directeur de thèse

A mon cousin

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon co-directeur de thèse, M. Alexis BEAKOU, professeur des universités et directeur de la recherche à l'*IFMA* (*Institut Français de Mécanique Avancée*) pour m'avoir accordé sa confiance en me laissant une autonomie d'actions et de décisions, pour ses conseils et pour les heures qu'il a consacré à la direction de cette recherche.

J'adresse également mes remerciements à ma co-encadrante de thèse, Mme Karine CHARLET, maître de conférences à l'*IFMA*, pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour son implication tout au long du projet. En outre, sa relecture méticuleuse de ce mémoire m'a, sans aucun doute, permis de préciser mon propos.

Je remercie par ailleurs M. Marc DUBOIS, professeur des universités à l'*UBP* (*Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*), pour sa contribution essentielle à ce projet. Ses avis motivés et son point de vue scientifique m'auront permis d'avancer.

J'aimerais aussi adresser mes remerciements aux rapporteurs, Mme Dominique DEROME, professeur de l'*EMPA* (*laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche*) de Dübendorf (Suisse), et M. Laurent GUILLAUMAT, professeur des universités à l'*ENSAM* (*École Nationale Supérieure des Arts et Métiers*) d'Angers, qui ont accepté d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont également à M. Lawrence FREZET, ingénieur d'étude CNRS, et Mme Elodie PETIT, assistante-ingénieur CNRS, de l'*ICCF* (*Institut de Chimie de Clermont-Ferrand*), pour leur aide précieuse dans l'accomplissement de la partie expérimentale de cette thèse. Leurs connaissances et leur savoir-faire ont été indispensables à la bonne conduite de ces essais.

Ma reconnaissance s'adresse tout autant à M. Oscar AWITOR, professeur des universités, et M. Vincent RASPAL, doctorant, du laboratoire *C-Biosenss*, pour leur disponibilité, leur participation au projet et les suggestions apportées.

Je voudrais aussi remercier M. Yves SIBAUD et Mme MASSON, techniciens de l'*IUT de Clermont-Ferrand*, pour leur assistance dans la réalisation des analyses physico-chimiques effectuées sur le bois et les polymères.

J’exprime aussi ma gratitude aux personnels et enseignants de l'*IFMA* qui ont participé à la bonne conduite de ce projet de recherche, tout particulièrement M. Michel DREAN, M. Nicolas BLANCHARD et M. Hugues PERRIN.

Merci à Timothé CHAVEL, Damien REMUSAT, Claire ALBERT et Édouard SALOMEZ, étudiants de l'*IFMA*, qui, au travers de leur projet de 5ème semestre, ont contribué à la mise en œuvre et à la caractérisation des composites bois-polyester.

Je tiens également à remercier Mme Michela GUIZZARDI, doctorante de l'*EMPA* de Dübendorf (Suisse), pour avoir consacré de son temps à l'apport de données essentielles à ce projet.

Je remercie cordialement l'*ICCF* qui a généreusement prêté une partie de son matériel, ainsi que les membres, professeurs, maîtres de conférences ou doctorants, qui m’ont fait profiter de leur expérience, notamment M. Vincent VERNEY, chargé de recherches CNRS, pour ses suggestions.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le financement de la *Région Auvergne*, l'appui de l'*Institut Pascal* et de l'*IFMA*, ainsi que la collaboration de l’*ICCF* et de l’*Université d’Auvergne* qui ont mis à disposition une partie de leur matériel.

Mes remerciements vont, par ailleurs, à ma famille et mes amis qui m'ont soutenue et encouragée durant ces trois années, ainsi qu’à mes collègues doctorants de l'Institut Pascal, particulièrement ceux qui ont partagé le bureau 501 pendant ces froides journées d’hiver.

Enfin, je remercie mon compagnon pour sa patience, sa compréhension, son soutien, et pour avoir pris le temps de relire et corriger les nombreuses pages de ce mémoire.

Je ne pourrais conclure ce paragraphe sans rendre hommage à mes parents qui m'ont appris à ne jamais renoncer.

Résumé

Cette thèse porte sur le traitement de la farine de bois et son utilisation comme renforts de composites à matrice polymère. En effet, l'incompatibilité entre le bois, hydrophile, et les polymères, généralement hydrophobes, est la principale difficulté de mise en œuvre des composites bois-polymère. Un traitement des renforts bois est alors nécessaire pour améliorer les propriétés mécaniques et hygroscopiques des composites.

Un traitement par fluoration directe est ici proposé pour diminuer le caractère hydrophile du bois et augmenter son adhésion avec la matrice polymère. Après une phase de développement et de réglage du traitement, une caractérisation physico-chimique de la farine de bois non-traitée ou fluorée a été réalisée afin d'observer l'effet de la fluoration. Le greffage de fluor sur les constituants du bois a été validé, et une diminution du nombre des sites de sorption de l'eau dans le bois a été constatée. Cette réduction a conduit à une diminution de la teneur en eau du bois après fluoration. En outre, la structure physique des particules et le comportement thermique du bois n'ont pas été modifiés par le traitement.

Des composites bois-polyester ont été fabriqués par moulage par compression à chaud, avec des renforts non-traités et fluorés. Ceux-ci ont été testés en traction, en flexion, et en fluage afin d'observer l'influence du traitement sur les propriétés mécaniques des composites. Par ailleurs, une caractérisation hygroscopique a également été conduite. Les résultats montrent que la fluoration directe des renforts permet d'améliorer les propriétés mécaniques et hygroscopiques des composites bois-polyester.

Mots clés : composites, bois, polyester, fluoration directe, caractérisation physico-chimique, flexion, traction, fluage

Abstract

Influence of physico-chemical treatments of the reinforcements on the mechanical behaviour of wood-polymer composites

This thesis focuses on the treatment of wood flour used as reinforcement for polymer matrix composites. Indeed, the lack of compatibility between the hydrophilic wood and the hydrophobic polymers is the major difficulty encountered when processing wood-polymer composites. The treatment of the wood reinforcements is necessary to improve the mechanical and hygroscopic properties of the composites.

Here, we proposed to apply direct fluorination to wood flour in order to reduce its hydrophilic character and then improve its compatibility with polymer matrix. Physicochemical characterization of the non-treated and fluorinated wood flours was carried out to observe the fluorination effects. The success of the fluorine grafting onto the wood components was confirmed by chemical analyses. Moreover, significant decrease in the number of moisture adsorption sites in wood was observed. This reduction led to a decrease in the equilibrium moisture content of wood after direct fluorination. In addition, the physical structure of the particles and the thermal behaviour of the wood were not modified by the treatment.

Wood-polyester composites were processed by hot compression moulding with non-treated and fluorinated reinforcements. These composites were characterized by tensile, flexural and creep tests. Furthermore, a hygroscopic characterisation was also carried out. The results showed an improvement of the mechanical and hygroscopic properties of the composites with the reinforcements fluorination.

Keywords: composite, wood, polyester, direct fluorination, physicochemical characterization, bending, tensile, creep

Table des matières

Remerciements 1

Résumé 3

Table des matières 5

Table des illustrations : Figures 9

Table des illustrations : Tableaux 15

Liste des abréviations 17

Introduction 19

Chapitre I : État de l'Art 23

I.A. Les renforts bois 24

I.A.1. Généralités sur le bois de résineux 24

I.A.2. L'eau dans le bois 30

I.A.3. Le comportement mécanique du bois 38

I.B. Les composites bois-polymère 43

I.B.1. Les procédés de mise en œuvre 43

I.B.2. Étude du comportement mécanique 50

I.B.3. Les problèmes d'adhésion renforts-matrice 53

I.C. Les traitements actuels du bois 55

I.C.1. Les traitements chimiques 55

I.C.2. Les traitements physiques 60

I.C.3. Comparaison des traitements existants 61

I.D. Les traitements envisagés 62

I.D.1. Les traitements à base de fluor 63

I.D.2. L'huile de ricin 66

I.E. Conclusions du chapitre 68

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales 71

II.A. Matériaux utilisés 72
II.A.1. Matrices polymères 72
II.A.2. Farine de bois 74
II.B. Méthodes utilisées pour caractériser la farine de bois 75
II.B.1. Mesure de la densité absolue du bois 75
II.B.2. Analyses de la composition chimique 77
II.B.3. Analyses thermiques 79
II.B.4. Analyse du comportement hygroscopique 81
II.B.5. Analyses morphologiques 85
II.C. Outils utilisés pour la mise en œuvre 86
II.C.1. Calculs préliminaires 86
II.C.2. Extrusion bivis 87
II.C.3. Moulage par compression à chaud 90
II.C.4. Vérification du taux de renforts 94
II.D. Traitement de la farine de bois 96
II.D.1. Utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant 96
II.D.2. Fluoration directe de la farine de bois 98
II.E. Méthodes utilisées pour caractériser les composites 101
II.E.1. Analyse du comportement mécanique 101
II.E.2. Analyse du comportement au fluage 104
II.E.3. Analyse du comportement hygroscopique 105
II.F. Conclusions du chapitre 107
Chapitre III : Effet de la fluoration sur les propriétés physico-chimiques de la farine de bois 109
III.A. Analyses préliminaires 110
III.A.1. Caractérisation de la farine de bois non-traitée 110
III.A.2. Première approche de fluoration directe 116
III.B. Modification de la structure chimique du bois 121
III.B.1. Optimisation du traitement de fluoration 121

III.B.2. Greffage de fluor sur les composants du bois 126
III.B.3. Propositions de mécanismes réactionnels 129
III.B.4. Stabilité du traitement dans le temps....133
III.C. Modification du comportement hygroscopique....135
III.C.1. Résultats expérimentaux....135
III.C.2. Analyse de la diffusion hydrique (Loi de Fick) 142
III.C.3. Analyse de l'adsorption surfacique (Théorie de Dent) 148
III.C.4. Corrélation avec l'analyse de la composition chimique....155
III.D. Étude des propriétés physiques 155
III.D.1. Préservation de la structure superficielle du bois 155
III.D.2. Étude de la taille et de la répartition des particules 156
III.D.3. Analyse du comportement thermique....158
III.E. Conclusions du chapitre 160
Chapitre IV : Influence de la fluoration sur les propriétés mécaniques des composites 161
IV.A. Évaluation du taux volumique réel de renforts....162
IV.A.1. Première estimation....162
IV.A.2. Prise en compte de la porosité....163
IV.B. Comportement en traction et flexion....169
IV.B.1. Traction 169
IV.B.2. Flexion....175
IV.C. Comportement en fluage....178
IV.C.1. Modèle de fluage....178
IV.C.2. Résultats expérimentaux....182
IV.C.3. Influence du traitement des renforts....187
IV.D. Comportements hygroscopique et hygromécanique 188
IV.D.1. Mesure d'angle de contact....189
IV.D.2. Absorption d'eau en condition humide....190
IV.D.3. Comportement hygromécanique....192
IV.E. Conclusions du chapitre....195

Conclusion et perspectives.....197

Bibliographie 201

Table des illustrations : Figures

Figure I-1 – Échelles d'études d'un bois de résineux selon Harrington (1996).....25

Figure I-2 – Structure chimique de la cellulose (gauche) et représentation des liaisons hydrogène entre les macromolécules (droite).....27

Figure I-3 – Différents monosaccharides composant les hémicelluloses (Wertz *et al.*, 2010) 28

Figure I-4 – Formule chimique des principaux constituants de la lignine (Navi et Heger, 2005) 29

Figure I-5 – Représentation schématique de la structure de la paroi cellulaire 30

Figure I-6 – Sites de liaison des molécules d'eau sur les macromolécules de cellulose (gauche) et liaisons des molécules d'eau entre deux macromolécules de cellulose (droite) .31

Figure I-7 – Représentation des trois états de l'eau dans le bois au dessus du PSF (a), au PSF (b) et en dessous du PSF (c) (Navi et Heger, 2005) 32

Figure I-8 – L'isotherme d'adsorption du bois et son hystérèse 33

Figure I-9 - Isothermes d'adsorption du bois d'épicéa en fonction de la température de 20°C à 140°C d'après Kröll et Hersfeld (1951) 34

Figure I-11 – Représentation schématique des différentes couches de molécules (a), réarrangée pour définir les couches S_0, S_1, S_2 et S_3 (b), d'après Dent (1977).....35

Figure I-12 – Schématisation des mécanismes d'équilibre dynamique de $\boldsymbol{S0}$ et $\boldsymbol{S1}$ (Navi et Heger, 2005) 36

Figure I-13 - Schématisation des trois directions principales (L, R et T) du bois 38

Figure I-14 – Courbe force-déplacement d'un copeau de bois en traction, d'après Navi *et al.* (1995).....40

Figure I-15 - Schématisation des trois directions principales dans la couche S2 de la paroi cellulaire.....41

Figure I-16 – Schéma d'une machine d'extrusion de type monovis 44

Figure I-17 – Géométrie d'une vis d'extrusion, selon Nigen (2006).....45

Figure I-18 – Différents systèmes bivis, selon Nigen (2006) 46

Figure I-19 – Principe du moulage par injection.....49

Figure I-20 – Types de composites à fibres courtes : (a) orientation 3D, (b) orientation 2D aléatoire, (c) orientation 2D avec un faible alignement, (d) orientation 1D (Manson *et al.*, 2004).....52

Figure I-21 - Estérification des fibres de cellulose par l'anhydride acétique (Garcia, 2005)...56

Figure I-22 - Estérification des fibres de cellulose par une cire à base de MAPP (Garcia, 2005).....57

Figure I-23 - Traitements des fibres de cellulose par réaction avec le silanol (Pickering *et al.*, 2003).....58

Figure I-24 – Acide ricinoléique 67

Figure II-1 - Sciure (gauche) et farine (droite) de bois 74
Figure II-2 – Schéma du pycnomètre aux diverses étapes de mesure de densité 75
Figure II-3 – Principe de la rotation à l'angle magique (MAS) en RMN du solide 79
Figure II-4 - Schéma de l'appareil d'analyse thermogravimétrique TGA 4000.....80
Figure II-5 – Schéma de principe de la DSC.....81
Figure II-6 - Petites enceintes à humidité contrôlée 82
Figure II-7 – Appareillage pour la mesure d'angle de contact 84
Figure II-8 – Pastilles de farine de bois non-traitée (haut) et fluorée (bas) 85
Figure II-9 – Vis corotatives et circuit d'extrusion de l'extrudeuse MiniLab.....87
Figure II-10 – Pics de fusion (gauche) et de cristallisation (droite) du PA 11 analysé par DSC avant et après extrusion 88
Figure II-11 – Moule et plaque de composite polyester-bois au démoulage avec feuille de Teflon 94
Figure II-12 – Courbes de flexion des composites bois-polyester et bois-huile de ricin-polyester 97
Figure II-13 – Dispositif de fluoration directe.....99
Figure II-14 – Gradient de température du réacteur pour la fluoration directe 101
Figure II-15 – Géométrie des éprouvettes de traction de type 2 selon la norme NF EN ISO 527-3.....102
Figure II-16 – Dispositif de traction 102
Figure II-17 - Dispositif de flexion trois points et éprouvette selon la norme NF EN ISO 178 103
Figure II-18 – Essai de flexion trois points 104
Figure II-19 – Viscoanalyseur Metravib et dispositif de fluage en traction 105
Figure II-20 – Calcul de l'angle de contact.....105
Figure III-1 – Courbes ATG et DSC de la farine de bois non-traitée 110
Figure III-2 – Spectre FT-IR normalisé de la farine de bois non-traitée.....113
Figure III-3 – Isotherme de sorption à 20°C de la farine de bois non-traitée (moyenne sur cinq échantillons testés) et comparaison avec la littérature (Stamm, 1964) 115
Figure III-4 – Courbes d'adsorption de la farine de bois non-traitée (moyenne sur cinq échantillons testés).....116
Figure III-5 – Farine de bois avant (droite) et après (gauche) fluoration.....117
Figure III-6 – Spectres FT-IR normalisés des farines de bois non-traitée et fluorées en atmosphère F_2 pour diverses durées de traitement 118
Figure III-7 – Spectres FT-IR normalisés des farines de bois non-traitée et traitée par agent fluorant XeF_2 119
Figure III-8 – Courbes d'adsorption de la farine de bois non-traitée et de l'échantillon sous atmosphère F_2 pendant 20 min, pour diverses humidités relatives (HR).....120
Figure III-9 – Spectres FT-IR normalisés de la farine de bois non-traitée et de la farine de bois fluorée prélevée à divers emplacements sur le plateau, avant optimisation du traitement 122

Figure III-10 – Spectres RMN ^{19}F normalisés de la farine de bois fluorée prise à divers emplacements sur le plateau, avant optimisation du traitement (vitesse de rotation 32 kHz) 124

Figure III-11 – Synthèse de l'état de la farine après fluoration, avant optimisation du traitement 125

Figure III-12 – Spectres FT-IR normalisés de la farine de bois non-traitée et de la farine de bois fluorée prise à divers emplacements sur le plateau, après optimisation du traitement 126

Figure III-13 – Spectres FT-IR normalisés des farines de bois non-traitée et fluorée après optimisation du traitement 128

Figure III-14 – Spectre ^{19}F RMN normalisé de la farine de bois fluorée après optimisation du traitement 129

Figure III-15 – Proposition de mécanismes réactionnels du greffage de fluor sur les groupes hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses 130

Figure III-16 – Proposition de mécanismes réactionnels du greffage de fluor sur les groupes méthylol de la cellulose et des hémicelluloses 131

Figure III-17 – Proposition de mécanisme réactionnel du greffage de fluor sur les liaisons C-H de la cellulose et des hémicelluloses 131

Figure III-18 – Proposition de mécanisme réactionnel de la fluoration sur les cycles aromatiques de la lignine 133

Figure III-19 – Spectres FT-IR normalisés de la farine de bois fluorée au moment du traitement et 363 jours plus tard 134

Figure III-20 – Courbes d'adsorption des farines de bois non-traitée et fluorée sous diverses humidités relatives (HR) à 20°C 135

Figure III-21 – Courbes d'adsorption des farines de bois non-traitée et fluorée sous diverses humidités relatives (HR) à 20°C, zoom sur les premières heures 136

Figure III-22 – Isothermes de sorption de la farine de bois non-traitée mesurées par la méthode des sels et l'analyse DVS 138

Figure III-23 – Isothermes de sorption des farines de bois non-traitée et fluorée pour deux cycles de sorption, à 25°C 139

Figure III-24 – Photographie d'une microgoutte à la surface des pastilles de bois non-traité et fluoré pour différentes valeurs de temps 141

Figure III-25 - Modélisation de l'échantillon réel (gauche) et sans fond (droite) 142

Figure III-26 – Courbe $\boldsymbol{\alpha = Mt/M\infty}$ en fonction du temps pour le bois non-traité aux diverses humidité relatives 146

Figure III-27 – Courbe $\boldsymbol{\alpha = Mt/M\infty}$ en fonction du temps pour le bois fluoré aux diverses humidité relatives 146

Figure III-28 – Évolution du coefficient de diffusion $\boldsymbol{D}$ dans les bois non-traité et fluoré en fonction de l'humidité relative 148

Figure III-29 – Courbes $\boldsymbol{h/m = f(h)}$ pour la farine de bois non-traitée et fluorée, pour les valeurs recueillies par la méthode des sels 149

Figure III-30 – Courbes $\boldsymbol{h/m = f(h)}$ pour la farine de bois non-traitée et fluorée, pour les valeurs recueillies par analyse DVS 150

Figure III-31 – Courbes $\boldsymbol{h/m = f(h)}$ pour la farine de bois non-traitée et fluorée, pour les valeurs recueillies par analyse DVS 151

Figure III-32 – Représentation schématique des différentes couches de molécules dans les farines de bois non-traitée et fluorée (pour un même nombre de molécules d'eau) 153

Figure III-33 – Isothermes des farines de bois non-traitée et fluorée, résultats obtenus par la méthode des sels 154

Figure III-34 – Isothermes des farines de bois non-traitée et fluorée, résultats de l'analyse DVS.....154

Figure III-35 – Image MEB des particules de bois non-traitée (gauche) et fluorée (droite) (Grandissement : 1350x) 156

Figure III-36 – Image au microscope optique des particules de bois non-traitée (gauche) et fluorée (droite) (Grandissement : 4 x) 156

Figure III-37 – Répartition de la taille des particules dans les farines de bois non-traitée et fluorée 158

Figure III-38 – Courbes ATG des farines de bois non-traitée et fluorée 159

Figure III-39 – Courbes DSC des farines de bois non-traitée et fluorée 159

Figure IV-1 – Représentation 3D des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) après scan par tomographie par rayons X 164

Figure IV-2 – Schématisation des coupes réalisées par le tomographe sur la reconstruction 3D 165

Figure IV-3 – Images en coupe des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) après scan par tomographie par rayons X 165

Figure IV-4 – Images en coupe des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) avant et après seuillage 166

Figure IV-5 – Répartition des pores dans les composites avec renforts non-traité et fluoré en fonction de leur diamètre 168

Figure IV-6 – Courbes contrainte-déformation en traction du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C 169

Figure IV-7 – Courbes contrainte-déformation en traction des composites avec renforts non-traités et fluorés.....173

Figure IV-8 – Courbes contrainte-déformation en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C 175

Figure IV-9 – Courbes contrainte-déformation en flexion des composites avec renforts non-traités et fluorés.....177

Figure IV-10 – Modèle de Kelvin-Voigt généralisé 178

Figure IV-11 – Modèle de fluage de Burgers 179

Figure IV-12 – Modèle de fluage équivalent aux temps courts.....180

Figure IV-13 – Modèle de fluage équivalent aux temps longs.....181

Figure IV-14 – Calcul des caractéristiques du modèle de Burgers et définition des droites $\boldsymbol{\delta t}$ et $\Delta(\boldsymbol{t})$, exemple du polyester à 45°C 182

Figure IV-15 – Courbes de fluage du polyester à 20°C, 45°C et 60°C 183

Figure IV-16 – Correspondance du modèle théorique avec les données expérimentales pour le fluage du polyester 183

Figure IV-17 – Courbes de fluage des composites avec renforts non-traités à 20°C, 45°C et 60°C 185

Figure IV-18 – Courbes de fluage des composites avec renforts fluorés à 20°C, 45°C et 60°C 186

Figure IV-19 – Comportement asymptotique en fluage aux temps courts des composites avec renforts non-traités et fluorés 187

Figure IV-20 – Comportement asymptotique en fluage aux temps longs des composites avec renforts non-traités et fluorés.....188

Figure IV-21 – Images d'angles de contact obtenus pour le polyester, le composite avec 40% de farine de bois non-traitée et le composite avec la farine fluorée 189

Figure IV-22 – Évolution de la teneur en eau du polyester et des composites avec farine de bois non-traitée sous un conditionnement à 80% d'humidité relative et 20°C 190

Figure IV-23 – Évolution de la teneur en eau des composites avec farine de bois non-traitée et fluorée sous un conditionnement à 80% d'humidité relative et 20°C.....191

Figure IV-24 – Courbes contrainte-déformation en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C 192

Figure IV-25 – Courbes contrainte-déformation des composites avec renforts non-traités et fluorés, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C.....194

Figure IV-26 – Bilan de l'évolution des propriétés des composites bois-polyester avec la fluoration des renforts.....196

Table des illustrations : Tableaux

Tableau I-1 - Orientation des micro-fibrilles de cellulose dans les différentes couches de la paroi cellulaire chez les résineux (Dinwoodie et Metals, 1989 ; Sahlberg *et al.*, 1997) 26

Tableau I-2 - Caractéristiques élastiques de l'épicéa et du pin de Douglas (Guitard, 1987)..39

Tableau I-3 - Propriétés mécaniques des constituants du bois, à 12% d'humidité relative et 20°C.....42

Tableau I-4 - Propriétés mécaniques de composites bois-polymère en traction et flexion en fonction du polymère utilisé 53

Tableau I-5 - Propriétés mécaniques en traction de composites bois-polymère avec et sans agent couplant (Dányádi *et al.*, 2010 ; Lu *et al.*, 2005).....57

Tableau II-1 - Caractéristiques fournisseurs des polymères utilisés 73

Tableau II-2 – Incertitudes sur la mesure des masses et le calcul des densités pour les deux solvants utilisés 77

Tableau II-3 - Humidité relative (HR) de l'air au-dessus de solutions salines aqueuses saturées à 20°C et solubilités des sels utilisés 82

Tableau II-4 - Enthalpies de fusion et de recristallisation du PA 11 avant et après extrusion89

Tableau II-5 - Propriétés en traction et en flexion des composites bois-polyester avec et sans huile de ricin 97

Tableau III-1 - Analyse de la composition chimique de la farine de bois par ATG-DSC et analyse biochimique, et comparaison avec la littérature (Côté, 1968 ; Godin, 2010 ; Sjöström, 1993).....112

Tableau III-2 - Pics d'absorption du spectre infrarouge de la farine de bois non-traitée et liaisons correspondantes.....114

Tableau III-3 - Énergie des principales liaisons présentes dans le bois (Rabasso, 2006) ...127

Tableau III-4 - Teneurs en eau à l'équilibre des farines de bois non-traitée et fluorée en fonction de l'humidité relative, à 20°C.....137

Tableau III-5 - Teneurs en eau à l'équilibre des farines de bois non-traitée et fluorée en fonction de l'humidité relative, à 25°C, analyse DVS 138

Tableau III-6 – Coefficients de diffusion hydrique dans les farines de bois non-traitée et fluorée pour les différentes conditions d'humidité relative.....147

Tableau III-7 – Constantes des courbes hygroscopiques pour le bois non-traité et fluoré...152

Tableau III-8 – Étude statistique de la taille des particules dans les farines de bois non-traitée et fluorée 157

Tableau IV-1 – Taux de bulles d'air piégées dans les différents matériaux étudiés 167

Tableau IV-2 - Propriétés mécaniques en traction du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C.....171

Tableau IV-3 - Comparaison des modules d'élasticité théoriques et expérimentaux (GPa) 172

Tableau IV-4 - Propriétés mécaniques en traction des composites avec renforts non-traités et fluorés, à 20°C 174

Tableau IV-5 - Propriétés mécaniques en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C.....176

Tableau IV-6 - Propriétés mécaniques en flexion des composites avec renforts non-traités et fluorés, à 20°C 177

Tableau IV-7- Caractéristiques du modèle de Burgers pour le fluage du polyester.....184

Tableau IV-8- Caractéristiques du modèle de fluage pour le composite avec farine de bois non-traitée suivant le modèle de Burgers 185

Tableau IV-9- Caractéristiques du modèle de fluage pour le composite avec farine de bois fluorée.....186

Tableau IV-10 - Angles de contact moyens (°) avec l'eau mesurés à la surface du polyester et des composites comportant de la farine de bois non-traitée ou fluorée 189

Tableau IV-11 - Propriétés mécaniques en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C.....193

Tableau IV-12 - Propriétés mécaniques en flexion des composites avec renforts non-traités et fluorés, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C.....194

Liste des abréviations

ε : déformation
v : coefficient de Poisson
σ : contrainte
ADF : Acid Detergent Fibre, en français fibre au détergent acide
ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique
DP : Degré de Polymérisation
DSC : Differential Scanning Calorimetry, en français calorimétrie différentielle à balayage
DVS : Dynamic Vapour Sorption, en français sorption dynamique de vapeur
E : module d'élasticité
EMC : Equilibrium Moisture Content, en français teneur en eau d'équilibre
G : module de cisaillement
HDF : High Density Fibre Board, en français panneau de fibres de haute densité
HDPE : polyéthylène à haute densité
iPP : polypropylène isotactique
MAPE : polyéthylène maléaté
MAPP : polypropylène maléaté
MDF : Medium Density Fibreboard, en français panneau de fibres de densité moyenne
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
NDF : Neutral Detergent Fibre, en français fibre au détergent neutre
OSB : Oriented Strand Board, en français panneau à lamelles minces orientées
PA : polyamide
PE : polyéthylène
PET : polytéréphtalate d'éthylène
PP : polypropylène
PS : polystyrène
PSF : Point de Saturation des Fibres
PVC : polychlorure de vinyle
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

Introduction

La France possède le plus grand patrimoine forestier européen avec 16 millions d'hectares de forêts et 2,4 milliards de m^3 de bois sur pied. Toutefois, elle n'est que le 4ème producteur en Europe avec 30 millions de m^3 de bois récoltés chaque année, et 5ème sur la production de sciages (10 millions m^3/an). L'Auvergne est la 5ème région productrice de bois de sciages en France, avec près de 630 000 m^3 produits chaque année. Selon la Direction Régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt d'Auvergne (DRAAF Auvergne, 2013), près de 1,8 millions de m^3 de bois étaient récoltés dans la région en 2009, dont 84% de résineux. Quatre essences sont majoritairement représentées dans la région : le sapin et l'épicéa (57%), le Douglas (19%) et le pin (12%). Le volume de produits connexes (sciure, écorce, et plaquettes) croit avec l'augmentation de la quantité de sciages. Les scieries d'Auvergne génèrent chaque année près de 700 000 tonnes de produits connexes. Ils représentent plus du tiers de la production de bois en Auvergne, à raison de 1,11 t de produits connexes / m^3 de sciage produit ; une valeur proche de la moyenne nationale (0,99 t de produits connexes / m^3 de sciage produit).

Dans un contexte industriel où l'écologie prend chaque jour un peu plus d'importance, le recyclage, voire la valorisation, des déchets industriels n'est plus le fait de quelques avant-gardistes mais le souci de tous. L'industrie de première transformation du bois n'est pas en reste devant cet engouement général et s'applique déjà à donner une utilité à ses produits connexes. Les sciures et plaquettes sont ainsi employées dans des domaines en pleine expansion du bois énergie et des panneaux tels que le MDF (Medium Density Fibre Board ou panneau de fibres de densité moyenne), le HDF (High Density Fibre Board ou panneau de fibres de haute densité) et l'OSB (Oriented Strand Board, ou panneau à lamelles minces orientées). Toutefois, ces applications trouvent leurs limites. En effet, le bois énergie, bien qu'attractif de par son faible prix en comparaison des autres combustibles actuellement utilisés, demande un investissement conséquent et ne devient rentable qu'à très grande échelle. Les panneaux OSB n'utilisent que les plaquettes de grande taille et contiennent du formol, substance cancérigène dont l'utilisation est limitée par des réglementations de plus en plus strictes. Les panneaux MDF et HDF, plus coûteux, contiennent eux-aussi une colle nocive. De plus, ces trois types de panneaux n'utilisent qu'une partie des produits connexes, délaissant les plus petits copeaux. Leurs applications sont également limitées à des objets de formes simples. Les produits connexes sont par ailleurs employés dans la fabrication de

papiers et cartons. Ils représentent environ 20% du bois destiné à la papeterie, le reste étant composé de bois massif. Comme les panneautiers, l'industrie papetière n'utilise que les plaquettes et chutes, délaissant les copeaux.

Aussi, de nouvelles idées ont vu le jour, tendant à développer d'autres types d'applications en utilisant les coproduits de bois comme renforts de polymères classiques. Ces projets s'inscrivent également dans la volonté de remplacer les habituels renforts en polymère, carbone ou verre par des fibres végétales, ainsi que de diminuer la quantité de carbone fossile dans les produits de la vie courante.

Les composites bois-polymère trouvent leurs principales applications dans les domaines du bâtiment (lames de terrasse, portes, fenêtres, *etc.*) et de l'industrie automobile (panneaux de porte, planchers intérieurs, *etc.*). Ils sont également employés pour l'emballage de produits divers, la fabrication de différents objets à usage domestique et fournitures de bureau (pot à crayon, *etc.*), ainsi que le petit mobilier (chaise, *etc.*). Toutefois, leur utilisation reste restreinte dans les applications structurales en raison des problèmes de compatibilité qui existent entre les renforts bois, hydrophiles et fortement polarisées, et les matrices polymères classiques, hydrophobes et non-polarisées. En effet, le manque de compatibilité entre les deux matériaux engendre des défauts de transfert de charge à l'interface et génère de mauvaises propriétés mécaniques à l'échelle des composites. En conséquence, un traitement préalable des renforts bois est souvent nécessaire dans la fabrication des composites bois-polymère. De nombreuses études ont été menées sur le sujet. Les traitements développés ont permis une amélioration des caractéristiques des composites, mais leur coût, leur nature nocive pour l'environnement, ou encore leur caractère énergivore sont souvent rédhibitoires.

L'objectif initial de ce projet était d'utiliser des ressources naturelles locales (les produits connexes de scierie), disponibles en grande quantité et à moindre coût dans la région Auvergne, comme renforts efficaces de composites à matrice polymère. Très vite les difficultés de mise en œuvre et l'amélioration de l'interface entre les renforts bois et les polymères se sont imposées comme les principaux défis de l'étude. La recherche s'est alors articulée autour de deux axes principaux : d'une part l'adaptation des procédés de mise en œuvre disponibles aux composites bois-polymère, et d'autre part le développement d'un traitement des renforts pour améliorer les propriétés mécaniques et physiques de ces

composites. Différents traitements ont été envisagés, toutefois un seul a pu être mené à terme : la fluoration directe.

Un état de l'art sur le matériau bois, la mise en œuvre de composites renforcés par des fibres végétales et les différents traitements actuellement appliqués au bois est exposé dans le premier chapitre. Les méthodes et procédés expérimentaux utilisés tout au long de cette étude sont détaillés au deuxième chapitre. Les chapitres trois et quatre sont dédiés à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus : le troisième chapitre met en évidence les modifications des propriétés du bois suite à la fluoration directe alors que le quatrième chapitre présente l'impact du traitement sur les propriétés mécaniques et physiques des composites bois-polyester en concluant sur les apports de la fluoration.

Chapitre I : État de l'Art

Sommaire

I.A. Les renforts bois 24
I.A.1. Généralités sur le bois de résineux 24
I.A.2. L'eau dans le bois 30
I.A.3. Le comportement mécanique du bois 38
I.B. Les composites bois-polymère 43
I.B.1. Les procédés de mise en œuvre 43
I.B.2. Étude du comportement mécanique 50
I.B.3. Les problèmes d'adhésion renforts-matrice 53
I.C. Les traitements actuels du bois 55
I.C.1. Les traitements chimiques 55
I.C.2. Les traitements physiques 60
I.C.3. Comparaison des traitements existants 61
I.D. Les traitements envisagés 62
I.D.1. Les traitements à base de fluor 63
I.D.2. L'huile de ricin 66
I.E. Conclusions du chapitre 68

I.A. Les renforts bois

Ce passage en revue des différentes connaissances accumulées dans le domaine de l'étude du bois et son application dans le renforcement des matrices polymères sera limité à la catégorie des gymnospermes (ou résineux), à laquelle appartiennent les deux essences utilisées lors de cette étude (pin de Douglas et épicéa).

I.A.1. Généralités sur le bois de résineux

I.A.1.a. Structure, microstructure et ultra-structure

Le bois est un matériau composite complexe formé d'un ensemble de tissus cellulaires hétérogènes et organisés. Trois principaux niveaux d'étude peuvent être définis : la structure présentant l'agencement du tronc, la microstructure s'intéressant à l'organisation cellulaire et l'ultra-structure étudiant la structure moléculaire.

Structure

La Figure I-1 met en évidence les différentes échelles d'observation du bois de résineux de l'arbre jusqu'aux molécules chimiques (Rousset, 2004). On y retrouve le tronc (1) qui se décompose en 5 couches : l'écorce, le liber (ou écorce interne), le cambium (2), l'aubier (3) et le bois de cœur (4). Lors de la croissance du bois, les cellules sont formées dans le cambium. L'aubier assure la circulation de la sève brute (eau et sels minéraux) des racines aux feuilles, alors que le liber conduit la sève élaborée venant des feuilles vers le cambium et les racines. Le cœur, autrement appelé moelle, est constitué de cellules mortes n'assurant plus leur fonction.

Microstructure

Les gymnospermes possèdent une organisation microstructurale simple composée à 95% de trachéides, cellules orientées dans la longueur du tronc et assurant à la fois le support mécanique et la conduction de la sève (Fengel et Wegener, 1983). Ces cellules sont reliées entre elles par des ponctuations aréolées. Des canaux résinifères horizontaux, constitués de cellules de parenchyme, ponctuent également la structure du bois, permettant une meilleure circulation de la sève. La Figure I-1 donne un aperçu de l'agencement microstructural d'un résineux. On retrouve les trachéides (6), alignées verticalement, et les canaux résinifères (5), horizontaux comme verticaux.

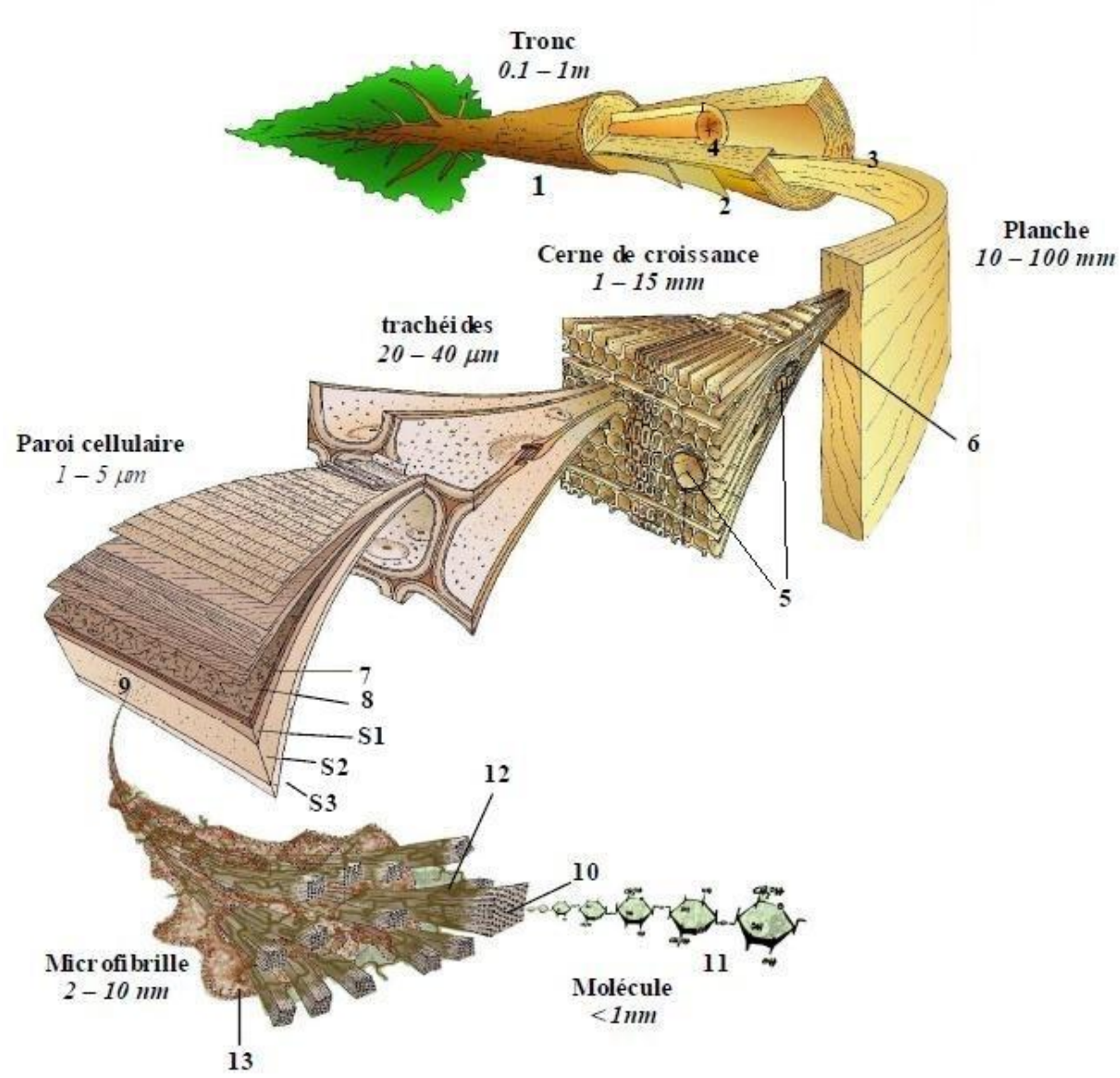

Figure I-1 – Échelles d'études d'un bois de résineux selon Harrington (1996)

Cette représentation schématique met aussi en évidence la variation de l'épaisseur de la paroi cellulaire entre le bois de printemps et le bois d'été. Les trachéides du bois de printemps possèdent une paroi cellulaire fine et de nombreuses ponctuations aréolées de façon à favoriser la conduction de la sève. Au contraire, dans le bois d'été, la fonction de soutien prédomine, aussi la paroi cellulaire sera plus épaisse et les ponctuations moins nombreuses. Les trachéides se composent de deux parois principales (Figure I-1) : la paroi primaire (8) et la paroi secondaire (9), elle-même constituée de trois sous-couches, nommées S1, S2 et S3 (Brändström, 2002 ; Harrington *et al.*, 1998). Les cellules sont reliées entre elles par une lamelle mitoyenne (7). Chaque partie de la paroi cellulaire est formée de micro-fibrilles (10) de cellulose (11), et de molécules d'hémicelluloses (12) et de lignine (13).

Les micro-fibrilles constituent ce que l'on nomme l'ultra-structure des trachéides. Elles ne sont pas, de par leur taille, directement observables au microscope électronique, ce qui rend difficile la modélisation de l'ultra structure du bois.

Ultra-structure

Plusieurs modèles ultra-structuraux du bois ont été proposés ces dernières années. Tous s'accordent à donner une forme en spirale en Z ou S aux micro-fibrilles, Z et S définissant le sens de rotation d'enroulement de la spirale. Le point divergeant des différents modèles repose sur l'orientation des micro-fibrilles, définie par l'angle que fait la spirale avec l'axe des fibres. Cet angle, nommé α, varie en fonction de l'espèce, de l'arbre, du cerne mais aussi de la couche de la paroi cellulaire considérée. Son importance réside en sa forte influence sur le comportement mécanique du matériau bois (Persson, 2000). Aussi, différentes méthodes de mesure de cet angle ont été développées au cours des dernières années, utilisant la spectroscopie Raman (Pleasants *et al.*, 1998), la spectroscopie par rayon X (Cave, 1997), la microscopie confocale (Batchelor *et al.*, 1997 ; Jang, 1998), ou encore la microscopie à balayage à émission de champ (Abe et Funada, 2005). Des études de comparaison des différentes techniques ont également été menées (Batchelor *et al.*, 1999 ; Donaldson, 2008 ; Long *et al.*, 2000). Il en est ressorti des intervalles des angles des micro-fibrilles α pour chaque couche secondaire de la paroi cellulaire des résineux (Tableau I-1).

Tableau I-1 - Orientation des micro-fibrilles de cellulose dans les différentes couches de la paroi cellulaire chez les résineux (Dinwoodie et Metals, 1989 ; Sahlberg *et al.*, 1997)

Couche	Angle des Micro-fibrilles
S1	± 50 - 70
S2	0 - 40
S3	60 - 90

I.A.1.b. Composition chimique

Le bois est principalement constitué de trois composés organiques : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

La cellulose

La cellulose représente entre 40% et 50% de la masse de matière sèche d'un résineux (Côté, 1968 ; Sjöström, 1993), selon l'espèce de bois considérée. C'est un polysaccharide, en d'autres termes un glucide complexe, composé de plusieurs milliers de monosaccharides D-Glucose reliés entre eux par des liaisons β-glycosidiques-1,4. Une liaison glycosidique (–C-O-C–) est une liaison formée entre les groupements hydroxyles

(–OH) de deux monosaccharides par élimination d'une molécule d'eau (H_2O). Elle est nommée 1,4 dans le cas de la cellulose car elle relie le carbone C1 d'un monosaccharide au carbone C4 d'un autre (McMurry et Simanek, 2007). La Figure I-2 présente la formule chimique d'une macromolécule de cellulose formée de n monosaccharides D-glucose. Ces macromolécules s'agrègent entre elles par des liaisons hydrogène pour former des fibrilles. L'énergie de ces liaisons demeure faible, elle est comprise entre 20 et 40 $kJ.mol^{-1}$ (contre 400 à 420 $kJ.mol^{-1}$ pour une liaison O-H covalente) (McMurry et Simanek, 2007).

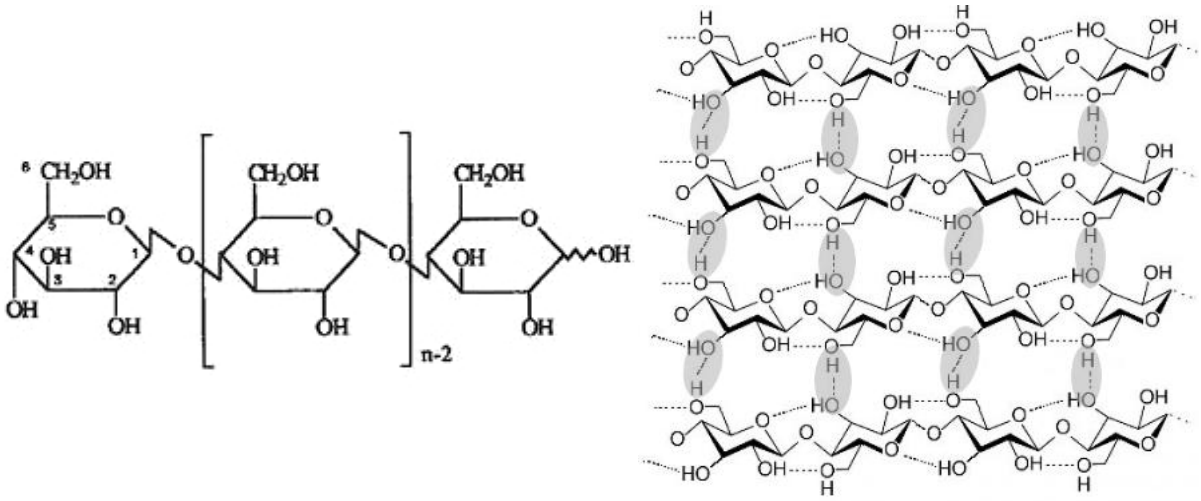

Figure I-2 – Structure chimique de la cellulose (gauche) et représentation des liaisons hydrogène entre les macromolécules (droite)

Les fibrilles se forment lors de la cristallisation de la cellulose. La cellulose étant un polymère semi-cristallin, elle possède une partie cristalline et une partie amorphe. Son taux de cristallinité est compris entre 40% et 50%, dans le cas du bois, selon l'espèce considérée. Au moment de la cristallisation, 19 à 36 chaines de cellulose s'assemblent pour former une fibrille de 1,2 à 4,8 nm de diamètre. Les fibrilles de cellulose s'agrègent pour former des micro-fibrilles d'une longueur moyenne de 2 500 à 5 000 nm et de diamètre 10 à 25 nm (Fengel et Wegener, 1983).

Les zones amorphes s'intercalent alors entre les zones cristallines. Une fois la cristallisation terminée, seules les zones amorphes possèdent encore des groupements –OH accessibles pouvant former des ponts hydrogène avec des molécules d'eau (H_2O). Ce processus d'adsorption est décrit au chapitre I.A.2.a.

Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est de l'ordre de 5 000 dans le cas du bois. Pour rappel, le DP d'un polymère définit la longueur de ses chaînes, c'est-à-dire le nombre d'unités de monomères constituant une chaîne.

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses, qui représentent entre 10% et 30% de la masse de matière sèche du bois (Côté, 1968 ; Sjöström, 1993), sont des polysaccharides. Elles sont classées en cinq types : xylane, glucuronoxylane, arabinoxylane, glucomannane et xyloglucane (Wertz *et al.*, 2010). Ces polysaccharides sont composés de différents monosaccharides, répartis eux-mêmes en quatre groupes : les pentoses, les hexoses, les acides hexuroniques et les deoxy-hexoses (Figure I-3). Dans le cas du bois, les hémicelluloses de types xylane et glucomannane sont majoritairement représentées (Sjöström, 1993). Le glucomannane est constitué d'unités D-mannose et D-glucose, appartenant au groupe des hexoses. Le xylane est fait de D-xylose, appartenant au groupe des pentoses (Wertz *et al.*, 2010). Dans le cas du bois, le degré de polymérisation des hémicelluloses varie entre 150 et 200.

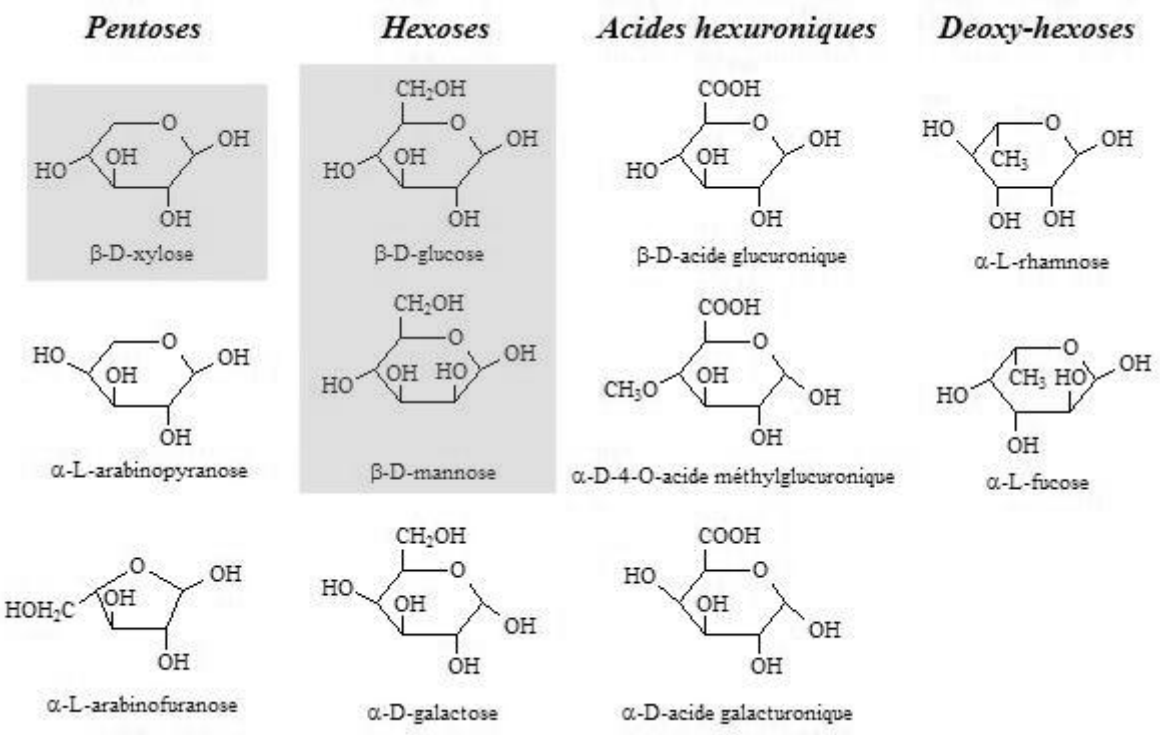

Figure I-3 – Différents monosaccharides composant les hémicelluloses (Wertz *et al.*, 2010)

La lignine

Le nom générique "lignine" désigne un ensemble de polymères issus de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques : l'alcool coumarylique, l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique. Leur composition et leur structure varient entre les différentes essences de bois. Toutefois, la lignine des résineux (représentant entre 23% et 33% de la masse de matière sèche du bois (Côté, 1968 ; Sjöström, 1993)) résulte exclusivement de la polymérisation de l'alcool coniférylique (Figure I-4).

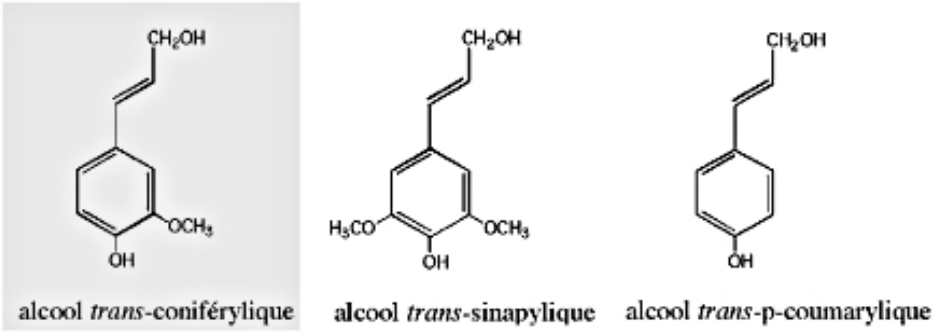

Figure I-4 – Formule chimique des principaux constituants de la lignine (Navi et Heger, 2005)

Les extractifs

Le pourcentage de matière restant, entre 1% et 5% selon les espèces, est constitué des composés chimiques nommés extractifs de par leur facile dissolution par des solvants naturels. Ils comprennent différentes substances chimiques, dont certains alcools, graisses, composés aromatiques, huiles volatiles et acides gras (Trouy-Triboulot et Triboulot, 2001). Ils ne participent en rien au comportement mécanique du bois mais lui apportent d'autres propriétés, telles qu'une pigmentation, un parfum ou encore une résistance accrue aux champignons et insectes. La nature des extractifs diffère d'une essence de bois à l'autre.

L'association moléculaire au sein de la paroi cellulaire

La paroi cellulaire du bois peut être considérée comme un composite où les micro-fibrilles de cellulose remplissent le rôle de renforts dans une matrice composée par la lignine et les hémicelluloses (Fengel et Wegener, 1983). L'arrangement des polymères du bois dans la paroi secondaire des trachéides peut alors être illustré comme à la Figure I-5 (Salmén, 2004). Les fibrilles de cellulose constituent des agrégats, enrobés d'hémicelluloses et insérés dans une matrice ligneuse (Salmén et Burgert, 2009). La cellulose et les hémicelluloses sont liées par des ponts hydrogène. La lignine n'est pas directement liée à la cellulose mais elle forme des liaisons covalentes avec les hémicelluloses. Les hémicelluloses jouent ainsi un rôle essentiel dans le maintien de l'ensemble de la paroi cellulaire.

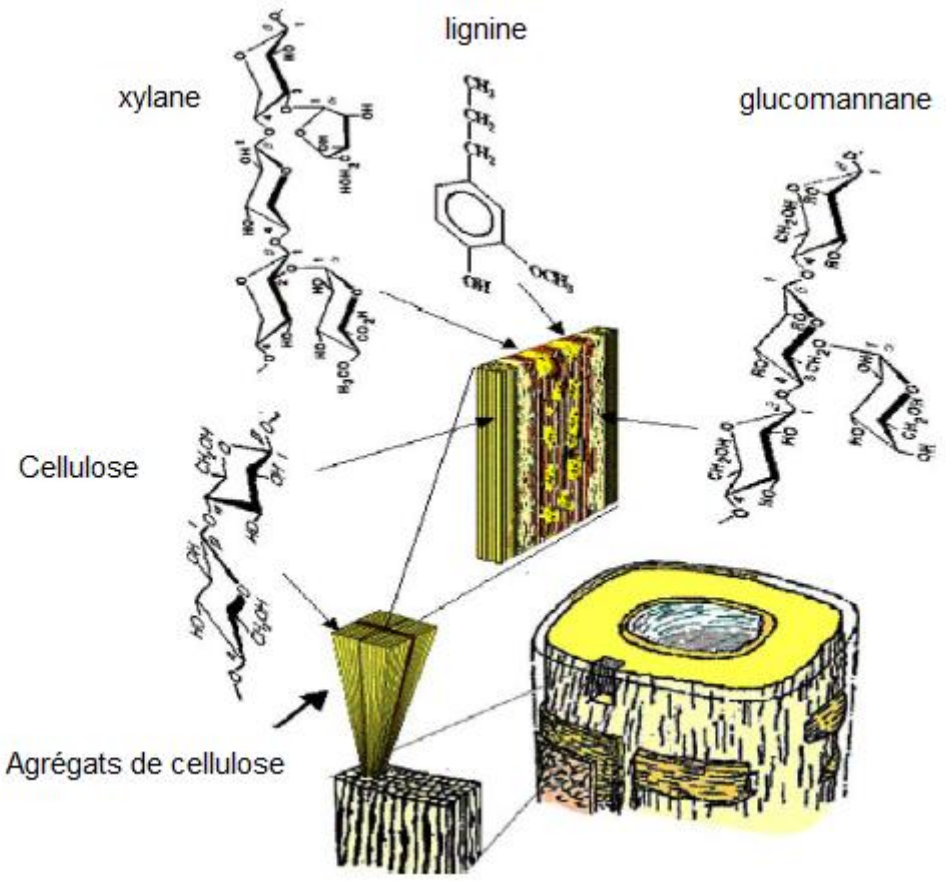

Figure I-5 – Arrangement des polymères dans la paroi cellulaire du bois (Salmén, 2004), le xylane et le glucomannane étant des hémicelluloses

I.A.2. L'eau dans le bois

Comme tout matériau organique, le bois est très sensible à son environnement, notamment à l'humidité et à la température. Dans ce chapitre, seront présentées les généralités sur le comportement hygroscopique du bois, suivies des différentes méthodes et outils d'analyse de ce comportement.

I.A.2.a. États de l'eau dans le bois

Les différents états de l'eau dans le bois

L'eau est présente dans le bois sous trois formes (Stamm, 1964) :

- libre (eau d'absorption),
- liée (eau d'adsorption),
- vapeur.

L'eau d'absorption se trouve sous état liquide et remplit entièrement ou partiellement la fibre cellulaire. Elle a ainsi une faible influence sur le comportement et les propriétés mécaniques du bois. Au contraire, l'eau d'adsorption crée des liens chimiques de nature polaire avec la paroi cellulaire et influence grandement les caractéristiques mécaniques. La vapeur d'eau, présente dans les lumens et micropores de la paroi cellulaire, demeure en équilibre avec l'eau liée et l'eau libre.

Le phénomène d'adsorption

Chaque unité de glucose de la cellulose possède trois groupements hydroxyles (–OH) pouvant former un pont hydrogène avec l'eau (H_2O) (Figure I-6). Chaque macromolécule de cellulose est donc théoriquement capable de lier plusieurs milliers de molécules d'eau. Toutefois, ce nombre est réduit par les liaisons hydrogène déjà existantes entre les macromolécules de cellulose et avec les hémicelluloses. De plus, ce constat est restreint aux parties amorphes de la cellulose, l'eau ne pouvant pénétrer dans la cellulose cristalline.

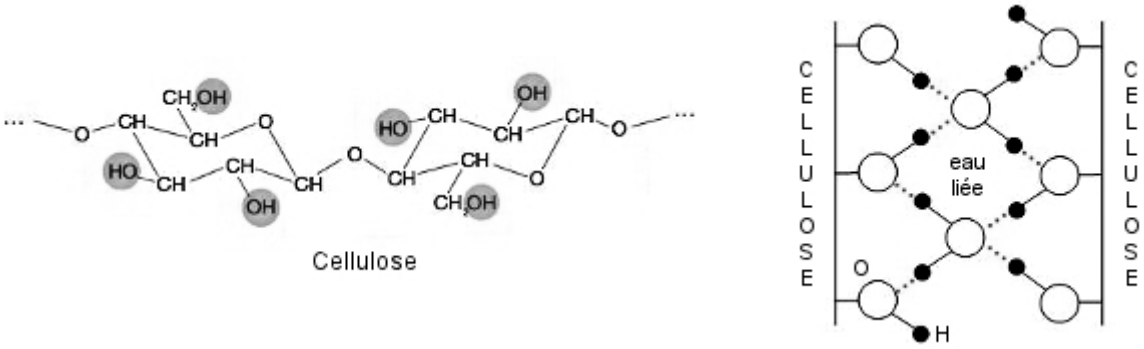

Figure I-6 – Sites de liaison des molécules d'eau sur les macromolécules de cellulose (gauche) et liaisons des molécules d'eau entre deux macromolécules de cellulose (droite)

Les hémicelluloses et la lignine possèdent également des groupements –OH accessibles aux liaisons hydrogène (formules chimiques en Figure I-3 et Figure I-4). L'eau adsorbée se lie ainsi sur la cellulose amorphe, les hémicelluloses et la lignine.

I.A.2.b. Hygroscopie du bois

Teneur en eau

La teneur en eau du bois est définie en fonction de son état anhydre (bois sec) et calculée comme suit :

$$x = \frac{(m - m_0)}{m_0} * 100 \qquad \textbf{I-1}$$

Où m est la masse d'un échantillon de bois à la teneur en eau x et m_0 sa masse à l'état anhydre. Cette teneur en eau dépend de deux principaux facteurs : l'humidité relative et la température de l'ambiance (Collectif CTBA, 1999). Plus l'air est humide, plus le bois le sera à l'équilibre, alors qu'une augmentation de la température diminue la teneur en eau du bois. Ces deux effets sont couplés et leur étude a donné naissance à des courbes d'équilibre hygroscopique du bois qui seront détaillées au paragraphe I.A.2.c.

Point de saturation des fibres

On définit le point de saturation des fibres (PSF) tel que $x = PSF$ lorsque le bois ne contient plus d'eau libre et que toute l'eau d'adsorption est entièrement liée à la paroi cellulaire (Figure I-7). Cette valeur de l'humidité dépend de nombreux facteurs, dont l'espèce de bois étudiée. Généralement, elle varie de 25% à 40% et on la considère égale à 30% en moyenne (Chassagne, 2006).

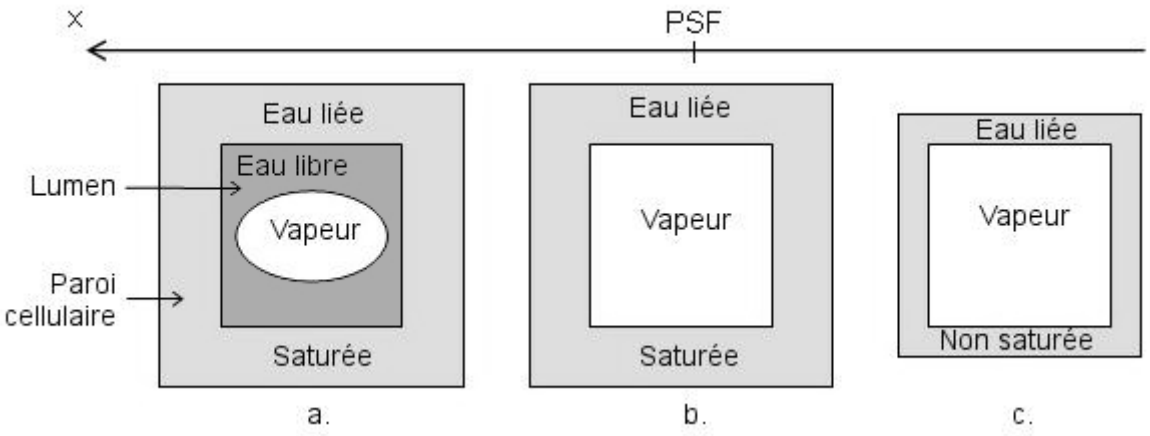

Figure I-7 – Représentation des trois états de l'eau dans le bois au dessus du PSF (a), au PSF (b) et en dessous du PSF (c) (Navi et Heger, 2005)

Le champ hygroscopique est défini comme l'intervalle des valeurs d'humidité possibles d'une pièce de bois dans un milieu ambiant. Il est compris entre l'état anhydre ($x = 0$) et le point de saturation des fibres ($x = PSF$). A l'intérieur de ce champ, le bois peut récupérer ou libérer de l'eau par sorption (adsorption ou désorption), c'est-à-dire gagner ou perdre de l'eau liée. Il connait ainsi des variations géométriques (retrait ou gonflement) et mécaniques (variation de la résistance, de la rigidité, etc.). Lorsque l'humidité du bois sort de ce champ, c'est-à-dire lorsque la valeur d'humidité du bois dépasse son PSF ($x > PSF$), le bois ne récupère plus que de l'eau par absorption (contact direct avec l'eau sous forme liquide).

I.A.2.c. L'étude du comportement hygroscopique du bois

L'isotherme de sorption

L'isotherme de sorption représente l'évolution de la teneur en eau d'équilibre (EMC, equilibrium moisture content en anglais) d'un matériau en fonction de l'humidité relative ambiante pour une température constante. Elle est composée de deux courbes décrivant l'adsorption et la désorption du matériau étudié.

L'allure de ces courbes varie d'un matériau à l'autre. L'isotherme de sorption du bois a une allure générale de type sigmoïde (Figure I-8), représentant une sorption multicouche (Skaar, 1988) ou polymoléculaire. On distingue trois zones sur l'isotherme de sorption (Jannot, 2003) :

- pour les faibles valeurs d'humidité relative (zone 1), une première couche de molécules d'eau se fixe sur les sites de sorption des membranes cellulaires du bois. L'énergie de liaison est importante et les molécules sont peu mobiles.
- pour les valeurs intermédiaires d'humidité relative, les molécules d'eau se lient sur la première couche formée. L'énergie de liaison diminue avec le nombre de couche.
- pour des valeurs très élevées d'humidité relative (proche de 100%), les molécules d'eau adsorbées peuvent interagir et former, par condensation capillaire, des ponts liquides venant recouvrir la surface des pores.

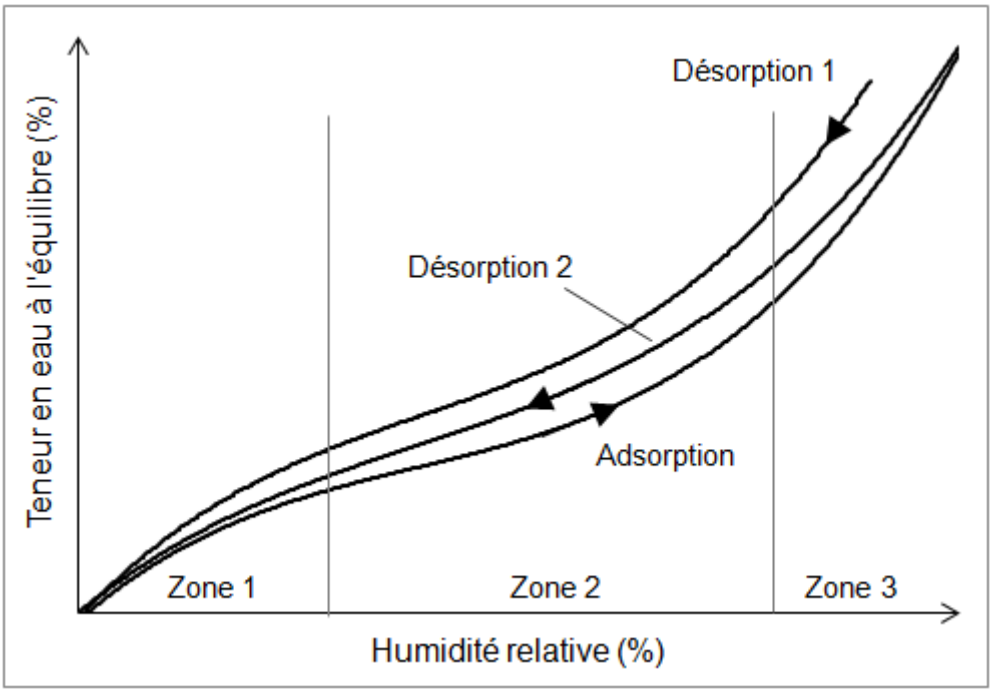

Figure I-8 – L'isotherme d'adsorption du bois et son hystérèse

La teneur en eau du bois est influencée par deux facteurs : les contraintes mécaniques et l'historique de séchage. Lors d'un cycle de sorption, le phénomène de gonflement-retrait du bois va générer des contraintes compressives au sein du matériau. Ces contraintes vont à leur tour modifier le comportement hygroscopique du bois qui pourra adsorber moins d'eau lors du cycle de sorption suivant. On parle de réhydratation incomplète des sites –OH pendant l'adsorption. Une hystérésis apparait dans l'isotherme de sorption mettant en évidence des EMC différentes entre l'adsorption et la désorption pour une même humidité relative (Navi et Heger, 2005). De plus, un bois qui n'a jamais été séché aura des EMC plus élevées lors de la désorption qu'un bois qui a déjà subi un cycle de sorption (Figure I-8).

Comme mentionné au paragraphe I.A.2.b, le comportement hygroscopique du bois est aussi fortement lié à son comportement thermique. L'isotherme d'adsorption du bois va donc varier en fonction de la température d'étude. La Figure I-9 montre l'influence de la température sur l'isotherme d'adsorption d'un bois d'épicéa entre 20°C et 140°C et met en évidence une diminution des EMC avec l'augmentation de la température.

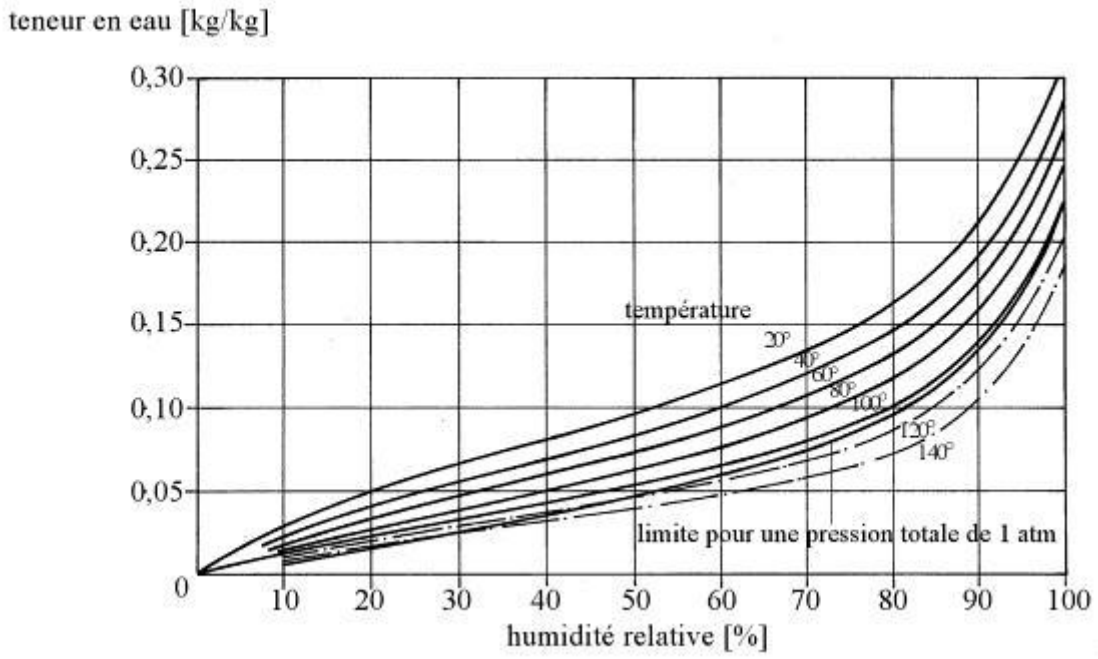

Figure I-9 - Isothermes d'adsorption du bois d'épicéa en fonction de la température de 20°C à 140°C d'après Kröll et Hersfeld (1951)

La théorie d'adsorption surfacique de Dent

Le modèle de sorption de Dent (1977) présente une théorie d'adsorption surfacique des molécules d'eau formant plusieurs couches d'adsorbat à la surface des micro-fibrilles de bois (Figure I-10). La première couche de molécule d'eau adsorbée, dite "primaire", vient se lier directement sur les sites de sorption du bois et possède une forte énergie de liaison, due aux groupements –OH du bois. La seconde couche se lie sur la première créant également des ponts hydrogène, mais avec une énergie de liaison moindre. Les couches suivantes sont supposées posséder la même énergie de liaison que la seconde couche. On définit ainsi deux types de molécules adsorbées : les molécules primaires, liées directement au bois, et les molécules secondaires, liées aux molécules primaires ou entre elles.

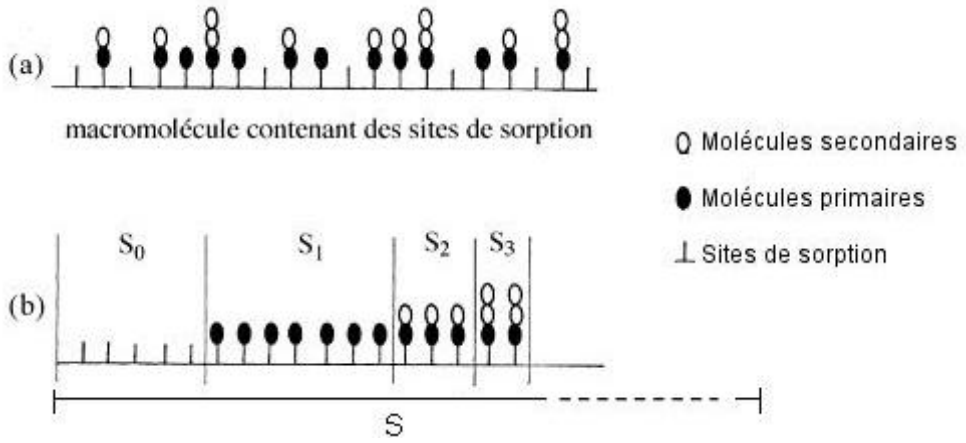

Figure I-10 – Représentation schématique des différentes couches de molécules (a), réarrangée pour définir les couches S_0, S_1, S_2 et S_3 (b), d'après Dent (1977)

On nomme S l'aire totale des sites accessibles sur un échantillon de bois, S_0 l'aire correspondant aux sites vides, S_1 l'aire des sites comprenant une seule couche de molécules d'eau liée, S_2 l'aire des sites comprenant deux couches de molécules d'eau liée, et plus généralement S_n l'aire des sites comprenant n couches de molécules d'eau liée. Lorsque le système est en équilibre avec l'atmosphère ambiante (l'humidité relative et la température étant considérées constantes), les proportions S_n/S sont considérées constantes, pour tout n. Il s'établit alors un équilibre dynamique entre les différentes couches de molécules. L'équation I-2 décrit l'équilibre de la portion du substrat représentant les sites de sorption vides (S_0). Deux types de mouvements moléculaires participent à cet équilibre (Figure I-11) : le détachement des molécules primaires de la surface S_1 (a) et l'attachement des molécules primaires sur la surface S_0 (b).

$$\frac{1}{S}\frac{dS_0}{dt} = C_0\frac{S_1}{S} - ap\frac{S_0}{S} = 0 \qquad \textbf{I-2}$$

Où a est la vitesse d'attachement des molécules par unité de pression, p est la pression de vapeur, et C_0 la vitesse de détachement des molécules primaires. La vitesse a est supposée égale pour toutes les couches d'adsorption.

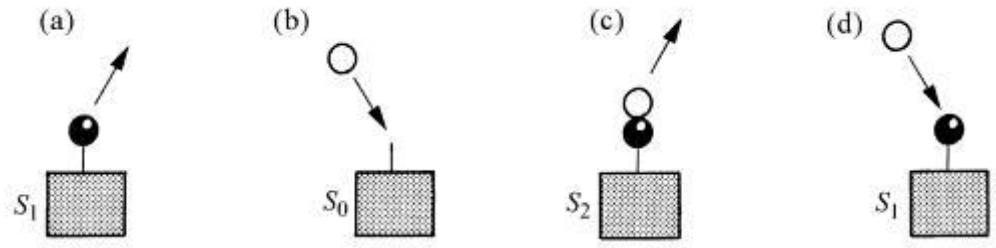

Figure I-11 – Schématisation des mécanismes d'équilibre dynamique de S_0 et S_1 (Navi et Heger, 2005)

L'équilibre de la couche de molécules primaires (S_1) est plus complexe (équation I-3). Quatre mécanismes y contribuent (Figure I-11) : l'attachement (a) et le détachement (b) des molécules primaires sur le bois, mais également l'attachement des molécules secondaires sur la surface S_1 (c) et le détachement des molécules secondaires de la surface S_2 (d).

$$\frac{1}{S}\frac{dS_1}{dt} = C\frac{S_2}{S} - ap\frac{S_1}{S} - C_0\frac{S_1}{S} + ap\frac{S_0}{S} = 0 \qquad \textbf{I-3}$$

Où C est la vitesse de détachement des molécules secondaires.

Dans la réalité, C varie d'une couche à l'autre. Toutefois, cette variation est négligeable devant la valeur de C_0, ainsi pour simplifier le modèle l'hypothèse $C_1 = C_2 = \cdots = C$ est posée. L'équilibre des couches suivantes est défini par une équation similaire à I-3 :

$$\forall\, n \geq 2, \qquad \frac{1}{S}\frac{dS_n}{dt} = C\frac{S_{n+1}}{S} - ap\frac{S_n}{S} - C_0\frac{S_n}{S} + ap\frac{S_{n-1}}{S} = 0 \qquad \textbf{I-4}$$

Des équations I-2, I-3 et I-4 , on déduit les relations suivantes :

$$S_1 = \left(\frac{a}{C_0}\right) pS_0 = b_1 hS_0 \qquad \textbf{I-5}$$

$$S_n = \left(\frac{a}{C}\right) pS_{n-1} = b_2 hS_{n-1} \quad (\text{pour } n \geq 2) \qquad \textbf{I-6}$$

Où $h = {}^{p}/_{p_0}$ est l'humidité relative, $b_1 = \left({}^{a}/_{C_0}\right) p_0$ et $b_2 = \left({}^{a}/_{C}\right) p_0$ sont des constantes de la proportionnalité, et p_0 est la pression de vapeur saturante. L'aire totale S est égale à la somme des S_n (Figure I-10).

Le volume d'eau adsorbée comme monocouche par l'aire totale S est :

$$V_0 = t_0 (S_0 + S_1 + S_2 + S_3 + \cdots + S_n) \quad \textbf{I-7}$$

Où t_0 est l'épaisseur de la couche. Le volume total d'eau adsorbée sur la zone d'aire S pour n couches d'adsorbat est alors défini par la formule suivante :

$$V = t_0 (S_1 + 2S_2 + 3S_3 + \cdots + nS_n) \quad \textbf{I-8}$$

En utilisant les formules I-5 et I-6, et en développant les équations au moyen du théorème binomial généralisé, le rapport V/V_0 peut s'écrire :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{b_1 h}{(1 - b_2 h)(1 - b_2 h + b_1 h)} \quad \textbf{I-9}$$

Soit m la masse d'eau adsorbée à l'équilibre et m_0 la masse d'eau adsorbée par l'aire totale S, le rapport m/m_0 est égal au rapport V/V_0. En réarrangeant l'équation I-9, on obtient la relation suivante :

$$\frac{h}{m} = \frac{(1 - b_2 h)(1 - b_2 h + b_1 h)}{m_0 b_1} \quad \textbf{I-10}$$

Où $h = {}^{p}/_{p_0}$ est l'humidité relative ambiante, $b_1 = \left({}^{S_1}/_{hS_0}\right)$ et $b_2 = \left({}^{S_n}/_{hS_{n-1}}\right)$ (pour $n \geq 2$) sont des constantes.

Cela peut s'écrire sous forme d'équation d'une parabole (Skaar, 1988) :

$$\frac{h}{m} = A + Bh - Ch^2 \quad \textbf{I-11}$$

Avec :

$$A = \frac{1}{m_0 b_1} \quad , \quad B = \frac{(b_1 - 2b_2)}{m_0 b_1} \quad \text{et} \quad C = \frac{(b_1 b_2 - {b_2}^2)}{m_0 b_1} \quad \textbf{I-12}$$

Dans la pratique, les données expérimentales permettent le tracé de $\frac{h}{m} = f(h)$ puis le calcul des constantes A, B, et C par une régression polynomiale. Il est alors possible de déterminer les valeurs de la masse m_0 et des vitesses a, C, et C_0, et ainsi de différencier l'apport des molécules primaires et secondaires à l'isotherme de sorption du bois.

I.A.3. Le comportement mécanique du bois

Le bois est un matériau poreux et hydrophile dont le comportement mécanique est influencé tant par le taux et la durée du chargement que par des facteurs environnementaux, comme l'humidité relative et la température. Dans ce chapitre, les paramètres environnementaux seront considérés comme fixes et seul l'aspect mécanique sera abordé. Trois échelles d'étude seront considérées : macroscopique (planche), copeau de bois et microscopique (fibre unitaire).

I.A.3.a. Échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, le bois est souvent considéré comme un matériau homogène possédant le comportement d'un matériau orthotrope élastique linéaire (Persson, 2000).

Loi de Hooke

Les particularités structurelles du bois lui confèrent une géométrie cylindrique munie de trois directions principales : la direction longitudinale (axe $\vec{L}$), la direction radiale (axe $\vec{R}$) et la direction tangentielle (axe $\vec{T}$) (Figure I-12). Ces trois directions définissent un repère orthonormé $(\vec{R},\vec{T},\vec{L})$. Sous hypothèse de petites dimensions suivant les axes $\vec{R}$ et $\vec{T}$, permettant de négliger la conicité du tronc, le système de coordonnées R, T, L peut être considéré comme un système cartésien orthogonal.

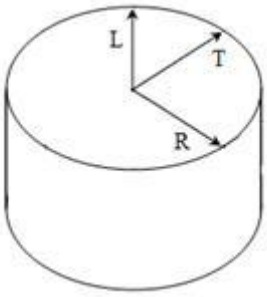

Figure I-12 - Schématisation des trois directions principales (L, R et T) du bois

La loi de Hooke généralisée pour un matériau orthotrope peut alors être appliquée dans la base orthonormée $(\vec{R},\vec{T},\vec{L})$.

Le comportement mécanique du matériau bois est ainsi régi par le système d'équations suivant (Guitard, 1987 ; Persson, 2000) :

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_{LL}\\ \varepsilon_{RR}\\ \varepsilon_{TT}\\ \gamma_{LR}\\ \gamma_{LT}\\ \gamma_{RT}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{E_L} & -\frac{\nu_{RL}}{E_R} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & 0 & 0 & 0\\ -\frac{\nu_{LR}}{E_L} & \frac{1}{E_R} & -\frac{\nu_{TR}}{E_T} & 0 & 0 & 0\\ -\frac{\nu_{LT}}{E_L} & -\frac{\nu_{RT}}{E_R} & \frac{1}{E_T} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{LR}} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{LT}} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{RT}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma_{LL}\\ \sigma_{RR}\\ \sigma_{TT}\\ \tau_{LR}\\ \tau_{LT}\\ \tau_{RT}\end{bmatrix} \quad \textbf{I-13}$$

Soit en inversant :

$$\sigma = D.\varepsilon^e \quad \textbf{I-14}$$

Avec :

- ε_{LL}, ε_{RR}, ε_{TT}, γ_{LR}, γ_{LT}, et γ_{RT}, formant le vecteur de déformation ε^e,
- σ_{LL}, σ_{RR}, σ_{TT}, τ_{LR}, τ_{LT}, et τ_{RT}, formant le vecteur de contrainte σ,
- E_L, E_R, et E_T, modules d'élasticité suivant les directions L, R et T, G_{LR}, G_{LT}, et G_{RT}, modules de cisaillement, et, ν_{RL}, ν_{TL}, ν_{TR}, ν_{LR}, ν_{LT}, et ν_{RT}, coefficients de Poisson, formant la matrice de raideur D.

Propriétés mécaniques

Il est important de rappeler que les caractéristiques mécaniques du bois dépendent fortement de l'essence de l'échantillon considéré, ainsi que des facteurs environnementaux. Le Tableau I-2 donne des valeurs indicatives des caractéristiques des constantes de l'ingénieur pour les bois d'épicéa et de Douglas pour une teneur en eau de 12%.

Tableau I-2 - Caractéristiques élastiques de l'épicéa et du pin de Douglas (Guitard, 1987)

Constantes	E_L	E_R	E_T	G_{LR}	G_{RT}	G_{LT}	ν_{RL}	ν_{RT}	ν_{LT}
Unités	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa			
Épicéa	15500 - 16700	700 - 900	400 - 650	620 - 720	29 - 39	500 - 850	0,018 - 0,030	0,24 - 0,33	0,13 - 0,21
Douglas	12314 - 16800	846 - 1010	800 - 840	711 - 900	90 - 114	854 - 900	0,019 - 0,032	0,34 - 0,58	0,45 - 0,81

I.A.3.b. Comportement en traction d'un copeau de bois

L'analyse du comportement mécanique d'une éprouvette de faible épaisseur (de l'ordre de 100 à 250 µm) a fait l'objet de plusieurs études expérimentales par le passé. La Figure I-13 montre l'allure de la courbe force-déplacement obtenue lors d'un essai en traction longitudinale en force contrôlée d'un copeau de bois d'épicéa de dimensions 28 x 2,74 x 0,19 mm^3 par Navi *et al.* (1995). La courbe est divisée en trois segments. Le premier segment A_1A_2, linéaire, représente un comportement élastique qui permet de déterminer le module d'Young effectif de l'éprouvette. Le second segment A_2A_3 a une pente plus faible qui peut être signe d'une dégradation de la microstructure du bois. Au-delà du point A_3, l'augmentation de la force appliquée provoque un accroissement considérable de la pente de la courbe jusqu'à rupture de l'éprouvette. Dans ce troisième segment, l'angle des micro-fibrilles de la paroi cellulaire du bois est réduit, augmentant la raideur de l'échantillon.

Les modules d'Young longitudinaux obtenus étaient compris entre 1,2 et 1,9 GPa pour le bois de printemps et entre 3,3 et 4,4 GPa pour le bois d'été. Ces valeurs sont nettement inférieures à celle obtenue pour une éprouvette normalisée (dimensions 160 x 20 x 4 mm^2) qui est de l'ordre 12 GPa pour le bois d'épicéa. Cette diminution peut être expliquée par la structure de l'échantillon. Le copeau de faible épaisseur possède un nombre restreint de trachéides, ce qui le rend plus fragile.

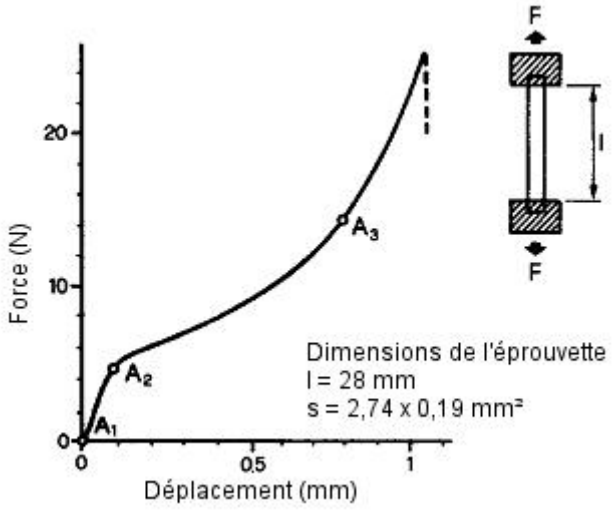

Figure I-13 – Courbe force-déplacement d'un copeau de bois en traction, d'après Navi *et al.* (1995)

I.A.3.c. Échelle ultra-structurelle (fibre unitaire)

Application de la loi de Hooke

Au sein de la paroi cellulaire, l'arrangement structurel des constituants du bois peut être considéré, d'un point de vue mécanique, comme un composite où les micro-fibrilles de cellulose jouent le rôle de renforts dans une matrice composée de la lignine et des hémicelluloses (Salmén, 2004). Le comportement mécanique d'une trachéide de bois est ainsi fortement lié à celui des micro-fibrilles de cellulose, et particulièrement dans le sens longitudinal de la fibre. De plus, la couche S2, de par son épaisseur, contribue de façon majoritaire aux propriétés mécaniques de la fibre unitaire, l'apport des couches P, S1 et S3 étant négligeable. Par conséquent, les micro-fibrilles de cellulose de la paroi cellulaire peuvent être considérées comme unidirectionnelles, orientées selon l'angle des micro-fibrilles de la couche S2 (El-Hosseiny et Page, 1975). Plus cet angle approche de 0°, soit de l'axe de traction, plus la résistance à la traction et le module d'élasticité des trachéides augmente dans le sens longitudinal.

L'agencement des micro-fibrilles à l'intérieur de la couche S2 possède une symétrie orthotrope définie par trois directions principales (Figure I-14) : la direction des micro-fibrilles (2), la direction tangentielle (1) et la direction radiale (3). De même qu'au paragraphe I.A.3.a, la loi de Hooke généralisée pour un matériau orthotrope peut donc être appliquée dans la base orthonormée$(\vec{3}, \vec{2}, \vec{1})$. On retrouve ainsi l'équation I-14.

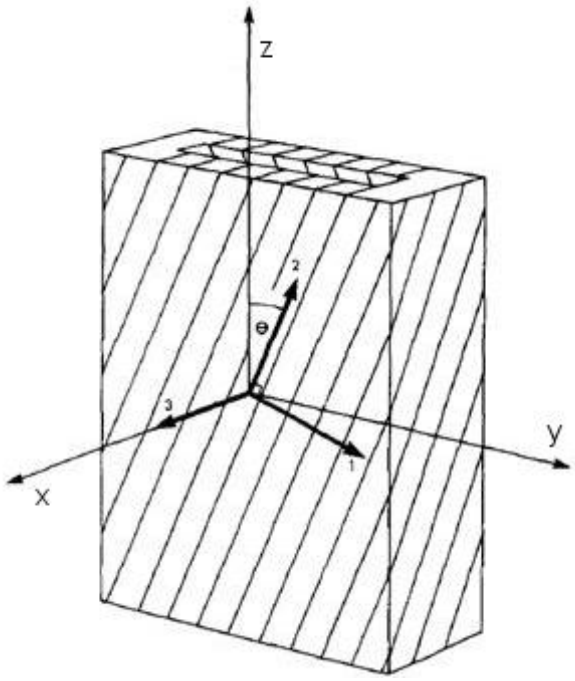

Figure I-14 - Schématisation des trois directions principales dans la couche S2 de la paroi cellulaire

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des différents constituants du bois ont fait l'objet de diverses études par le passé (Cousins, 1976 ; Cousins, 1978 ; Tashiro et Kobayashi, 1991). Le Tableau I-3 donne un ordre de grandeur des propriétés mécaniques de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine pour une teneur en eau de 12%. Pour les modules d'élasticité, E_x est mesuré dans la direction longitudinale de la fibre et E_y dans la direction transversale.

Tableau I-3 - Propriétés mécaniques des constituants du bois, à 12% de teneur en eau et 20°C

	Cellulose	Lignine	Hémicelluloses
E_x (GPa)	120 – 170	3 - 7	8
E_y (GPa)	17 - 27	-	-
G (GPa)	4 - 5	1 – 2	1 - 2
ν	0,1	0,3	0,2
Références	Tashiro et Kobayashi, 1991	Cousins, 1976	Cousins, 1978
	Salmén, 2004		

A partir de ces données, Salmén (2004) a modélisé le comportement mécanique de la paroi cellulaire du bois et mis en évidence l'influence de l'angle des micro-fibrilles de la couche S2. Le module d'élasticité longitudinal de la paroi cellulaire variait de 60 GPa à 5 GPa lorsque l'angle des micro-fibrilles de la paroi S2 varie de 0° à 50°. Dans le sens transversal, le module d'élasticité variait de 5 GPa à 9 GPa.

I.B. Les composites bois-polymère

I.B.1. Les procédés de mise en œuvre

Il existe différents procédés de mise en œuvre des plastiques plus ou moins adaptés selon les propriétés d'origine du polymère et celles recherchées. L'extrusion et l'injection pour les thermoplastiques et le moulage par compression pour les thermodurcissables sont parmi les plus utilisés. Ces trois procédés peuvent être appliqués aux composites à renforts végétaux à condition que la température de mise en œuvre reste convenable, c'est-à-dire assez basse pour éviter toute dégradation des fibres. Pour le bois cette dégradation débute entre 200°C et 260°C, selon les essences considérées (Jeske *et al.*, 2012 ; Poletto *et al.*, 2012), permettant l'utilisation de nombreuses matrices thermoplastiques et thermodurcissables.

I.B.1.a. Extrusion

Machine et procédé d'extrusion

L'extrusion est actuellement le procédé le plus utilisé pour la mise en œuvre des polymères thermoplastiques, mais aussi des composites à matrice thermoplastique et renforts courts (de l'ordre de quelques millimètres de longueur).

Fonctionnant en continu, ce procédé permet la fabrication des produits intermédiaires, compounds ou granulés, ainsi que la mise en forme des produits finis par moulage (Kausch *et al.*, 2001).

La Figure I-15 présente la composition d'une machine d'extrusion classique, à savoir :

- un système vis-fourreau assurant le transport, le malaxage, et la mise sous pression de la matière pour permettre la mise en forme en sortie de chaîne,
- un (ou des) collier(s) chauffant(s) permettant un réglage en température, parfois variable, sur les différentes portions de la vis afin de permettre la fusion du polymère et maîtriser sa viscosité,
- un système moteur électrique – réducteur assurant la rotation et le contrôle de la vitesse de la vis,
- une trémie d'alimentation,
- une filière ou un moule en sortie selon la mise en forme souhaitée.

On distingue deux types de machines d'extrusion : monovis et bivis.

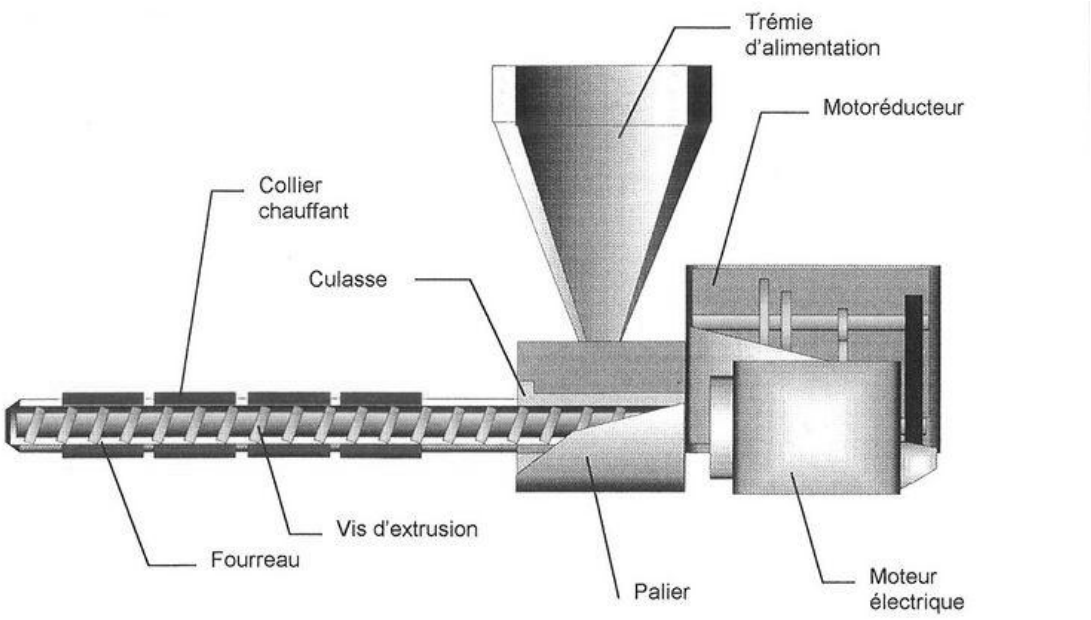

Figure I-15 – Schéma d'une machine d'extrusion de type monovis

L'extrusion est généralement utilisée pour la mise en œuvre des polymères suivants : le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS), le polytéréphtalate d'éthylène (PET) et le polyamide (PA). Elle reste envisageable pour les autres thermoplastiques.

Les paramètres d'extrusion

La mise en œuvre par extrusion nécessite le réglage de trois principaux paramètres : le choix de la vis, la (ou les) température(s) du fourreau, et la vitesse de rotation.

La vis est l'organe essentiel de l'extrudeuse. Une vis d'extrusion comprend trois zones : la zone d'alimentation, la zone de compression (ou de fusion) de la matière, et la zone de pompage (Figure I-16).

La vis est définie par les paramètres suivants (Nigen, 2006) :

- le diamètre D_c du corps de la vis qui peut varier le long de la vis,
- le diamètre extérieur D_e de la vis qui reste constant,
- la longueur L de la vis qui s'exprime en nombre de diamètres (rapport L/D_c ou L/D_e)
- le pas p de l'hélice du filet qui peut varier le long de la vis,
- l'épaisseur e du filet.

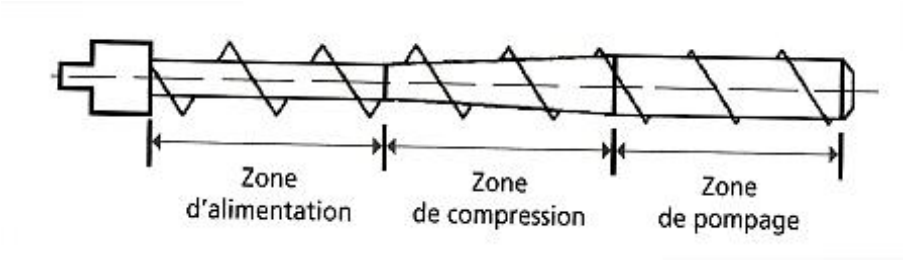

Figure I-16 – Géométrie d'une vis d'extrusion, selon Nigen (2006)

Le diamètre D indiqué pour une vis est toujours le diamètre extérieur en raison de sa constance. Il varie généralement entre 25 et 150 mm. Le rapport L:D de la vis est un indicateur de la capacité de la vis au mélange et à l'extrusion de matériaux difficiles à fondre. Plus ce rapport est élevé, meilleure sera l'aptitude de la vis au mélange et à la fusion des matériaux. Généralement, ce rapport varie de 15:1 à 35:1 en extrusion de thermoplastiques. Les vis sont également caractérisées par leur taux de compression qui est le rapport entre la profondeur du chenal ($H = D_e \,/\, D_c$) dans la zone d'alimentation et celle de la zone de pompage. Il varie entre 1,1:1 et 5:1 mais est généralement de l'ordre de 2:1.

Afin de régler la température et la vitesse d'extrusion, il est nécessaire de connaître le comportement thermique de la matière à transformer. En effet, le couplage des paramètres de température du fourreau et de la vitesse de rotation de la vis détermine le débit du produit à obtenir. En pratique, la vis tourne à une vitesse comprise entre 40 et 400 tr/min. Le réglage de la température dans le fourreau est contraint par la température de fusion du thermoplastique à transformer.

Particularités des extrudeuses bivis

Les extrudeuses bivis sont classées suivant les critères suivants (Figure I-17) :

- axes des vis : parallèles ou coniques,
- sens de rotation des vis : corotatif (même sens) ou contrarotatif (sens inverse),
- position des vis : interpénétrées (le filet d'une vis pénètre à l'intérieur du chenal de l'autre) ou tangentes,
- les profils des vis : conjugués (les filets des deux vis sont en contact constant) ou non-conjugués.

Ces différents critères sont combinés pour donner la géométrie finale du système bivis.

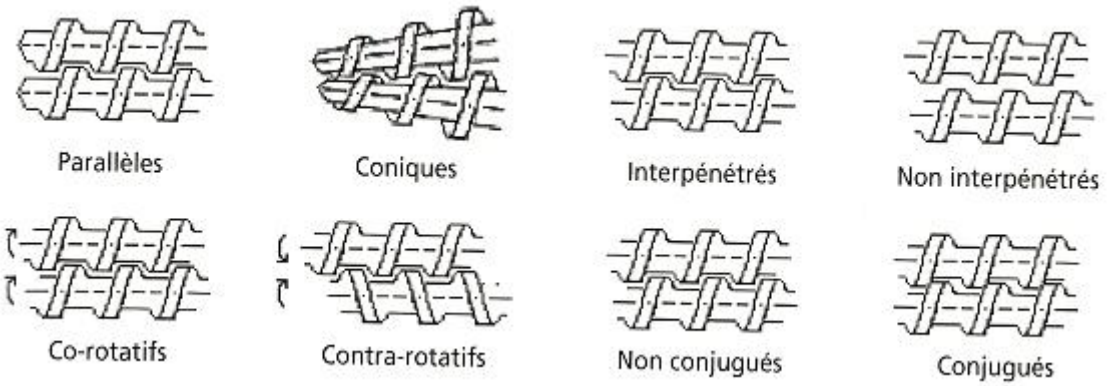

Figure I-17 – Différents systèmes bivis, selon Nigen (2006)

Application aux composites bois-polymère

Plusieurs études ont été menées ces dernières années sur l'adaptation des procédés d'extrusion monovis et bivis à la mise en œuvre de composites à matrice thermoplastique et renforts bois. Ces études ont mis en évidence l'intérêt des renforts bois sous deux formes : fibres et farine. Nygard *et al.* (2008) ont mis en œuvre des composites à matrice polypropylène (PP) et renforts fibres de bois ou farine de bois au moyen d'une extrudeuse bivis à vis corotatives, ayant une longueur de 840 mm et un rapport L:D de 33:1.

Lors de cette étude, les fibres de bois ont permis l'obtention de meilleures propriétés mécaniques des composites que la farine de bois. Les composites renforcés par des fibres de bois avaient un module d'élasticité jusqu'à 6% plus élevé et une contrainte à rupture jusqu'à 30% supérieure à ceux renforcés par de la farine de bois. Bouafif (2009) a mis en œuvre des composites à matrice polyéthylène à haute densité (HDPE) et renforts farine de bois par extrusion. La mise en œuvre fut réalisée en deux étapes : le compoundage au moyen d'une extrudeuse bivis à vis corotatives, et la mise en forme par extrusion monovis. La dispersion et la taille des particules de bois furent analysées par imagerie optique au moyen d'un appareil OpTest FQA (Fiber Quality Analyser). Une forte diminution de la taille des particules de bois a été observée pendant le processus de compoundage. L'extrusion monovis a également provoqué une réduction de la longueur des particules mais de manière moins importante.

L'influence d'autres paramètres, tels que la taille des renforts, la forme des vis ou encore la présence d'un agent d'aide à la transformation, fut également étudiée. Migneault *et al.* (2009) ont utilisé une extrudeuse bivis à vis coniques contrarotatives ayant un rapport L:D de 22:1 pour le compoundage de composites à matrice HDPE et renforts fibres de bois. Les compounds obtenus furent ensuite mis en forme par extrusion bivis, à vis coniques contrarotatives ayant un rapport L:D de 23:1. Une amélioration des propriétés mécaniques des composites fut constatée avec l'augmentation du ratio longueur / diamètre (L/D) des fibres de bois, en raison d'un meilleur transfert de charge à l'interface. Toutefois, l'utilisation de fibres longues augmente également le risque de création d'inclusions et vides à l'intérieur du composite lors de la mise en œuvre, résultant en une augmentation de l'absorption d'eau dans le composite, après immersion. Hietala *et al.* (2011) ont proposé l'utilisation d'une extrudeuse bivis à vis corotatives pour le compoundage de composites à matrice PP et renforts copeaux de bois (feuillus et résineux). Le profil de vis utilisé était complexe, de même que le réglage de la température qui différait sur les sept zones de la machine. L'alimentation en PP se faisait en amont de l'alimentation en copeaux de bois de façon à permettre la fusion du polymère avant mélange. Ce type de machine complexe et l'utilisation d'un profil de vis adapté a permis d'intégrer l'étape de défibrillation des copeaux au procédé d'extrusion. La machine d'extrusion peut ainsi être directement alimentée en copeaux de bois, alors que les chaines classiques demandent une transformation préalable des copeaux en farine ou en fibres. Bouza *et al.* (2011) ont étudié le compoundage de polypropylène isotactique (iPP) et farine de bois (pin rouge) par extrusion bivis. L'alimentation en farine de bois a été déplacée en fin de chaine afin de limiter le temps de malaxage et de chauffe qui peut causer une dégradation du bois. L'emploi d'un agent d'aide à la transformation a également permis de faciliter la mise en œuvre et d'améliorer les propriétés des composites obtenus après mise en forme.

I.B.1.b. Moulage par compression à chaud

Appareillage et procédé

Le moulage par compression fut à l'origine développé pour la mise en œuvre des polymères thermodurcissables. Son principe repose sur l'introduction dans un moule d'une matière thermodurcissable sous forme de poudre ou de liquide visqueux. La matière est mise en forme sous le double effet de la pression et de la température (Reyne, 1998). L'intervalle entre les deux parties du moule génère une perte de matière par bavure. Ce procédé nécessite l'emploi de presses hydrauliques de capacité allant de 10 à 400 tonnes, sous pression variant de 150 à 300 bars et à une température de 80 à 250°C pour les matières courantes.

Dans le cadre de la mise en œuvre de composites, la compression est souvent précédée d'une phase de mélange des renforts avec la résine polymère. Cette phase peut être réalisée par mélange classique sous forme solide-liquide (fibres courtes), ou par pré-imprégnation des fibres dans la résine (pour les tissés et fibres longues). Cette technique peut également être utilisée pour la mise en forme de composites à matrices thermoplastiques. Le procédé de moulage est alors précédé d'une étape de compoundage assurant un mélange préalable homogène de la matrice avec le renfort.

Applications aux composites bois-polymère

Le moulage par compression a été utilisé pour la mise en forme de composites à matrice thermoplastique et renforts farine (Bouafif, 2009 ; Hietala *et al.*, 2011) ou fibres de bois (Cui *et al.*, 2008). Pour ces trois études, un compoundage préalable des renforts avec la matrice a été réalisé par extrusion bivis (paragraphe I.B.1.a). L'étape de compoundage préalable est indispensable au moulage par compression d'un thermoplastique renforcé de fibres courtes. Elle permet le mélange des renforts avec la matrice et assure une dispersion homogène.

I.B.1.c. Injection

Machine et procédé d'injection

L'injection est un autre procédé couramment utilisé pour la mise en œuvre des plastiques et composites à renforts courts. Principalement employé pour les thermoplastiques, il nécessite souvent une étape préalable de compoundage afin d'assurer un mélange homogène des renforts avec la matrice. Les machines à injection comportent trois parties (Kausch *et al.*, 2001) : l'unité d'injection, l'unité porte-moule et de fermeture, et le moule. Le procédé de moulage par injection est décrit sur la Figure I-18.

La trémie d'alimentation (2) permet un apport constant en matière (3). La rotation de la vis (1) entraine la matière vers l'aval de l'appareil (moule) pendant que les colliers chauffants (4) assurent sa fusion. La matière est bloquée par le dispositif de fermeture à l'entrée du moule (5). La vis recule alors sous l'effet de la pression engendrée par l'accumulation de la matière. Quand la quantité de matière présente devant la vis est suffisante pour remplir le moule, la rotation est arrêtée et le dispositif de fermeture est ouvert. La vis joue alors le rôle d'un piston en translation et expulse la matière dans le moule.

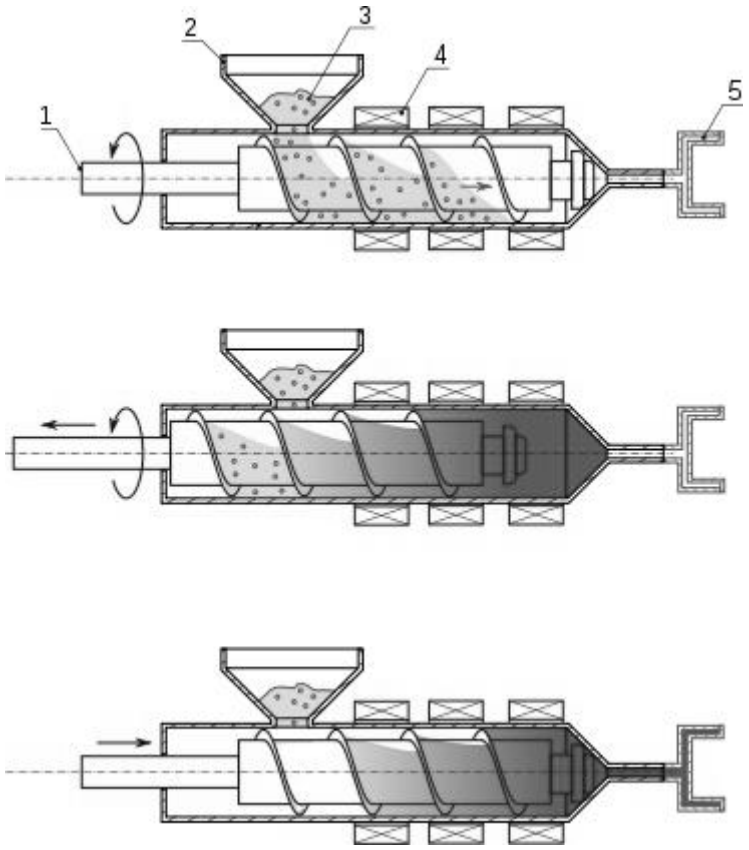

Figure I-18 – Principe du moulage par injection

Application aux composites bois-polymère

Le moulage par injection de composites à renforts fibres ou farine de bois et matrice thermoplastique a fait l'objet de nombreuses études. Pour chacune, le moulage a nécessité une étape préalable de compoundage assurant le mélange des renforts avec la matrice. Bledzki *et al.* (2006) ont utilisé un mixeur à grande vitesse pour fabriquer des granulés de PP renforcé de fibres de bois (résineux ou feuillus). Bouafif (2009), Bouza *et al.* (2011) ou encore Singh et Mohanty (2007) ont réalisé le compoundage par extrusion bivis (paragraphe I.B.1.a). Les matrices utilisées en injection sont diverses, allant du PP classique, au poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV), polymère biodégradable, en passant par le HDPE.

L'étape de compoundage reste indispensable dans tous les cas pour réaliser le mélange uniforme des renforts et de la matrice, la vis des machines d'injection étant trop courte pour assurer l'homogénéisation du composite.

I.B.1.d. Comparaison des différentes techniques de mise en œuvre.

Migneault *et al.* (2009) ont mis en forme des composites à matrice HDPE et renforts fibres de bois de différents calibres par des procédés d'extrusion et d'injection. Les composites obtenus par injection présentaient de meilleures caractéristiques mécaniques en traction et en flexion que ceux obtenus par extrusion. Ce phénomène s'explique, entre autres, par une orientation des fibres de bois dans le sens longitudinal lors du procédé d'injection. Bouafif (2009) a réalisé une étude comparative des trois procédés de moulage : injection, extrusion et compression, pour des composites farine de bois-HDPE, après compoundage par extrusion bivis. La mise en forme par compression a montré de meilleurs résultats quant aux propriétés mécaniques des composites, en raison d'une meilleure préservation des renforts au cours de la mise en œuvre. En effet, lors de la mise en œuvre par injection ou extrusion, la rotation de la (ou des) vis a tendance à détériorer les fibres.

Le procédé d'extrusion reste à ce jour le plus employé, étant souvent nécessaire comme étape préalable à un moulage par compression ou injection. Le choix de la machine d'extrusion, et notamment des vis, est primordial pour une bonne mise en œuvre. L'appareillage doit être adapté au polymère utilisé de façon à garantir de bonnes propriétés après mise en œuvre. Une adaptation de la chaine de production à l'utilisation de particules végétales, comme le déplacement de l'alimentation en renforts en fin de chaine, permet également l'amélioration des propriétés mécaniques du composite. Toutefois, les procédés de moulage par injection et compression sont souvent préférables pour l'étape de mise en forme des composites bois-polymère. Ils permettent une meilleure orientation des renforts dans le composite et préservent les fibres de bois qui peuvent être fortement détériorées par le passage dans une chaine d'extrusion.

I.B.2. Étude du comportement mécanique

I.B.2.a. Modélisation

Les modèles présentés dans ce chapitre supposent une adhésion parfaite entre la fibre et la matrice, et l'absence de porosité dans le composite. La modélisation est également limitée au domaine de l'élasticité linéaire, nécessitant que la loi de Hooke soit vérifiée.

Composites à fibres continues

Dans un composite unidirectionnel à fibres continues, le module d'élasticité en traction longitudinale du composite peut être déterminé en fonction du module et du taux volumique des fibres et de la matrice.

L'hypothèse de continuité de la déformation axiale entre les fibres et la matrice (approximation de Voigt) conduit à la loi des mélanges :

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad \textbf{I-15}$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad \textbf{I-16}$$

Avec :

- σ_c, σ_f, et σ_m les contraintes dans le composite, les fibres et la matrice respectivement,
- E_c, E_f, et E_m les modules d'élasticité longitudinaux du composite, des fibres et de la matrice respectivement,
- V_f et V_m les taux de fibres et de matrice respectivement.

Composites à fibres courtes

Les composites à renforts courts (de l'ordre de quelques millimètres de longueur) peuvent être classés en quatre catégories, selon l'orientation de leurs fibres : tridimensionnelle, bidimensionnelle aléatoire, bidimensionnelle avec un faible alignement et unidimensionnelle (Figure I-19). Si l'orientation tridimensionnelle est la plus courante, la modélisation de son comportement est particulièrement complexe. Les composites renforcés de fibres courtes alignées (cas (d)), moins répandus dans la pratique, sont plus accessibles à l'analyse.

Cox (1952) a proposé une adaptation de la loi des mélanges aux composites à renforts discontinus en faisant intervenir un paramètre η, prenant en compte la fibre. Dans le domaine d'élasticité, les équations I-15 et I-16 deviennent alors :

$$\sigma_c = \eta \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad \textbf{I-17}$$

$$E_c = \eta E_f V_f + E_m V_m \quad \textbf{I-18}$$

La valeur du paramètre η varie en fonction de la disposition des fibres dans la matrice. Par exemple, pour des fibres distribuées aléatoirement dans le plan, $\eta = 1/3$.

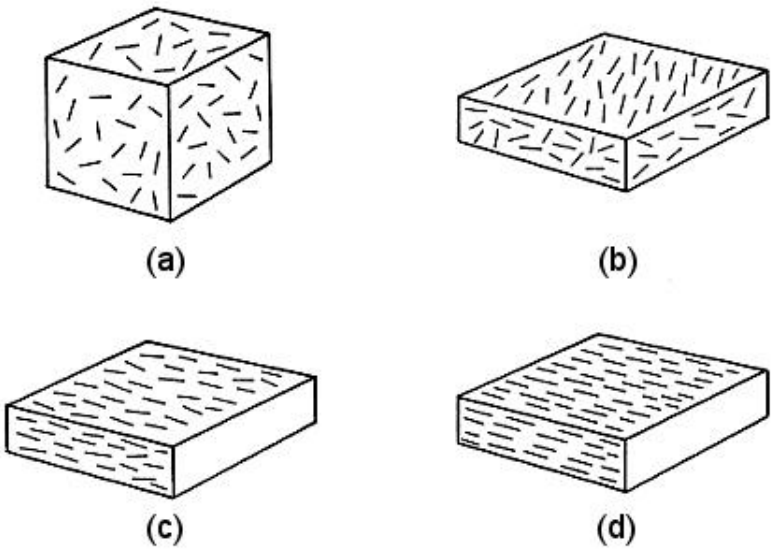

Figure I-19 – Types de composites à fibres courtes : (a) orientation 3D, (b) orientation 2D aléatoire, (c) orientation 2D avec un faible alignement, (d) orientation 1D (Manson *et al.*, 2004)

D'autres modèles, ont été établis par la suite suivant le même principe, en faisant intervenir la longueur de la fibre (Kelly et Tyson, 1965) ou un facteur de forme (Bigg, 1985). La plupart des modèles sont limités à l'étude des composites à renforts discontinus avec orientation unidirectionnelle. Les modèles sont souvent basés sur la définition d'un élément de volume représentatif. En cela, la forme complexe des particules ou fibres de bois pose une difficulté supplémentaire. Les études réalisées sur les composites bois-polymère sont souvent limitées à l'aspect expérimental.

I.B.2.b. Propriétés mécaniques

La farine et les fibres de bois sont actuellement employées comme renforts des matrices polymères de type thermoplastique, de faible coût et destinées à la grande diffusion. Les plus courantes sont : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), ou encore le polychlorure de vinyle (PVC). Ces composites sont notamment utilisés pour la fabrication de lames de plancher pour l'utilisation en extérieur, ou encore l'habillage de bâtiments. Le Tableau I-4 rassemble les propriétés mécaniques de composites à renforts bois (fibres ou farine) et matrices PP ou HDPE, tirées de la littérature.

Tableau I-4 - Propriétés mécaniques de composites bois-polymère en traction et flexion en fonction du polymère utilisé

		Module d'élasticité en traction (GPa)	Contrainte à rupture en traction (MPa)	Module d'élasticité en flexion (GPa)
HDPE	Seul	0,9	19	0,9
	Renforcé par du bois	1,8	28	2,3
PP	Seul	1,4	34	-
	Renforcé par du bois	4,2	31	-

Les caractéristiques du composite à matrice HDPE sont celles obtenues par Bouafif (2009) avec de la farine de bois non-traitée, un taux de fibre de 45% massique et l'ajout de 2% d'agent couplant. Celles présentées pour la matrice PP sont tirées de la publication de Nygard *et al.* (2008) avec un taux de fibre de 50% massique. Dans les deux cas, l'ajout de bois permet l'augmentation du module d'élasticité en traction. Pour le composite bois-PP, une diminution de la contrainte à rupture en traction est constatée après l'ajout de renforts, signe d'un mauvais transfert de charge à l'interface renforts-matrice. Cet effet n'est pas retrouvé dans le composite bois-HDPE en raison de l'agent couplant utilisé lors de la mise en œuvre. Cet agent renforce l'interface fibres-matrice et permet l'obtention de meilleures propriétés mécaniques.

Il est difficile de trouver dans la littérature des valeurs de propriétés mécaniques de composites bois-polymère pour lesquels les renforts n'ont subit aucun traitement. L'ajout d'agent couplant et le traitement des renforts bois par divers procédés sont couramment utilisés lors de la mise en œuvre des composites bois-polymère. Ils ont pour vocation de diminuer les problèmes d'interface existants entre le bois et la matrice polymère, qui sont détaillés au paragraphe suivant.

I.B.3. Les problèmes d'adhésion renforts-matrice

Les propriétés mécaniques d'un composite reposent, en plus des caractéristiques de base des matériaux qui le constituent, sur la qualité de la dispersion des renforts et sur celle de leur adhésion avec la matrice.

I.B.3.a. Mécanismes d'adhésion renforts-matrice

Les mécanismes d'adhésion fibres-matrice dans les composites ont fait l'objet de nombreuses études. Trois modèles d'adhésion ont été développés (Bathias *et al.*, 2009) :

- modèle chimique, basé sur la formation de liaisons covalentes entre les fibres et la matrice,
- modèle physique, basé sur l'absorption thermodynamique, une bonne adhésion repose sur une bonne mouillabilité liquide-solide (matrice-fibre) au moment de la mise en œuvre,
- modèle mécanique, basé sur un ancrage mécanique de la matrice dans les pores ou aspérités du renfort, l'adhésion du composite est directement proportionnelle à la rugosité du renfort.

I.B.3.b. L'adhésion bois-polymère

Selon Bledzki *et al.* (1996), les polymères comportant une fonction méthylol (-CH_2OH), comme les résines phénol-formaldéhyde, sont les seuls à pouvoir former une liaison covalente avec les fibres végétales, et le bois en particulier. Les groupements méthylol sont réputés pour réagir avec les groupements hydroxyles de la cellulose pour former des liaisons ester. Pour l'ensemble des autres polymères, la liaison repose sur une bonne mouillabilité de la matrice avec les fibres (liaison physique) ou un ancrage mécanique. Dans le cas d'une liaison physique, l'adhésion ne peut être garantie que par une bonne mouillabilité des renforts par la matrice. Cette mouillabilité dépend de la viscosité du polymère et de la tension de surface des deux matériaux. Un traitement des renforts ou de la matrice est souvent nécessaire pour améliorer les propriétés d'interface des composites.

Outre le manque d'adhésion entre les renforts et la matrice, les composites bois-polymère connaissent également un problème de dispersion des renforts. Kazayawoko *et al.* (1999) évoquaient ainsi deux causes principales aux faibles propriétés mécaniques des composites bois-polypropylène : la faible compatibilité entre les fibres de bois, hydrophiles et fortement polarisées, et la matrice polypropylène, hydrophobe et non-polarisée ; et la forte interaction inter-fibres, résultant de la création de liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles présents à la surface des micro-fibrilles de bois sont responsables de ces deux phénomènes. En effet, ils assurent d'une part la liaison des molécules d'eau adsorbée sur les fibrilles de cellulose et les hémicelluloses du bois (paragraphe I.A.2.a). Ils rendent d'autre part possible la liaison des fibrilles de cellulose entre elles ou avec les hémicelluloses (paragraphe I.A.1.b) causant ainsi une agglomération des particules de bois entre elles, et, par conséquent, une mauvaise dispersion des renforts dans la matrice polymère.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des composites à matrice polymère et renforts bois, il est nécessaire d'améliorer l'interface renforts-matrice et la dispersion des renforts. La modification de l'état de surface des fibres de bois ou l'utilisation d'agents couplants entre les fibres et le polymère sont des voies d'amélioration des propriétés des composites bois-polymère. Le paragraphe suivant présente une synthèse des traitements développés dans ce but.

I.C. Les traitements actuels du bois

Ces dernières années, divers traitements ont été développés et appliqués au bois dans le but de diminuer son caractère hydrophile et d'augmenter son adhésion avec d'autres matériaux. Certaines études ont concerné le bois massif dans son utilisation en extérieur, d'autres le domaine des matériaux composites, qu'il s'agisse d'un couplage bois-polymère ou bois-béton.

I.C.1. Les traitements chimiques

La chimie moléculaire permet, par le greffage de chaines fortement hydrophobes, de modifier la surface d'un matériau afin de diminuer son énergie de surface. On peut distinguer trois composés chimiques utilisés pour ce type de traitements : les composés carbonés, siliconés et fluorés. Seuls les deux premiers sont actuellement employés pour le traitement des fibres de bois. Pour chacun, si les méthodes et procédures diffèrent, le principe de base demeure le même : remplacer les groupements hydroxyles des fibres de bois par des groupements moins hydrophiles et plus favorables à une liaison avec un polymère.

I.C.1.a. L'estérification

Le greffage de chaines carbonées est souvent réalisé par estérification, basée sur la réaction possible entre les groupements hydroxyles des fibres de bois et un anhydride acétique, maléique, phtalique ou autres.

Anhydride acétique

L'estérification par l'anhydride acétique, autrement appelée acétylation, est la plus courante. Elle repose sur une réaction entre un groupe acétyle et un groupe hydroxyle (Figure I-20). Les groupes acétyles (-$COCH_3$), hydrophobes, viennent alors remplacer les groupes hydroxyles (–OH), hydrophiles, sur les hémicelluloses et la cellulose des fibres de bois, diminuant ainsi leur énergie de surface (Garcia *et al.*, 2005). De l'acide acétique est également produit lors de la réaction et doit être extrait du bois traité.

De plus, le bois doit être séché avant le traitement, et ramené à une humidité de l'ordre de 1% à 3%. En effet, l'anhydride acétique est obtenu à partir de l'acide acétique par extraction d'une molécule d'eau. Les groupes hydroxyles de l'eau adsorbée par le bois étant très réactifs, l'application du traitement à du bois humide engendrerait une réaction annexe non souhaitée entre l'eau adsorbée et l'anhydride acétique. L'anhydride réagirait avec les groupes –OH de l'eau liée et non plus avec ceux du bois, diminuant ainsi l'effet du traitement.

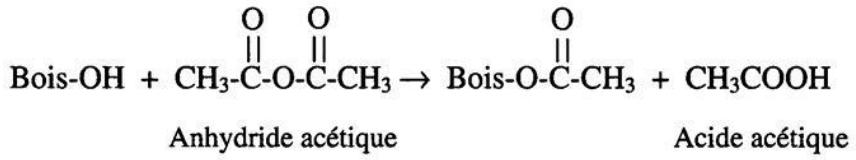

Figure I-20 - Estérification des fibres de cellulose par l'anhydride acétique (Garcia, 2005)

Tserki *et al.* (2005) ont observé une diminution de la teneur en eau des fibres de bois après estérification par l'anhydride acétique. La teneur en eau d'équilibre (EMC) du bois diminuait de 6,6% à 5,8% pour une humidité relative de 60% et de 12,8% à 9,9% pour une humidité relative de 90%. Le traitement par l'anhydride propionique permettait également une réduction de l'EMC mais de moindre importance. L'acétylation du bois diminue également sa polarité, rendant les fibres plus compatibles avec les polymères apolaires. Godara *et al.* (2009) ont mis en évidence une augmentation des propriétés mécaniques de composites à matrice polypropylène (PP) et renforts fibres de bois de conifère, mis en œuvre par extrusion bivis, après acétylation des fibres. Il fut observé une augmentation de la contrainte à rupture de 90% et du module d'élasticité de 60%.

Anhydride maléique

L'anhydride maléique est aussi couramment utilisé pour l'estérification du bois. La réaction est similaire à celle obtenue avec l'anhydride acétique, toutefois elle ne crée pas de produit secondaire. La totalité des groupes carbonyles de l'anhydride sont greffés sur le bois. L'étape de récupération de sous-produits n'étant plus nécessaire, l'estérification avec l'anhydride maléique présente un avantage économique et environnemental sur l'acétylation. Clemons *et al.* (1992) ont montré une diminution de l'EMC de fibres de peuplier après estérification par l'anhydride maléique, ainsi qu'une amélioration de la résistance à l'eau de panneaux composites bois-PP après traitement des renforts.

Polypropylène et polyéthylène maléaté

Des cires à base de polypropylène modifié avec l'anhydride maléique (MAPP) sont également utilisées dans le traitement des panneaux de particules à base de bois. Le polypropylène maléaté présent dans ces cires occupe la fonction d'anhydride et réagit avec les fibres de bois selon un mécanisme d'estérification (Figure I-21).

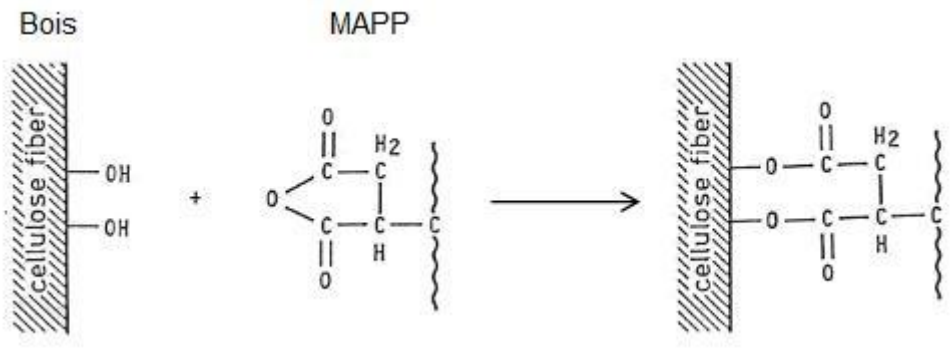

Figure I-21 - Estérification des fibres de cellulose par une cire à base de MAPP (Garcia, 2005)

Le MAPP peut aussi être incorporé directement dans le mélange renforts-matrice lors de la mise en œuvre de composites bois-PP. Il joue le rôle d'un agent couplant, capable de former des liaisons chimiques à la fois avec les particules de bois et la matrice (Dányádi *et al.*, 2007 ; Dányádi *et al.*, 2010). Le même procédé peut être repris avec le polyéthylène maléaté (MAPE) pour améliorer les propriétés des composites à renforts bois et matrice polyéthylène (PE) ou polyéthylène à haute densité (HDPE) (Lu *et al.*, 2005). Dans les deux cas une amélioration des propriétés des composites obtenus (bois-PP ou bois-HDPE) est observée (Tableau I-5), en raison d'une meilleure qualité de l'interface fibre-matrice.

Tableau I-5 - Propriétés mécaniques en traction de composites bois-polymère avec et sans agent couplant (Dányádi *et al.*, 2010 ; Lu *et al.*, 2005)

Composites	Taux massiques (%)	Contrainte à rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)
Bois-PP	20 / 80	18	2
Bois-PP-MAPP	20 / 75 / 5	21	2,1
Bois-HDPE	50 / 50	10	3,5
Bois-HDPE-MAPE	50 / 47 / 3	25	4

Ichazo *et al.* (2001) ont également mis en évidence une amélioration des propriétés mécaniques en traction en utilisant du MAPP comme agent de liaison pour la mise en œuvre de composites farine de bois-PP, avec un taux massique de MAPP de 3,45%. L'impact sur la contrainte à rupture était particulièrement visible, avec une augmentation de 37 à 43 MPa après ajout de MAPP. Le module d'élasticité des composites étaient légèrement augmenté, passant de 3 à 3,2 GPa.

I.C.1.b. Autres agents de liaisons

Produits à base de silane

L'effet des produits à base de silane sur les fibres de bois fut largement étudié ces dernières années (Harper et Wolcott, 2004 ; Jamayol *et al.*, 2001 ; Nachtigall *et al.*, 2007) en raison de son efficacité dans le traitement des fibres de verre. Le greffage de silane sur les fibres de bois fut, entre autre, développée par Pickering et al (2003) qui ont utilisé du silanol pour modifier des fibres de pin de Monterey. Lors de la réaction, un groupe silanol vient se substituer à un groupement hydroxyle de la fibre de bois produisant également une molécule d'eau (Figure I-22). Un séchage du bois est nécessaire après réaction pour éliminer l'eau créée. Le traitement a peu d'effet sur le comportement hygroscopique du bois, mais il permet d'améliorer les propriétés mécaniques des composites bois-polymère. En effet, lors de la mise en œuvre du composite, le groupe silanol greffé sur le bois peut former une liaison covalente avec le polymère, améliorant l'interface fibres-matrice.

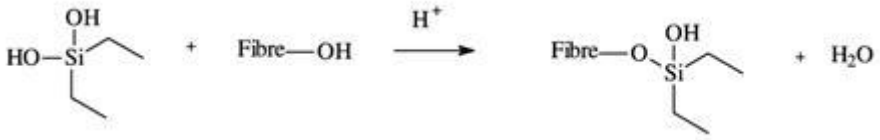

Figure I-22 - Traitements des fibres de cellulose par réaction avec le silanol (Pickering *et al.*, 2003)

Le greffage de silane à la surface de fibres de bois de résineux fut également étudié par Ichazo *et al.* (2001) pour le renfort d'une matrice polypropylène. Une légère augmentation du module d'élasticité (5%) fut constatée, ainsi qu'une diminution de la reprise en eau du composite lors d'une immersion dans l'eau. Toutefois, aucune amélioration n'était constatée sur la contrainte à rupture du composite.

Le traitement par solution alcaline

Le traitement alcalin à l'hydroxyde de sodium (NaOH) est couramment utilisé pour améliorer l'interface entre les fibres végétales et les matrices polymères. Le procédé est assez simple et peu coûteux : il consiste en une immersion des fibres dans une solution alcaline, ayant une concentration en NaOH d'environ 20% massique. Un séchage préalable des fibres est nécessaire, ainsi qu'un nettoyage après traitement.

L'application d'un traitement par solution alcaline à des renforts bois a fait l'objet de plusieurs études avec des résultats plus ou moins concluants. S'il fut démontré un effet bénéfique du traitement sur la facilité de mise en œuvre et une diminution de l'absorption d'eau du composite obtenu, une dégradation de ses propriétés mécaniques fut aussi observée. Dominkovics *et al.* (2007) montraient une réduction de la teneur en eau des composites bois-PP de 0,9% à 0,2% pour un traitement des fibres de bois de 1h. Mais, pour la même durée de traitement, le module d'élasticité et l'allongement à rupture des composites étaient divisés par deux.

Les isocyanates

Les isocyanates sont réputés dans l'industrie chimique du bois pour être de bons liants dans la fabrication de panneaux de particules. Ils sont notamment utilisés pour la production de panneaux de particules orientées (OSB). Des recherches plus récentes ont été menées quant à l'application des isocyanates comme agents couplants entre les matrices polymères et les fibres de bois. Bodîrlău *et al.* (2012) ont étudié le traitement de fibres de bois d'épicéa et d'eucalyptus avec du diisocyanate de toluène. Une diminution effective de l'EMC des fibres traitées a été obtenue, grâce à la formation de groupes ester en remplacement des groupes hydroxyles à la surface du bois. Toutefois, le traitement a aussi causé une dégradation des hémicelluloses et une détérioration des propriétés thermiques du bois. Karmarkar *et al.* (2007) ont étudié le remplacement du MAPP par un autre agent couplant (m-TMI-g-PP) obtenu par le greffage de groupes isocyanates sur du polypropylène, les groupes fonctionnels isocyanate assurant la liaison avec les fibres de bois. Les résultats obtenus montrent une augmentation des contraintes mécaniques maximales en traction et en flexion, ainsi qu'une amélioration du module d'élasticité en traction après ajout de l'agent couplant. Toutefois, l'agent couplant ne permet pas d'améliorer l'allongement à rupture du composite qui reste largement inférieur à celui du polymère non renforcé (diminué de 90% pour un taux massique de 50% de fibres). De plus, l'impact sur les propriétés hygroscopiques du composite n'a pas été étudié.

I.C.2. Les traitements physiques

I.C.2.a. Le traitement thermique

Actuellement, un des traitements physiques les plus utilisés dans l'industrie est le traitement à haute température du bois, également appelé torréfaction ou rétification. La procédure consiste à chauffer le bois dans une atmosphère sans oxygène à une température suffisamment élevée pour entrainer une perte en eau de constitution, la combustion des extractibles et une modification des hémicelluloses (Gaudin, 2008). En effet, lors d'une telle chauffe, des liaisons esters viennent remplacer l'eau des liaisons hydroxyles des cellules adjacentes (Stamm, 1964). La stabilité dimensionnelle du bois est ainsi améliorée et son énergie de surface est diminuée. Toutefois, la température d'un tel traitement ne doit pas dépasser le seuil critique de combustion de la cellulose (environ 300°C), au risque de détériorer le bois. La température de rétification du bois solide varie entre 150°C et 280°C, et la durée du traitement entre 15 minutes et 24 heures, en fonction de l'espèce, des dimensions, et de la teneur en eau de l'échantillon, mais aussi de propriétés désirées. Le bois obtenu alors est nommé bois rétifié (ou chauffé).

Le traitement à haute température a fait l'objet de nombreuses études pour son application au bois solide (Bourgois *et al.*, 1989) ou aux panneaux de particules (Hsu *et al.*, 1988). La plupart conclue à une amélioration des propriétés hygroscopiques du matériau mais aussi à une détérioration de ses propriétés mécaniques, limitant l'application du bois chauffé à des fins structurales.

Peu d'études ont été menées quant à l'application du traitement à haute température aux fibres de bois dans leur utilisation comme renforts de matrice polymère. Ayrilmis *et al.* (2011) ont analysé l'impact d'un traitement thermique de fibres d'eucalyptus sur les propriétés de panneaux de composites bois-PP. Plusieurs températures de traitement ont été testées, variant de 120°C à 180°C, pour des durées de 20 à 40 min. Une amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux fut mise en évidence, ainsi qu'une forte diminution de l'absorption d'eau du composite. Toutefois, comme pour le bois massif, une diminution des propriétés mécaniques des composites fut observée. Le traitement thermique des fibres a conduit à une réduction de 31% de l'absorption d'eau et à une diminution 5 à 20% du module d'élasticité des composites.

I.C.2.b. Décharge électrique

Les méthodes de traitements physiques par décharge électrique, telles que la décharge de Corona et le plasma froid, sont connues pour modifier les propriétés structurelles et surfaciques des fibres végétales et améliorer leurs liaisons avec les matrices polymères.

Les plasmas sont des gaz totalement ou partiellement ionisés dans lesquels les atomes neutres sont transformés en ions et électrons. Lorsqu'un matériau à traiter (substrat) est placé au sein du plasma, les ions et électrons libres viennent interagir à sa surface. Les propriétés du plasma, et par conséquent celles du matériau traité, dépendent du gaz utilisé pour le créer ainsi que de l'énergie déployée par les électrodes. Les plasmas froids sont générés à pression atmosphérique. Le traitement par plasma froid des fibres végétales entraine des modifications de la structure chimique de la fibre traitée, comme la formation de radicaux libres ou l'implantation d'atomes spécifiques, qui favorisent la liaison chimique avec la matrice polymère. Il engendre aussi des modifications physiques, telle qu'une augmentation de la rugosité des fibres, qui peuvent améliorer leur adhésion mécanique avec la matrice (Jamayol *et al.*, 2001).

Le traitement par décharge de Corona repose sur l'application d'une décharge électrique à haute fréquence, aux moyens de deux électrodes, sur le matériau à traiter en présence d'un gaz spécifique, généralement l'ozone. Il en résulte la création d'un plasma à la surface du matériau et on retrouve la réaction décrite au paragraphe précédent. La décharge de Corona est l'un des moyens physiques les plus intéressants pour le traitement des fibres végétales. Elle est notamment efficace dans la modification de l'énergie de surface des fibres cellulosiques. Ce traitement a été utilisé sur des fibres de cellulose pour diminuer la viscosité de composites cellulose-polyéthylène et améliorer les propriétés mécaniques des composites (Dong *et al.*, 1993).

Podgorski *et al.* (2000) ont étudié l'effet de traitement par décharge de Corona et plasma froid sur la mouillabilité du bois. Selon les gaz utilisés et les réglages des paramètres (voltage et flux), l'angle de contact du bois traité pouvait être augmenté ou diminué. Les traitements par décharge de Corona et plasma froid ont permis d'accroitre ou de réduire la mouillabilité du bois offrant un intérêt pour diverses applications.

I.C.3. Comparaison des traitements existants

Les différents procédés physico-chimiques actuellement utilisés dans le traitement du bois reposent soit sur la substitution du groupe hydroxyle des fibres par un groupement chimique compatible avec la matrice polymère, soit sur la dépose d'un film de surface assurant la liaison entre les fibres et la matrice. Dans les deux cas, le caractère hydrophile du bois tend à être atténué, et l'application du traitement est limitée en profondeur de façon à ne pas détériorer les propriétés mécaniques du bois.

Les traitements chimiques à base d'anhydrides, d'isocyanates ou de silane, ont prouvé leur efficacité tant dans la diminution de la teneur en eau du bois que dans l'amélioration de l'interface fibres-matrice des composites bois-polymère. Si l'application de ces traitements est parfois limitée à des polymères particuliers, des solutions similaires peuvent être développées pour les autres matrices (exemple du MAPP et du MAPE). Le principal inconvénient de ces traitements est leur caractère nocif pour l'environnement. Ils posent aussi un problème de durabilité, la modification chimique du bois entrainant parfois une dégradation précoce du matériau.

Le traitement à haute température est couramment utilisé pour le bois massif dans son application en extérieur. Très énergivore, il fait l'objet de nouvelles études cherchant à diminuer le coût du traitement par des solutions alternatives, comme l'emploi des micro-ondes. Son principal inconvénient reste la dégradation des propriétés mécaniques du bois provoquée par la température. Cette dégradation se retrouve à l'échelle des composites, limitant l'intérêt du traitement. Les traitements physiques par décharge de Corona ou plasma froid sont les plus coûteux et les plus complexes. Ils requièrent un équipement spécifique et une maitrise du procédé.

Les traitements chimiques, notamment l'estérification par l'anhydride acétique ou maléique, restent donc à ce jour les plus utilisés et les plus intéressants, de part leur facilité de mise en œuvre et leur efficacité dans l'amélioration de l'interface entre le bois et les polymères classiques (PP et PE) et, ce, malgré leur nocivité.

Cette étude vise à la recherche et au développement d'un nouveau traitement agissant uniquement sur la surface des particules de bois de manière à préserver ses propriétés structurelles et mécaniques. Pour qu'une réelle amélioration soit constatée, le traitement devra répondre à au moins un des critères suivants : durable dans le temps, peu ou non nocif pour l'environnement, et applicable à un large choix de polymères.

I.D. Les traitements envisagés

Cette partie dresse un état des lieux de la littérature sur deux traitements qui pourraient être intéressants dans l'amélioration de l'interface fibre-matrice des composites bois-polymère.

I.D.1. Les traitements à base de fluor

I.D.1.a. Généralités

Le fluor est un élément chimique reconnu pour induire des propriétés hydrophobes lorsqu'il est incorporé en surface d'un matériau ; ceci est lié à sa forte électronégativité : 3,98 sur l'échelle de Pauling alors que celle des autres éléments est comprise entre 1 et 2,5, qui entraine une polarisation forte de la liaison impliquant le fluor. Cet élément est également le plus réactif des éléments du tableau périodique : il forme ainsi des composés avec la plupart des autres éléments, y compris les gaz rares. Aux conditions normales de température et de pression, il se présente sous forme de gaz diatomique F_2. Au contact d'autres éléments, le gaz F_2 réagit souvent spontanément, même à basse température, en raison de la faible énergie de dissociation de la liaison F-F (153 $kJ.mol^{-1}$). Cette propriété a permis le développement de traitements engendrant le greffage d'atomes de fluor en surface ou dans le volume du matériau à fonctionnaliser ou à synthétiser. Dans le cas des polymères, les chaînes greffées peuvent considérablement modifier, et de manière durable voire définitive, les propriétés de surface des matériaux traités.

Le traitement de fluoration peut être appliqué selon trois méthodes : le traitement plasma en présence de gaz fluoré, la fluoration contrôlée par agent fluorant solide (XeF_2 ou TbF_4) et la fluoration directe (utilisation du gaz F_2). La dernière méthode est de plus en plus utilisée dans le traitement de surface des solides du fait de sa spontanéité à température ambiante pour la plupart des polymères commerciaux classiques, et de l'absence de solvant (réaction gaz/solide). En outre, des pièces de toutes formes peuvent être traitées, leur conférant souvent plusieurs fonctionnalités (hydrophobicité, barrière aux gaz, antibactérien, *etc.*).

I.D.1.b. La fluoration directe

La fluoration directe consiste à faire réagir directement une atmosphère de fluor moléculaire gazeux sur un solide. Plusieurs mélanges gazeux peuvent être utilisés pour la fluoration directe. Le gaz F_2 est le plus souvent dilué dans un gaz inerte (He, N_2 ou O_2) afin de mieux contrôler la réaction ou l'orienter ; la présence d'oxygène impliquera la présence de groupements fonctionnels oxygénés et un caractère hydrophile. Le gaz HF peut aussi être utilisé. La réaction peut être réalisée dans des conditions statiques en réacteur fermé ou dynamiques sous flux continu de gaz. Lors de la réaction gaz/solide, les atomes de fluor se combinent à la surface du matériau traité, se substituant le plus souvent aux atomes d'hydrogène des hydrocarbures. En effet, l'énergie de la liaison C-H (402-414 $kJ.mol^{-1}$) est assez faible et le fluor réagit facilement avec le carbone pour former des liaisons C-F (490 $kJ.mol^{-1}$). La création d'autres liaisons (C-C, C-O-C) ou leur destruction (C-Si) peut aussi

survenir, selon la nature du matériau traité. A la fin de la réaction, le gaz F_2 inutilisé et les produits secondaires, principalement des molécules HF et CF_4, doivent être évacués.

La fluoration directe possède de nombreux avantages. La réaction peut souvent être réalisée à température ambiante (ou basse température) et ne nécessite pas d'initiation par catalyseur. Elle est facilement contrôlable et reproductible en jouant sur la concentration en fluor et éventuellement la température. Suivant les réglages des paramètres (pression, température, durée), la fluoration peut être contenue en surface ou agir plus en profondeur. De plus, c'est une technologie par voie sèche qui permet de traiter des objets de formes variées.

Toutefois, elle présente aussi certaines contraintes. Une trop forte ou trop longue exposition au gaz fluoré pouvant entrainer une détérioration du matériau traité, les paramètres du traitement doivent être réglés avec soin. Le traitement doit, par ailleurs, être réalisé dans un réacteur en nickel ou en alliage base nickel pour éviter toute réaction massive du fluor avec le contenant (une couche couvrante de NiF_2 passive alors la surface du réacteur). Au contraire, les réacteurs en verre sont à proscrire en raison de la forte réactivité existant entre le fluor et le silicium en présence de HF avec formation d'un intermédiaire réactif H_2SiF_6.

I.D.1.c. Les utilisations actuelles

La fluoration directe est actuellement utilisée pour le traitement de nombreux polymères (Kharitonov, 2008), mais aussi de fibres synthétiques et végétales dans leur application au renforcement de matrices polymères.

Traitement des polymères

Les polymères fluorés ont des propriétés uniques et très intéressantes, telles que leur stabilité chimique et thermique ainsi que leurs propriétés barrière contre de nombreux liquides et gaz. L'exemple le plus marquant est le traitement des réservoirs de carburant, une couche fluorée surfacique empêchant la diffusion du carburant dans le polymère. Mais leur synthèse à partir de monomères fluorés reste difficile et coûteuse, restreignant leur utilisation. Leur intérêt étant souvent limité à des propriétés de surface, l'application d'un traitement par fluoration à des polymères classiques pour modifier ces propriétés s'avère une solution plus simple et moins coûteuse. De plus, le traitement étant limité en surface (entre 0,1 et 10 µm de profondeur), les propriétés mécaniques des polymères traités par fluoration restent inchangées. La fluoration des polymères s'est ainsi développée dans divers domaines. Quelques exemples sont donnés ici.

La fluoration directe des polymères trouve actuellement une application dans le traitement des conteneurs à fuel en polyéthylène à haute densité (HDPE). La fluoration du HDPE permet de renforcer ses propriétés barrière face au pétrole, limitant les fuites de produit (Kharitonov *et al.*, 2005). D'autres types de conteneurs destinés au stockage de produits toxiques sont également traités par fluoration. Les polymères usuellement traités sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le poly éthylène téréphtalate (PET). La fluoration directe est aussi utilisée pour augmenter ou diminuer, selon le mélange réactif F_2 ou F_2/O_2, l'énergie de surface des polymères pour améliorer leur adhésion avec d'autres matériaux en vue de la fabrication de composites ou diminuer leur perméabilité à certains produits (gaz comme CO_2, O_2 ou H_2O ou liquide).

Traitement des fibres synthétiques

La fluoration directe est utilisée dans le traitement de fibres synthétiques, comme l'aramide, et les fibres de carbone.

Maity *et al.* (2007) ont étudié l'impact de la fluoration directe, avec un mélange gazeux F_2/He, sur des fibres d'aramide (Twaron). Le greffage covalent de fluor a été constaté par la création de liaisons C-F et la disparition de liaisons C-H dans la structure chimique superficielle des fibres. La fluoration a aussi permis d'augmenter la rugosité des fibres, ce qui est un atout pour améliorer l'adhésion mécanique avec un polymère. Cette modification texturale est due à une décomposition du polymère avec un excès de fluor par la formation de groupement volatils CF_4 et C_2F_6. En d'autres termes, un décapage localisé (etching) de la surface se produit. L'utilisation des fibres d'aramide fluorées comme renfort d'une matrice PP a montré l'intérêt du traitement dans l'amélioration de l'interface fibre-matrice (Maity *et al.*, 2008a). Les propriétés mécaniques du composite étaient améliorées après fluoration des fibres, en raison d'une dispersion plus homogène et d'une adhésion augmentée. La compatibilité de la charge vis-à-vis du polymère est augmentée par une meilleure adéquation des hydrophobicités des deux composants. Le module d'élasticité en traction est ainsi augmenté de 60% et la contrainte à rupture de 38% après fluoration des fibres.

La capacité du traitement par fluoration à augmenter l'hydrophobie des fibres de carbone fut démontrée par Li *et al.* (1995). Bismarck *et al.* (1997) ont, par la suite, comparé l'influence de différents traitements de fluoration et du gaz utilisé sur les propriétés hygroscopiques des fibres. Les mélanges gazeux à base de F_2 et de HF ont engendré la greffe d'un plus grand nombre d'atomes F par rapport aux autres traitements (environ 13% de la matière traitée, contre 6,6% pour le trifluorure de chlore (ClF_3)), et, par conséquent, une plus grande diminution de l'énergie de surface des fibres après fluoration. Des études plus

récentes ont confirmé ces résultats et mis en évidence l'intérêt des fibres de carbone fluorées dans le renforcement de polymères (Ho *et al.,* 2007 ; Tressaud *et al.*, 2007).

La fluoration directe est également appliquée à d'autres types de fibres synthétiques pour l'optimisation d'interface fibre-matrice dans les composites. Maity *et al.* (2008b) ont étudié l'application de la fluoration directe à des fibres en PE, obtenant une augmentation de la rugosité des fibres. L'interface fibre-matrice d'un composite PE-PE était ainsi améliorée avec un effet positif sur les propriétés mécaniques du composite. Le module d'élasticité en traction était augmenté de 73% et la contrainte à rupture de 57% après fluoration des fibres, toutefois, l'allongement à rupture était diminué de 150%.

Application à des matériaux lignocellulosiques

L'application d'un traitement par fluoration à des produits lignocellulosiques fut initialement étudiée pour augmenter la résistance du papier à l'eau et à d'autres liquides. Sapieha *et al.* (1990) ont appliqué une fluoration par plasma CF_4-O_2 à du papier kraft standard. Une diminution de l'absorption en eau du papier fut observée après fluoration. Pour les plus grandes concentrations en CF_4, la mesure de l'angle de contact entre l'eau et le papier devenait possible, tant l'énergie de surface du matériau était diminuée. L'angle variait ainsi de 40° à 120° pour une concentration en CF_4 allant de 60% à 100% du gaz utilisé pour le traitement plasma. L'augmentation de l'angle de contact fut expliquée par le greffage covalent d'atomes de fluor, et plus particulièrement la création de groupements $–CF_2$. Plus récemment, Sahin *et al.* (2002) ont étudié l'impact d'une fluoration par plasma CF_4 à du papier classique. Là encore, les propriétés de surface du papier étaient améliorées avec une augmentation de l'angle de contact avec l'eau jusqu'à 147° pour les conditions de traitement les plus extrêmes. On parle alors de superhydrophobicité Les propriétés mécaniques du papier en traction étaient préservées après fluoration en accord avec la localisation en surface du fluor.

Les résultats obtenus sur le papier sont encourageants quant à l'application d'un traitement par fluoration aux fibres de bois.

I.D.2. L'huile de ricin

I.D.2.a. Un matériau biosourcé

Origine et extraction

L'huile de ricin est une huile végétale obtenue à partir des graines de ricin, issues des fruits de l'arbuste du même nom (*Ricinus communis*). Son procédé de fabrication est similaire aux procédés conventionnels d'extraction des huiles. Après nettoyage, les coques de ricin sont décortiquées pour extraire les graines, qui sont ensuite broyées et pressées au

moyen d'une presse à vis sans fin. L'utilisation d'un solvant, usuellement l'hexane, permet l'extraction de l'huile restant dans la graine après pressage (Dumeignil, 2012). Différents traitements sont parfois appliqués à l'huile selon les applications envisagées : dégommage, neutralisation des acides gras libres, décoloration, filtration ou séparation.

Les graines de ricin contiennent entre 50 et 70% d'huile, et le rendement moyen des cultures est de 1200 à 2000 litres d'huile par hectare et par an. L'Inde, la Chine et le Brésil sont les principaux producteurs.

Propriétés

L'huile de ricin est constituée à plus de 90% d'acide ricinoléique, acide gras insaturé et hydroxylé, qui confère à l'huile des propriétés uniques. L'acide ricinoléique est le seul acide gras naturel à posséder un groupe hydroxyle sur sa chaine grasse permettant des transformations chimiques particulières. Il a trois fonctionnalités chimiques intéressantes sur sa chaine : un groupement hydroxyle, une double liaison et une fonction ester (Figure I-23), permettant diverses réactions chimiques (estérification, hydrolyse, pyrolyse, *etc.*) et ouvrant sur de multiples applications (Ogunniyi, 2006).

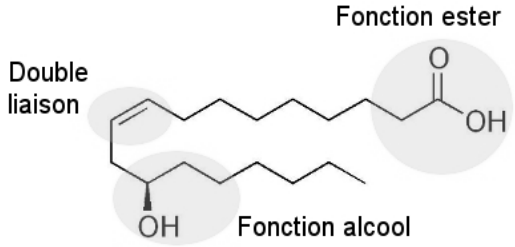

Figure I-23 – Acide ricinoléique

L'huile de ricin possède également une viscosité très élevée qui en fait l'huile végétale la plus dense.

I.D.2.b. Applications

L'huile de ricin est depuis longtemps utilisée dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et alimentaire. Des applications plus techniques ont été développées ces dernières années, notamment pour la préparation de lubrifiant, d'huile de moteur, de liquide de frein, mais aussi de cires, de peintures et d'encres (Ogunniyi, 2006).

Fabrication de polymères biosourcés

Dans l'industrie chimique, l'huile de ricin intervient dans la fabrication du polyuréthane, pour ses applications sous forme d'élastomère, de fibre et de mousse. L'huile de ricin permet la fabrication de polymères thermoplastiques et de résines

thermodurcissables biosourcés. Elle est notamment utilisée pour la production de polyamides biosourcés : nylon-6,10 (Rhodia) et la gamme Rilsan® de la marque Arkema. Mistri *et al.* (2011) ont synthétisé une résine d'huile de ricin maléatée (MACO) à partir d'anhydride maléique et d'huile de ricin. La résine synthétisée fut mélangée à de l'huile de Tung (autre huile végétale) et utilisée pour la mise en œuvre de composites « verts » avec des renforts fibres de jute. Les composites jute-MACO possédaient un module d'élasticité comparable à celui de composites jute-polyester avec le même taux de fibres. La résistance au choc des composites était aussi améliorée par le remplacement du polyester par la résine MACO. La résistance en flexion était par contre réduite de moitié.

L'utilisation comme agent couplant

O. Castro *et al.* (2011) ont étudié l'utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant pour des composites à matrice bio-polyéthylène (issue de la polymérisation d'éthanol de canne à sucre) et renforts fibres de curaua afin d'améliorer les propriétés des composites. Les fibres de curaua sont des fibres végétales cultivées en Amérique latine et employées dans le renforcement de polymère et de béton.

L'ajout d'huile de ricin aux composites a permis une amélioration de l'interface fibre-matrice, avec une légère amélioration des propriétés mécaniques en flexion et de la résistance aux chocs. Ce type d'application pourrait être envisagé pour les composites bois-polymère, les fibres végétales possédant une composition chimique proche.

I.E. Conclusions du chapitre

Le bois possède des propriétés mécaniques intéressantes à ses différentes échelles d'étude. Son utilisation comme renforts de matrices polymères a fait l'objet de nombreuses recherches, notamment en raison de l'intérêt écologique d'une telle application. Deux types de renforts ont été envisagés par le passé : la farine de bois et les fibres de bois reconstituées. Lors de cette étude, nous nous intéresserons au premier type en raison de la provenance du bois utilisé, à savoir les produits connexes de scierie.

Les différentes études conduites par le passé ont mis en évidence le manque de compatibilité entre les renforts et la matrice comme principale difficulté rencontrée lors de la mise en œuvre des composites bois-polymère. En effet, le caractère hydrophile du bois s'oppose à l'hydrophobie des polymères, créant un problème d'adhésion entre les deux

matériaux. Au niveau du composite, une faible adhésion entre les renforts et la matrice se traduit par un faible transfert des charges à l'interface, et, par conséquent, de mauvaises propriétés mécaniques, perdant l'intérêt du renforcement.

Ces dernières années, divers traitements ont été développés afin de réduire le caractère hydrophile du bois, d'une part, et améliorer sa compatibilité avec différents polymères, d'autre part. Toutefois, aucun n'est réellement convaincant à l'échelle industrielle, en ce qui concerne l'application aux composites bois-polymère. Les traitements chimiques à base d'anhydrides, d'isocyanates, ou de silane, sont nocifs pour l'environnement et leur durabilité est souvent limitée. Le traitement à haute température est particulièrement énergivore et entraine une dégradation des propriétés mécaniques du bois. Les traitements par décharge de Corona ou plasma froid ont un coût élevé et requièrent un équipement spécifique également coûteux.

Lors de cette étude, deux nouveaux traitements sont envisagés : la fluoration directe, d'une part, et l'utilisation d'huile de ricin comme agent couplant, d'autre part. Le premier est couramment utilisé pour traiter la surface des polymères pour améliorer leurs propriétés barrières face aux hydrocarbures, augmenter leur résistance chimique aux attaques par solvants, et les rendre plus hydrophobes. Il a également été employé pour traiter des fibres synthétiques, telles que les fibres d'aramide ou de carbone, afin d'accroitre leur hydrophobie et d'améliorer leur adhésion avec différents polymères. De plus, des études ont été réalisées sur l'application de la fluoration directe à du papier, et une diminution significative de l'énergie de surface du produit a été obtenue. Le second traitement, à savoir l'utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant, a été expérimenté lors d'une récente étude pour améliorer les propriétés de composites à matrice bio-polyéthylène et renforts fibres de curaua. Les résultats publiés et les similitudes entre les renforts végétaux sont encourageants quant à l'application de cette solution aux composites bois-polymère.

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Sommaire

II.A. Matériaux utilisés 72
II.A.1. Matrices polymères 72
II.A.2. Farine de bois 74
II.B. Méthodes utilisées pour caractériser la farine de bois 75
II.B.1. Mesure de la densité absolue du bois 75
II.B.2. Analyses de la composition chimique 77
II.B.3. Analyses thermiques 79
II.B.4. Analyse du comportement hygroscopique 81
II.B.5. Analyses morphologiques 85
II.C. Outils utilisés pour la mise en œuvre 86
II.C.1. Calculs préliminaires 86
II.C.2. Extrusion bivis 87
II.C.3. Moulage par compression à chaud 90
II.C.4. Vérification du taux de renforts 94
II.D. Traitement de la farine de bois 96
II.D.1. Utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant 96
II.D.2. Fluoration directe de la farine de bois 98
II.E. Méthodes utilisées pour caractériser les composites 101
II.E.1. Analyse du comportement mécanique 101
II.E.2. Analyse du comportement au fluage 104
II.E.3. Analyse du comportement hygroscopique 105
II.F. Conclusions du chapitre 107

Ce chapitre présente les techniques et dispositifs expérimentaux employés tout au long du projet. Les différents matériaux utilisés, matrice et renforts, sont introduits au premier paragraphe. Le deuxième paragraphe détaille les méthodes utilisées pour la caractérisation du bois. Les procédés de mise en œuvre des polymères et composites étudiés sont présentés au troisième paragraphe. Le quatrième paragraphe est consacré aux techniques développées pour le traitement de la farine de bois. Enfin, les méthodes de caractérisation des composites sont abordées dans le cinquième paragraphe.

II.A. Matériaux utilisés

Le sujet de la thèse porte sur la valorisation de produits connexes de scierie comme renforts efficaces de matrices polymères, ainsi que sur le développement de traitements pour améliorer l'interface matrice-renforts et par conséquent les propriétés mécaniques des composites. Le choix des essences de bois et des polymères n'était pas déterminé au début du projet.

II.A.1. Matrices polymères

II.A.1.a. Choix des matrices

Dans une volonté de conserver un domaine d'application assez large, il est décidé d'utiliser deux matrices polymères différentes : une thermoplastique et une thermodurcissable. Les critères de sélection des polymères sont : le coût, les propriétés mécaniques et la température de mise en œuvre. En effet, l'objectif principal de l'étude étant la valorisation de produits connexes, les polymères utilisés doivent avoir un coût abordable, celui des coproduits de bois étant de l'ordre de 20 €/m^3, soit 0,10 €/kg. Au niveau mécanique, des propriétés convenables sont recherchées, c'est-à-dire un module d'élasticité autour de 3 GPa en flexion pour une contrainte à rupture proche de 50 MPa. Comme tous les végétaux, le bois peut être détérioré lorsqu'il est chauffé à de trop hautes températures. Aussi, la température de mise en œuvre s'est finalement imposée comme le critère critique dans le choix des matrices polymères.

Une recherche dans des ouvrages de référence (Ehrenstein et Montagne, 2000 ; Kausch *et al.*, 2001, Reyne, 1998) a mis en évidence deux polymères répondant aux critères : le polyamide 11 et le polyester insaturé. Le polyamide 11 présente, en plus de caractéristiques mécaniques convenables, un caractère biosourcé particulièrement intéressant pour ce projet. Le polyester possède une température de mise en œuvre basse, adaptée à l'utilisation de fibres végétales.

Les deux polymères ont un bon rapport température de mise en œuvre / propriétés mécaniques. Leur coût reste également convenable, voire faible dans le cas du polyester. Leurs caractéristiques sont détaillées aux paragraphes suivants.

II.A.1.b. Polyamide 11

La matrice thermoplastique utilisée est le polyamide 11 BMNO TLD de la gamme Rilsan® d'Arkema. Ces produits sont réputés pour leur origine biosourcée et la diversité de leurs applications. Les polymères Rilsan sont fabriqués à partir d'huile de ricin, elle-même extraite de la plante *Ricinus communis* (paragraphe I.D.2). Les propriétés du matériau sont répertoriées dans le Tableau II-1. La température de mise en œuvre, aux alentours de 200°C, est relativement adaptée à l'utilisation avec des renforts bois. Les caractéristiques mécaniques sont légèrement inférieures à celles recherchées, toutefois le caractère biosourcé du PA11 et ses applications diverses en font un candidat correct pour cette étude.

II.A.1.c. Polyester insaturé

La résine thermodurcissable employée est la G703 de la gamme Norsodyne® (Cray Valley). Elle est issue de la polycondensation de l'acide isophtalique. Les propriétés mécaniques de la Norsodyne® G703 (Tableau II-1) correspondent à celles recherchées, son coût est faible et sa température de mise en œuvre (80°C) permet de préserver les propriétés du bois. De plus, cette résine est parfaitement connue et maitrisée par les chercheurs du laboratoire pour avoir fait l'objet de nombreuses études. Cette connaissance poussée en fait une bonne candidate pour cette étude, permettant de bien discerner l'influence des renforts et des traitements sur les propriétés du composite. Le désavantage de cette résine reste son rapport à l'environnement : le polyester n'est ni recyclable, ni agrossourcé.

Tableau II-1 - Caractéristiques fournisseurs des polymères utilisés

Résine	Norsodyne® G703	Rilsan® PA11
Type	thermodurcissable	thermoplastique
Coût (€/kg)	2,50	25,60
Densité	1,17	1,03
Tg (°C)	--	47
Tf (°C)	--	189

Propriétés mécaniques			
Résine		Norsodyne® G703	Rilsan® PA11
Traction ISO 527 (23°C)	Contrainte à rupture (MPa)	70	58
	Allongement à rupture (%)	2,2	355
	Module d'élasticité (MPa)	*NC*	1280
Flexion ISO 178 (23°C)	Contrainte à rupture (MPa)	120	*NC*
	Module d'élasticité (MPa)	3600	1140

II.A.2. Farine de bois

II.A.2.a. Origine

Les renforts utilisés sont des produits connexes issus de l'industrie de première transformation du bois. Il s'agit d'un mélange de deux essences : pin de Douglas et d'épicéa, représentatives du bois auvergnat. La matière première a été gracieusement fournie par l'entreprise Scierie du Forez (Auvergne) sous forme de sciure et de plaquettes. Le bois livré au laboratoire n'avait subi aucun traitement.

II.A.2.b. Préparation de la farine

La sciure de bois est réduite en poudre fine en utilisant un broyeur industriel à lames Grindomix GM 200. Après broyage, la farine est calibrée au moyen d'un tamis afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 250 µm (Figure II-1).



Figure II-1 - Sciure (gauche) et farine (droite) de bois

Certaines analyses et les différents procédés de mise en œuvre nécessitent un séchage préalable de la farine de bois. Cette étape est réalisée dans une étuve, à 90°C pendant 48 h de manière à atteindre l'état anhydre du bois.

II.B. Méthodes utilisées pour caractériser la farine de bois

Avant d'étudier un composite, il est important de connaître les propriétés des matériaux qui le constituent. Pour les matrices polymères, ces données sont en grande partie fournies par les fabricants, et seule une caractérisation mécanique complémentaire est envisagée. Pour les produits connexes de scierie par contre, aucune information n'est disponible. Ainsi, la première phase expérimentale de l'étude est consacrée à la caractérisation chimique, thermique et hygroscopique de la farine de bois. Cette deuxième partie détaille les méthodes et procédés utilisés pour cette caractérisation.

II.B.1. Mesure de la densité absolue du bois

La densité absolue de la farine de bois est évaluée au moyen de deux solvants : le xylène et le toluène. La méthode de mesure de densité par solvant comporte deux étapes : la détermination de la densité du solvant et celle de la densité de la poudre étudiée.

II.B.1.a. Méthode de mesure

La densité des solvants est déterminée par pesées successives d'un pycnomètre vide (m_1), plein d'eau (m_2) et rempli de solvant (m_3) (Figure II-2). La densité du solvant, d_s, est alors calculée suivant la formule II-1.

$$d_s = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \qquad \textbf{II-1}$$

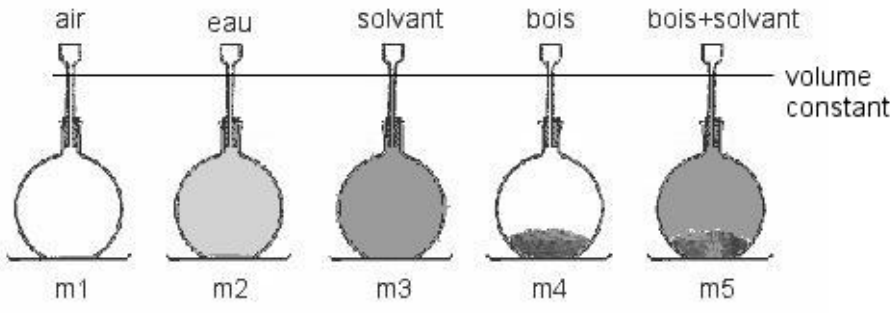

Figure II-2 – Schéma du pycnomètre aux diverses étapes de mesure de densité

La densité de la farine de bois est, à son tour, évaluée par pesées successives du pycnomètre à vide (m_1), plein de solvant (m_3), contenant environ 200 mg de farine de bois (m_4) et enfin contenant les 200 mg de farine complétée par le solvant (m_5) (Figure II-2). La dernière mesure requiert un dégazage préalable du mélange solvant-farine de bois.

Pour cela, le pycnomètre, sans la partie capillaire, est placé dans un dessiccateur et laissé sous vide pendant 30 min. La densité absolue de la farine de bois, d_b, est alors déterminée par la formule II-2.

$$d_b = \frac{m_4 - m_1}{(m_3 - m_1) - (m_5 - m_4)} . d_s \qquad \textbf{II-2}$$

II.B.1.b. Résultats

La mesure est réalisée pour trois échantillons différents par solvant, soit six échantillons en tout. Il est déterminé une densité moyenne de 1,41 (1,32 avec le xylène et 1,49 avec le toluène). Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature qui varient entre 1,3 (Klyosov, 2007) et 1,6 (Stamm, 1928) pour le bois de résineux. Les écart-types observés sont de 0,06 pour la mesure avec le xylène et 0,11 pour celle avec le toluène.

Un calcul d'incertitude est réalisé, tout d'abord pour la densité du solvant :

$$\begin{aligned} \frac{d(d_s)}{\mathrm{d_s}} &= \frac{1}{\mathrm{d_s}} \left(\left| \frac{\partial d_s}{\partial m_1} \right| dm_1 + \left| \frac{\partial d_s}{\partial m_2} \right| dm_2 + \left| \frac{\partial d_s}{\partial m_3} \right| dm_3 \right) \\ &= \left| \frac{(m_3 - m_2)}{(m_2 - m_1)(m_3 - m_1)} \right| dm_1 + \left| \frac{-1}{m_2 - m_3} \right| dm_2 + \left| \frac{1}{m_3 - m_1} \right| dm_3 \end{aligned} \qquad \textbf{II-3}$$

Ensuite pour la densité de la farine de bois :

$$\begin{aligned} \frac{d(d_b)}{\mathrm{d_b}} &= \frac{1}{\mathrm{d_b}} \left(\left| \frac{\partial d_b}{\partial m_1} \right| dm_1 + \left| \frac{\partial d_b}{\partial m_3} \right| dm_3 + \left| \frac{\partial d_b}{\partial m_4} \right| dm_4 + \left| \frac{\partial d_b}{\partial m_5} \right| dm_5 + \left| \frac{\partial d_b}{\partial d_s} \right| dd_s \right) \\ &= \left| \frac{m_5 - m_3}{(m_4 - m_1)(m_3 + m_4 - m_5 - m_1)} \right| (dm_1 + dm_4) \\ &\quad + \left| \frac{1}{(m_3 + m_4 - m_5 - m_1)} \right| (dm_3 + dm_5) + \frac{1}{d_s} d(d_s) \end{aligned} \qquad \textbf{II-4}$$

Pour chaque masse (m_i), l'incertitude de mesure est évaluée en fonction de l'écart-type de la série de mesures (u_a), ainsi que de la résolution ($u_r = 1.10^{-4}\ g$) et de l'exactitude ($u_e = 1.10^{-3}\ g$) de la balance utilisée. Les incertitudes dm_i sont définies comme suit :

$$dm_i = u_a(m_i) + u_r(m_i) + u_e(m_i) \qquad \textbf{II-5}$$

Les valeurs d'incertitudes obtenues pour la densité des deux solvants et de la farine de bois sont rassemblées dans le Tableau II-2. La mesure de densité réalisée avec le xylène est plus précise. L'incertitude globale sur le calcul de la densité de la farine de bois ($d(d_b)$) est de 0,15. La densité de la farine de bois étudiée est donc évaluée à 1,41 ± 0,15.

Tableau II-2 – Incertitudes sur la mesure des masses et le calcul des densités pour les deux solvants utilisés

Solvant	dm_1 (g)	dm_2 (g)	dm_3 (g)	dm_4 (g)	dm_5 (g)	$d(d_s)$	$d(d_b)$
xylène	$4{,}4.10^{-3}$	$2{,}4.10^{-3}$	$3{,}9.10^{-3}$	$30{,}4.10^{-3}$	$10{,}1.10^{-3}$	$2{,}6.10^{-3}$	0,16
toluène	$7{,}9.10^{-3}$	$11{,}3.10^{-3}$	$4{,}1.10^{-3}$	$11{,}5.10^{-3}$	$16{,}3.10^{-3}$	$6{,}8.10^{-3}$	0,25

II.B.2. Analyses de la composition chimique

Cette partie présente les différentes méthodes utilisées pour déterminer la composition chimique du bois et analyser sa modification par les traitements étudiés.

II.B.2.a. Analyse par dosage ADF - NDF

Le bois est constitué de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et d'extractifs. La quantité de chacun de ces constituants varie d'une essence de bois à une autre. La composition exacte de la farine de bois étudiée est déterminée par la méthode de Van Soest et Wine, connue sous le nom de méthode A.D.F. – N.D.F. (Acid Detergent Fibre - Neutral Detergent Fibre). Cette analyse consiste à soumettre un échantillon à l'action successive de détergents neutre puis acide. Le dosage N.D.F. permet de déterminer le poids total de l'ensemble {cellulose + hémicelluloses + lignine} en éliminant les extractifs. Le dosage A.D.F. élimine les hémicelluloses et donne la quantité de lignocellulose, ensemble {lignine + cellulose}. Un dernier traitement est réalisé avec de l'acide sulfurique concentré ou avec du permanganate, permettant de diluer la cellulose et ainsi déterminer la quantité de lignine. On en déduit le pourcentage de chaque constituant :

- Quantité de lignine = résidu
- Quantité de cellulose = quantité {lignine + cellulose} (ADF) - quantité de lignine
- Quantité d'hémicelluloses = quantité {lignine + cellulose + hémicelluloses} (NDF) - quantité {lignine + cellulose} (ADF).
- Quantité d'extractifs = matière initiale - quantité {lignine + cellulose + hémicelluloses} (NDF)

Le bois est analysé sous forme de farine (granulométrie < 250 µm).

Cette partie de l'étude est effectuée par la Junior Entreprise de l'École Nationale de Chimie de Clermont-Ferrand qui dispose du matériel et du savoir-faire nécessaire pour la réalisation de la mesure.

II.B.2.b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge permet l'analyse de la région infrarouge du spectre électromagnétique, regroupant l'infrarouge lointain (400 à 10 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (4 000 à 400 cm^{-1}), et le proche infrarouge (40 000 à 4 000 cm^{-1}). Elle repose sur l'identification des modes vibratoires des molécules : les liaisons moléculaires vibrent ou tournent selon une fréquence spécifique. Chaque fréquence de vibration pouvant être associée à une liaison moléculaire, la spectroscopie infrarouge permet de déterminer les liaisons présentes dans l'échantillon étudié (Avram, 1970). Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge, largement présentes dans la littérature scientifique, servent de base de données à cette identification (Socrates, 1994). Cette analyse possède l'avantage d'être non-destructive ;, toutefois, l'interprétation des spectres est complexe et peut manquer de précision, les bandes de vibrations des différentes molécules pouvant se chevaucher.

La spectroscopie FT-IR est utilisée pour étudier la composition chimique initiale du bois et pour évaluer l'impact des traitements sur cette dernière. Les farines traitées et non-traitées sont analysées au moyen d'un spectromètre SHIMADZU FT-IR 8300, en mode de réflexion totale atténuée. Les spectres sont relevés en infrarouge moyen (4 000 à 400 cm^{-1}), et 64 scans sont réalisés pour chaque échantillon étudié.

II.B.2.a. RMN du fluor

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires de certains noyaux atomiques et les champs locaux créés à la fois par les électrons entourant les noyaux et par les moments magnétiques de spins voisins (Ando et Asakura, 1998). La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples : ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F).

La RMN du fluor-19 est utilisée pour observer les liaisons C-F créées sur les constituants du bois après traitement par fluoration directe. Les mesures par RMN sont réalisées sur les noyaux ^{19}F en rotation à l'angle magique à l'aide d'une sonde Bruker fonctionnant avec des rotors de 4 mm de diamètre (Figure II-3). Cette technique consiste à mettre en rotation un échantillon sous forme de poudre tassée autour d'un axe faisant un angle de 54°74 avec la direction du champ magnétique. A cet angle qualifié de « magique », la rotation induit une suppression de l'anisotropie de déplacement chimique et une diminution du couplage dipolaire entre noyaux ^{19}F (dominant pour les polymères fluorés). Cet

effet se traduit sur les spectres par une diminution de la largeurs de bandes et ainsi une meilleure déconvolution.

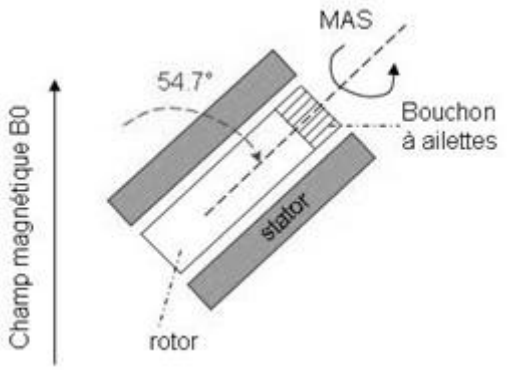

Figure II-3 – Principe de la rotation à l'angle magique (MAS) en RMN du solide

Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à $CFCl_3$ (en utilisant une référence externe CF_3COOH avec ^{19}F = -78,5 ppm/$CFCl_3$). La fréquence de travail du spectromètre est fixée à 282,2 MHz. Les mesures sur le noyau ^{19}F sont enregistrées avec une fréquence de rotation du rotor de 34 kHz. Une telle fréquence permet de ne conserver dans le domaine d'analyse du spectre que les bandes isotopes des liaisons C-F, sans être gêné par les bandes de rotation. En effet, la distance entre la bande isotope et ses bandes de rotation ($\Delta\delta$) est proportionnelle au rapport de la fréquence de rotation du rotor ($\Delta\nu$) sur la fréquence du spectromètre ($\nu_{spectro}$). Plus précisément, ceci se formule :

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_{spectro}} = \frac{34.10^3}{282.10^6}.10^6 = 121\ ppm \qquad \textbf{II-6}$$

II.B.3. Analyses thermiques

II.B.3.a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet l'étude du comportement thermique d'un matériau par mesure de la variation de sa masse en fonction de la température. L'appareil utilisé est le modèle TGA 4000 de PerkinElmer. Il est constitué d'un four céramique (1) permettant un réglage en température avec une précision de 1°C, d'un capteur (2) mesurant la température de l'échantillon avec une précision de ± 0,3 °C à 300°C, et d'une balance (6) offrant une précision de 1 µg (Figure II-4). Les essais sont réalisés sous atmosphère azote. Le système de refroidissement par air pulsé (4) permet une diminution rapide de la température.

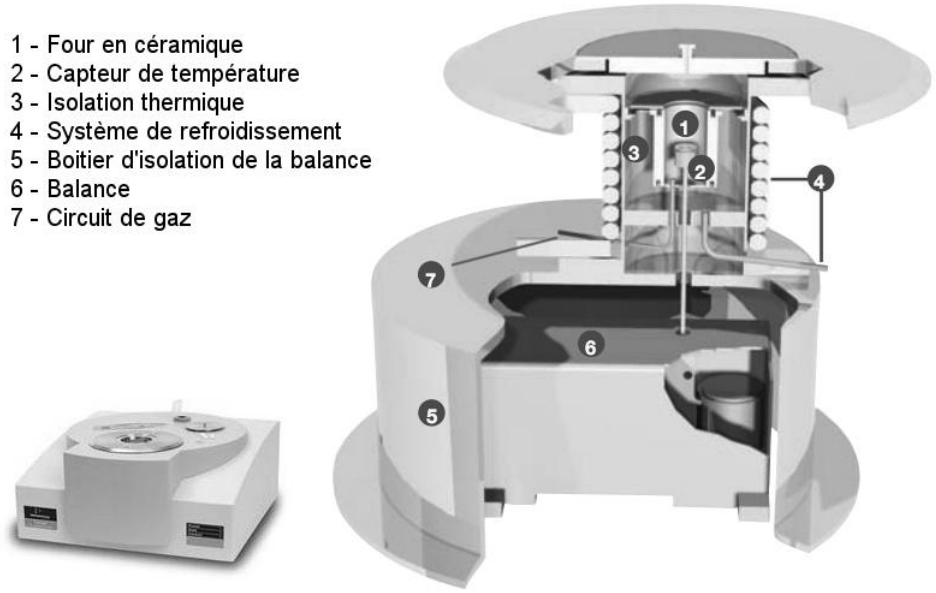

Figure II-4 - Schéma de l'appareil d'analyse thermogravimétrique TGA 4000

Pour la caractérisation des farines de bois, le programme thermique est composé d'une seule phase de chauffe de 35°C à 450°C à la vitesse de 5°C.min^{-1}. Le matériau étant totalement consommé après 400°C, les données de la phase de refroidissement ne présentent pas d'intérêt pour l'étude. L'échantillon est refroidi à la vitesse de 50°C.min^{-1}, permettant un gain de temps. La température et la masse de l'échantillon sont relevées toutes les 16 ms.

II.B.3.b. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ou analyse enthalpique différentielle, est une technique d'analyse thermique permettant la caractérisation quantitative des propriétés thermiques d'un matériau. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre l'échantillon analysé et une référence connue (Figure II-5). Elle permet d'observer les transitions de phase du matériau étudié et ainsi de déterminer : la température de transition vitreuse (Tg) des polymères, les températures de fusion et de cristallisation, ou encore les enthalpies de réaction. Les analyses DSC sont effectuées sous gaz inerte (azote, argon, *etc.*) afin d'éviter toute réaction entre le matériau étudié et l'atmosphère du four.

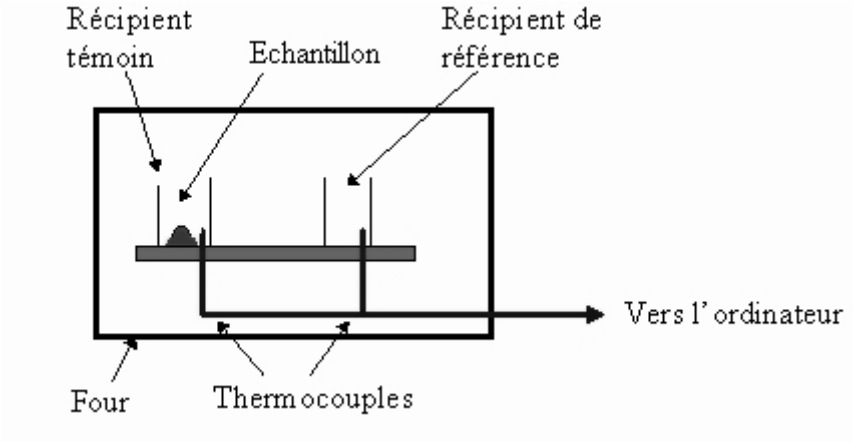

Figure II-5 – Schéma de principe de la DSC

L'appareil utilisé pour cette étude est le DSC 4000 de PerkinElmer. Il est constitué de deux capteurs thermiques placés à l'intérieur d'un four sous atmosphère azote. L'échantillon est posé sur le capteur de gauche, et la référence sur celui de droite. Le flux différentiel de chaleur entre les deux capteurs est relevé toutes les 16 ms. Les échantillons à analyser sont enfermés dans des capsules en aluminium serties de 6 mm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur. La référence est une capsule vide. Cette technique est utilisée pour étudier le comportement thermique de la farine de bois, et déterminer la température à laquelle commence sa dégradation. L'échantillon est chauffé de 30°C à 450°C à 5°C/min, sans analyse du refroidissement, pour obtenir une représentation du comportement thermique du bois jusqu'à sa combustion totale.

II.B.4. Analyse du comportement hygroscopique

II.B.4.a. Mesure de la teneur en eau

Le comportement hygroscopique de la farine de bois est étudié par analyse de l'évolution de la teneur en eau d'un échantillon initialement séché puis placé dans différentes conditions d'humidité relative.

Création d'enceintes à humidité contrôlée

La norme NF EN ISO 483 permet la création de petites enceintes de conditionnement (volume inférieur à 200 dm^3) en utilisant des solutions aqueuses saturées en sels chimiques pour maintenir l'humidité relative à une valeur constante. Les différents sels utilisés, ainsi que les taux d'humidité relative correspondants sont présentés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 - Humidité relative (HR) de l'air au-dessus de solutions salines aqueuses saturées à 20°C et solubilités des sels utilisés

Solutions salines aqueuses saturées	HR (%) à 20 °C	Solubilité (g.L-1)
Hydroxyde de potassium (KOH)	9	1100
Chlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2$, $6H_2O$)	33	1670
Nitrate de magnésium hexahydraté ($Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$)	54	1250
Bromure de sodium (NaBr)	59	733
Chlorure de sodium (NaCl)	75	357
Sulfate de potassium (K_2SO_4)	98	120

Les enceintes sont réalisées à partir de bocaux hermétiques en verre dans lesquels sont placés un tube en PVC et une grille en fer pour servir de support à l'échantillon analysé (Figure II-6). La solution saline est constituée de 20 mL d'eau déminéralisée et de la quantité de sel chimique nécessaire pour arriver à la saturation plus 10%. Par exemple, pour les enceintes à 33% d'humidité relative, la solution est composée de 20 mL d'eau pour 36,74 g ($1670 * 1{,}1 * 20/1000$) de chlorure de magnésium hexahydraté. Le système tube-grille permet de maintenir l'échantillon dans l'enceinte en évitant tout contact direct avec la solution aqueuse.

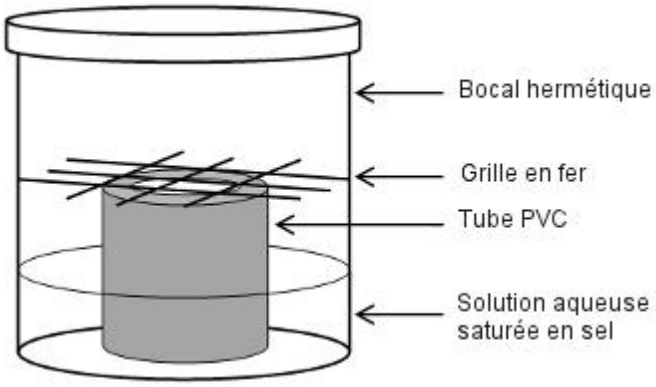

Figure II-6 - Petites enceintes à humidité contrôlée

Protocole expérimental

Un échantillon de 200 mg de farine de bois (granulométrie 250 µm) est réparti de façon homogène dans une capsule cylindrique en plastique de 35 mm de diamètre. L'échantillon est d'abord séché en étuve à 90°C pendant 48 h afin d'atteindre l'état anhydre

du bois (paragraphe II.A.2.b.). Son poids est alors relevé (m_0), puis, l'échantillon est placé dans une mini-enceinte de conditionnement. Dans cette configuration, seule la surface supérieure de l'échantillon est en contact avec l'air contenu dans l'enceinte. La masse de l'échantillon est relevée régulièrement au moyen d'une balance analytique KERN de modèle ABJ. La précision de la pesée est d'un dixième de milligramme. Le conditionnement est réalisé jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon, montrant que l'équilibre hygroscopique est atteint. Cinq échantillons sont analysés pour chaque humidité relative de manière à observer la répétitivité de l'essai et la dispersion des caractéristiques des farines étudiées. Les conditions d'essai sont similaires pour les farines non-traitée et traitée. A partir des données récoltées, la teneur en eau des échantillons, x, est calculée selon la formule suivante (paragraphe I.A.2.b.) :

$$x = \frac{(m - m_0)}{m_0} * 100 \qquad \textbf{II-7}$$

Avec m la masse d'un échantillon de bois à l'instant considéré et m_0 sa masse à l'état anhydre.

Les courbes d'adsorption des farines de bois étudiées sont tracées pour chaque humidité relative. Elles représentent l'évolution de la teneur en eau du bois depuis l'état anhydre jusqu'à l'équilibre. Pour l'humidité relative la plus élevée, 98 %, l'équilibre est proche du point de saturation des fibres.

II.B.4.b. Sorption dynamique de vapeur (DVS)

La sorption dynamique de vapeur (DVS) est utilisée pour étudier l'interaction entre la vapeur d'eau et la farine de bois sur plusieurs cycles de sorption. Le laboratoire ne disposant pas de l'appareillage nécessaire, l'étude a fait l'objet d'une collaboration avec l'EMPA (laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche) de Dübendorf (Suisse).

L'appareil utilisé est le VTI-SA+ de TA Instruments. Un échantillon de farine de bois de 60 mg est maintenu dans une chambre à température contrôlée (25°C). La masse de l'échantillon est mesurée par la microbalance de l'appareil (précision 0,1 µg) au cours de l'essai. La pression est maintenue constante afin de minimiser les variations du poids associées aux forces d'Archimède et de trainée. La plage d'humidité relative est parcourue en dix paliers : [5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95] %. A chaque palier, le taux d'humidité relative est maintenu constant dans la chambre jusqu'à l'équilibre hygroscopique, considéré atteint lorsque la masse de l'échantillon varie de moins de 0,001% en 5 min. L'adsorption et la désorption de la vapeur d'eau sur l'échantillon sont ainsi étudiées sur deux cycles de

sorption complets. L'essai est réalisé dans les mêmes conditions pour les bois non-traité et fluoré.

Cette méthode permet une mesure plus rapide et plus précise de la teneur en eau de la farine de bois que la méthode des sels précédemment utilisée, et, ce, sur toute la plage d'humidité relative. De plus, l'échantillon étant conservé à l'intérieur de l'enceinte pendant toute la durée de l'essai, on s'affranchit des paramètres environnementaux, à savoir la température et l'humidité relative de la pièce où sont réalisés les essais.

II.B.4.c. Mesure du temps d'absorption d'une microgoutte d'eau

Le caractère hydrophile de la farine de bois, accentué par sa porosité, rend impossible une mesure d'angle de contact classique. Aussi, cette mesure a été remplacée par une évaluation du temps d'absorption d'une microgoutte de volume défini par l'échantillon de farine de bois.

Appareillage

L'appareil utilisé est le Easy Drop de Krüss (Figure II-7), avec une caméra Stringray (61 images par seconde pour une résolution de 780×580 px). La seringue est pilotée par un moteur permettant la création d'une microgoutte de volume connu avec une précision de 0,1 µL. Une fois la microgoutte en sortie de seringue, le plateau porte-échantillon est remonté manuellement pour déposer la microgoutte à la surface de l'échantillon. L'appareil est piloté par le logiciel DSA 100 qui permet également l'enregistrement de vidéos, le traitement des images, et la mesure des angles de contact.

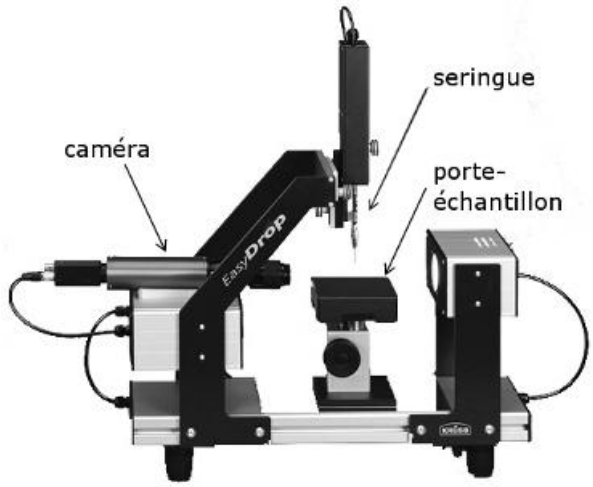

Figure II-7 – Appareillage pour la mesure d'angle de contact

Pastillage de la farine de bois

La mesure nécessite une surface plane et assez grande pour y déposer une goutte d'eau de 1 µL minimum, soit une sphère d'environ 0,6 mm de diamètre. La farine de bois étudiée ayant une granulométrie moyenne inférieure à 250 µm, les particules sont trop petites pour que l'essai soit possible. Aussi, la fabrication de pastilles a-t-elle été envisagée. Le pastillage est réalisé au moyen d'une presse sous vide et d'un moule de forme cylindrique. Chaque pastille est constituée de 250 mg de farine de bois, et possède un diamètre de 15 mm pour une hauteur de 2 mm. Aucun additif n'est ajouté au bois lors du pastillage, et la pression de mise en œuvre est identique pour toutes les pastilles. Les échantillons obtenus sont assez compacts pour être manipulés au moyen d'une pince et leur surface est relativement plane (Figure II-8).



Figure II-8 – Pastilles de farine de bois non-traitée (haut) et fluorée (bas)

Protocole expérimental

Une microgoutte d'eau de 5 µL de volume, correspondant à une sphère d'environ 1 mm de diamètre, est déposée à la surface d'une pastille. Dès son dépôt la goutte est absorbée par le bois, diminuant jusqu'à disparaitre totalement dans l'échantillon en ne laissant qu'une bosse à la surface, due à un probable gonflement du bois. Le dispositif expérimental possédant une caméra rapide, le temps d'absorption de la microgoutte peut être évalué de manière quantitative. Plusieurs vidéos sont réalisées sur différents échantillons afin d'étudier la vitesse d'absorption de la farine avant et après traitement.

II.B.5. Analyses morphologiques

II.B.5.a. Microscopie optique

La microscopie optique est utilisée pour évaluer la répartition granulométrique des particules de bois dans les farines traitées et non-traitées. Un échantillon de farine de bois est balayé au moyen d'un microscope optique Blesser LCD avec zoom maximum de 32x et acquisition numérique. L'analyse d'image, réalisée avec le logiciel ImageJ, permet de déterminer la taille moyenne des particules observées et leur distribution.

II.B.5.b. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'obtention d'images en relief et en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle utilise le principe des interactions électrons-matière. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons. Les particules réémises lors de cette interaction sont renvoyées et analysées par les différents détecteurs de l'appareil qui reconstruit ainsi l'image de la surface analysée.

Pour les besoins de cette étude, l'imagerie MEB est utilisée pour analyser la morphologie de la farine de bois non-traitée dans un premier temps, puis pour contrôler l'état de surface après traitement, dans un second temps. L'analyse est réalisée au moyen d'un microscope PHENOM FEI.

II.C. Outils utilisés pour la mise en œuvre

II.C.1. Calculs préliminaires

Un calcul préliminaire est effectué pour définir la masse de chacun des composants en fonction du taux de renforts souhaité. Le taux volumique de fibres (v_f) étant fixé, il est possible de déterminer le volume de fibres et de matrice à incorporer connaissant le volume total du moule (V_m). Un simple calcul, basé sur la densité des deux matériaux (respectivement d_f et d_r), permet alors d'évaluer la masse de fibres (m_f) et de résine (m_r) :

$$m_f = d_f . v_f . V_m \quad \text{et} \quad m_r = d_r . (1 - v_f) . V_m \qquad \textbf{II-8}$$

En tenant compte des difficultés de mise en œuvre et de la granulométrie des renforts (250 µm), il est décidé d'étudier deux taux volumiques de fibres : 20% et 40%. Les densités des matrices sont données par le fournisseur (paragraphe II.A.1). Pour le bois, on utilise la densité absolue déterminée au paragraphe II.B.1.

Pour le polyester insaturé, il faut également tenir compte du pourcentage de retrait de la matrice, donné à 7,5% du volume. Ainsi le volume de matrice est multiplié par un facteur 1,075 lors du calcul de masse (équation II-9). De plus, la quantité de catalyseur (Luperox®) nécessaire à la polymérisation du polyester insaturé est évaluée à 1% de la masse de résine, selon les consignes du fournisseur.

$$m_r = d_r * 1{,}075 . (1 - v_f) . V_m \qquad \textbf{II-9}$$

II.C.2. Extrusion bivis

II.C.2.a. Appareillage et procédé

Machine d'extrusion

La machine d'extrusion utilisée est le modèle Haake Minilab II, de Thermo Scientific, muni d'un canal de recirculation (Figure II-9). Elle est dotée d'un système de deux vis corotatives, coniques et aux profils conjugués. Le diamètre des vis varie de 4 à 8 mm, et leur longueur est de 120 mm. La température est uniforme sur toute la longueur du fourreau et du canal de recirculation. Le système complet peut contenir un volume de 7 cm^3 de matière à transformer (soit environ 5 g). Un clapet permet l'ouverture et la fermeture du circuit pour passer de la phase de mélange à la phase d'éjection de la matière. La filière a une forme rectangulaire aplatie.

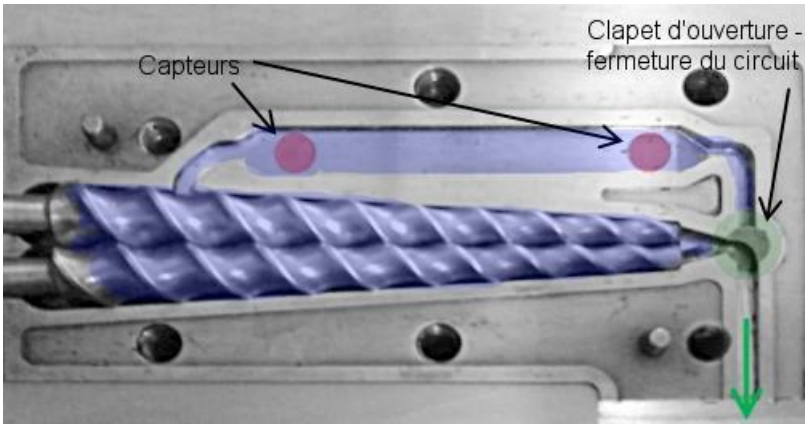

Figure II-9 – Vis corotatives et circuit d'extrusion de l'extrudeuse MiniLab

Procédé

La farine de bois et les granulés de PA 11 sont injectés dans la machine par la même trémie d'alimentation. Les deux vis assurent le transport et le mélange de la matière. Le mélange est effectué en cycle fermé puis le circuit est ouvert et le composite est extrudé sous forme de fil. Plusieurs durées de cycle fermé ont été testées : 1 min et 2 min pour le PA11 ; 2 min, 4 min et 6 min pour le composite bois-PA11. La température est maintenue à 220°C à l'intérieur de l'appareil, suivant les conseils du fournisseur, pendant la durée des cycles et l'éjection de la matière. Le refroidissement à l'air libre permet une solidification rapide. La matière solidifiée est récupérée au moyen d'une spatule.

II.C.2.b. Un appareillage inadapté aux composites bois-polyamide 11

Lors de la mise en œuvre par extrusion, le PA 11 se teinte d'une couleur jaunie en sortie de chaine, sa couleur normale étant blanche. Ce changement de couleur peut être dû à une modification du taux de cristallinité du polymère, voire même à de l'oxydation. Une analyse par DSC a été conduite sur deux échantillons de PA 11 : un granulé reçu du fournisseur et un échantillon prélevé après extrusion, pour déterminer la raison de ce changement de couleur. Les pics de fusion (phase de chauffe) et de cristallisation (phase de refroidissement) des deux échantillons analysés sont donnés en Figure II-10. Le PA 11 sous sa forme initiale possède un double pic de fusion, le pic principal atteignant son maximum à 189°C, et le plus petit à 181°C. Ces deux pics sont associés à différentes cristallites de la phase organique; les cristallites les plus stables correspondant au pic de fusion à la température la plus élevée (David *et al.*, 2012). La courbe obtenue correspond à celle trouvée dans la littérature (Price, 1997).

Le pic de fusion de l'échantillon analysé après extrusion est déformé. Sa température de fusion est légèrement plus élevée, environ 190°C. Cette augmentation de la température de fusion peut être expliquée par une éventuelle contrainte interne due à la phase d'extrusion.

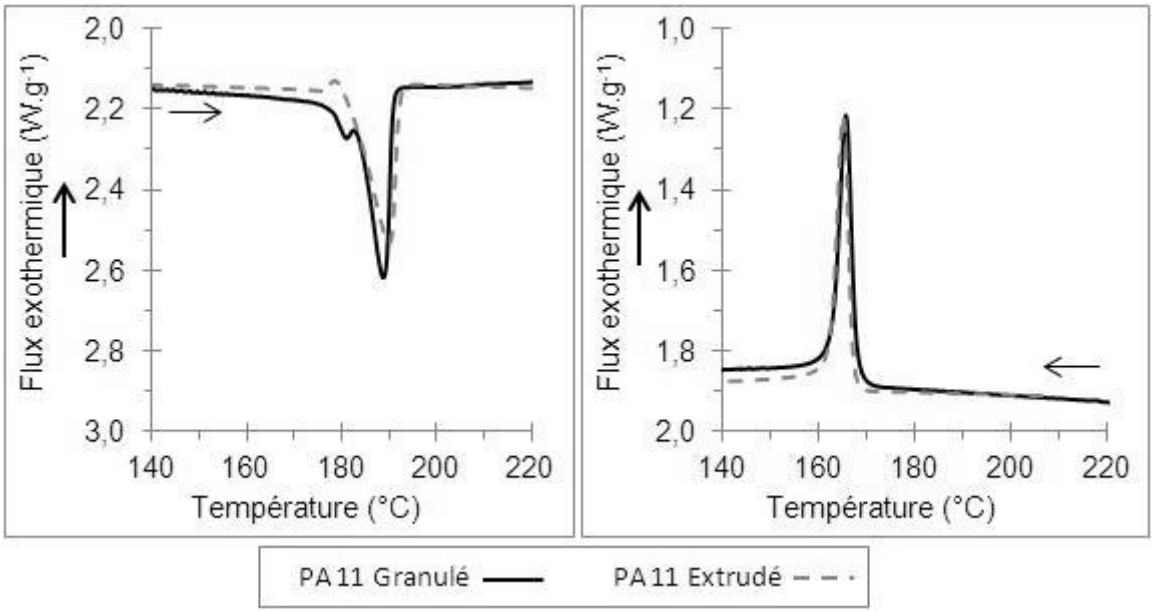

Figure II-10 – Pics de fusion (gauche) et de cristallisation (droite) du PA 11 analysé par DSC avant et après extrusion

Le taux de cristallinité de l'échantillon tel que reçu par le fournisseur peut alors être calculé à partir de son enthalpie de fusion ($\Delta_{fus}\,H$) :

$$\chi_c = \frac{\Delta_{fus}\,H}{\Delta_{fus}\,H^0} \qquad \textbf{II-10}$$

Où $\Delta_{fus}\,H^0$ est l'enthalpie de fusion du matériau théoriquement cristallin à 100% ($\Delta_{fus}\,H^0 = 189\,J/g$ selon Liu *et al.* (1998)).

L'enthalpie de fusion du polymère étudié peut être déterminée à partir de l'aire sous le pic de fusion. En divisant cette aire par la vitesse de chauffe (égale à 5°C/min), on obtient l'enthalpie de fusion (en J/g) :

$$\Delta_{fus}H = \frac{Aire\ du\ pic\ de\ fusion}{Vitesse\ de\ chauffe} \qquad \textbf{II-11}$$

Les calculs sont réalisés par une somme d'aire de petits intervalles définis par le pas de temps des données. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau II-4. Le taux de cristallinité du PA est diminué après extrusion, passant de 21,5% à 18%.

Cette diminution du taux de cristallinité peut être expliquée par un refroidissement trop rapide en fin de chaine d'extrusion. Les taux de cristallinité mesurés sont cohérents avec les valeurs trouvées dans la littérature, comprise entre 20% (David *et al.*, 2012) et 30% (Ricou *et al.*, 2005).

Tableau II-4 - Enthalpies de fusion et de recristallisation du PA 11 avant et après extrusion

	PA 11 Granulé	PA 11 Extrudé
$\Delta_{fus}H$ (J/g)	40,7	34,0
χ_{c1} (%)	21,5	18,0

Les pics de recristallisation observés lors de la phase de refroidissement sont similaires pour les deux échantillons étudiés. La vitesse de refroidissement étant la même, les taux de cristallinité des échantillons après étude seront équivalents. Cette observation suggère que le PA 11 n'a pas été dégradé lors de l'extrusion, sa couleur jaunie était due à un défaut de cristallisation, en raison de la rapidité de refroidissement en fin de chaîne.

La chaîne d'extrusion utilisée ici ne possède pas les caractéristiques nécessaires pour la mise en œuvre du PA 11. En effet, le fournisseur conseille une mise en œuvre avec

une chaine d'extrusion équipée d'un réglage en température variable sur les zones utiles de la vis (alimentation, compression, pompage, fin). Cette variation des températures le long de la chaîne d'extrusion permet de mieux contrôler les vitesses de fusion et de cristallisation du polymère. De plus, il est recommandé d'utiliser une vis avec une zone de compression longue pour garantir un flux constant et l'homogénéité du matériau.

Par ailleurs, lors de la mise en œuvre des composites bois-PA11, le matériau obtenu a pris une couleur marron foncé, voire noire, même pour le cycle le plus court (2 min). Cet aspect peut être le signe d'une modification du bois due à une trop longue exposition à haute température (220°C). La configuration de la machine d'extrusion ne permet pas un ajout retardé de la farine de bois, imposant aux renforts un séjour prolongé à haute température et, par conséquent, une dégradation. De plus, la machine d'extrusion n'offrant pas la possibilité d'un moulage en bout de chaine, une mise en forme sous compression est nécessaire pour l'obtention d'éprouvettes adaptées aux essais mécaniques. Cette étape supplémentaire nécessite une seconde chauffe, à 190°C, des compounds PA11 ou bois-PA11 obtenus, ce qui entrainerait une dégradation thermique supplémentaire de la farine de bois.

La qualité des compounds obtenus et la difficulté de réalisation n'encourageaient pas à poursuivre dans cette voie. Une recherche a été faite auprès de laboratoires partenaires pour essayer de trouver un équipement plus approprié. La seule chaîne d'extrusion disponible était de taille industrielle, et par conséquent, inadaptée aux quantités de matières dont nous disposions pour cette étude. Le procédé de mise en œuvre par extrusion a ainsi dû être abandonné en cours de projet, faute d'un appareillage adapté.

II.C.3. Moulage par compression à chaud

II.C.3.a. Appareillage

Presse

La mise en œuvre des composites à matrice polyester est réalisée au moyen d'une presse chauffante SATIM. L'appareil est constitué de deux plateaux chauffants de forme carrée de 400 mm de côté. Chacun des plateaux est asservi en température par un programme indépendant. Ainsi la température peut être réglée de manière différente sur les faces supérieure et inférieure des matériaux mis en œuvre. Le plateau supérieur est totalement fixe, alors que le plateau inférieur est monté sur un vérin vertical. Il peut être asservi en pression, le réglage s'effectuant en Newton. La presse peut être utilisée en mode manuel ou automatique. La plage de température est réglable entre l'ambiante et 500°C.

L'effort exercé par le plateau inférieur peut varier entre 5 kN et 120 kN. En mode automatique, il est possible de programmer des rampes et plateaux pour la température et la pression (plateau inférieur uniquement). Deux types de refroidissements sont possibles : à l'air ou à l'eau, le refroidissement à l'eau étant plus efficace.

Conception du moule

Au début de l'étude, le laboratoire disposait d'un moule en aluminium en deux parties de forme carré de 300 mm de côté. La partie inférieure du moule possédait un bord de 8 mm de hauteur, et la partie supérieure, contre-moule, une hauteur de 6 mm d'épaisseur. Le moule permettait ainsi la fabrication de plaques carrées de 300 mm de côté et 2 mm d'épaisseur. Des évents étaient disposés sur la face intérieure du contre-moule, débouchant sur les côtés. Leur présence devait garantir l'évacuation de l'air au moment de la mise en œuvre.

Il fut rapidement constaté que ce moule n'était pas adapté aux besoins de l'étude pour trois raisons :

- La taille du moule (180 cm^3) demandait un apport en matière conséquent : environ 90 g de farine de bois pour une plaque de composite contenant une proportion volumique de 40% de bois. Or les traitements développés à l'échelle du laboratoire ne permettent qu'un approvisionnement limité (4 g de matière traitée par cycle pour la fluoration).
- Les évents ne remplissaient pas correctement leur fonction : une partie de la matière, résine et renforts, était éjectée lors de la mise sous pression alors que l'air se retrouvait piégé à l'intérieur, créant des inclusions dans le composite.
- Le moule ayant été utilisé pour de précédentes études et ayant servi à la fabrication de nombreuses plaques de différents matériaux, il présentait des défauts de surface non-négligeables, malgré un nettoyage et un polissage avant chaque utilisation.

Il a donc été décidé de faire fabriquer un moule de taille plus petite et sans évent. La conception du moule a été réalisée sous le logiciel Catia V5. Les proportions du moule d'origine ont été reprises et la largeur initiale (300 mm) a été divisée par trois. L'épaisseur des plaques (2 mm) a été conservée. L'usinage a ensuite été confié au Centre de Transfert et de Technologie de l'IFMA. Moule et contre-moule ont été usinés dans un même bloc en aluminium. Les faces internes des deux pièces ont été polies afin de garantir un bon état de surface des plaques fabriquées.

II.C.3.b. Procédé de moulage

Mise en œuvre du polyester non renforcé

La mise en œuvre du polyester est assez simple. La résine liquide est versée dans le moule, qui est ensuite fermé et installé dans la presse. Les programmes de pression et température sont lancés simultanément. Les deux plateaux sont asservis en température selon le même programme : une rampe de température de 20°C à 80°C à 5°C/min, puis un palier avec maintien à 80°C pendant 2 h, et enfin un refroidissement à 20°C à 2°C/min. Le moule est maintenu sous pression pendant toute la durée du programme. Une fois le refroidissement terminé, la pression est relâchée et le moule est sorti de la presse. Le démoulage est délicatement effectué au marteau et au burin.

Mise en œuvre des composites

La mise en œuvre des composites est plus délicate car il faut ajouter l'étape du mélange. Deux techniques ont été envisagées :

- un mélange préalable de la farine de bois avec la résine suivi d'un étalage dans le moule,
- un étalage homogène de la farine de bois directement dans le moule puis ajout de la résine.

La première technique est couramment employée dans la mise en œuvre de composites renforcés par des fibres courtes. La seconde est généralement réservée aux fibres longues. Toutefois, la résine polyester étant particulièrement visqueuse (viscosité Brookfield à 25°C M2V50 : 3,2 dPa.s), la matière obtenue après mélange avec la farine de bois était trop pâteuse pour être convenablement répartie dans le moule. De plus, le bois possède une densité absolue comparable à celle de la résine polyester, c'est également un matériau poreux et facilement compressible. Ces propriétés permettent un écoulement de la résine sans déplacement des particules de bois compactées dans le moule.

La mise en œuvre des composites bois-polyester est ainsi effectuée en quatre étapes :

(1) Étalage de la farine dans le moule

(2) Compactage de la farine sous presse pour assurer une répartition convenable des particules

(3) Ajout de la résine et fermeture du moule

(4) Mise en œuvre sous presse suivant un programme identique à celui de la résine non chargée

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle dépend grandement de l'opérateur lors du remplissage du moule, ce qui peut poser des problèmes de reproductibilité.

II.C.3.c. Réglage des paramètres

Outre l'usinage du moule, un réglage préalable de plusieurs paramètres de mise en œuvre a été nécessaire.

Température

La résine polyester utilisée ayant fait l'objet de précédentes études au laboratoire, la température nécessaire à sa mise en œuvre était connue. Le cycle de température n'a pas nécessité de réglage particulier.

Pression

La pression a demandé un intérêt tout particulier. En effet, une pression trop faible ne garantissait pas la fermeture du moule ni l'évacuation des bulles d'air, alors qu'une pression trop forte provoquait un déplacement de la matière. Dans le cas de la résine polyester, ce déplacement se concrétisait par des dessins d'écoulement de fluide à la surface du matériau. Dans le cas du composite, une trop forte pression engendrait une très mauvaise répartition du bois avec des zones totalement vides de fibres et d'autres fortement chargées, voire sèches. Le réglage a été réalisé par expériences successives en procédant par dichotomie. Avec un effort de 10 kN, la plaque obtenue avait une épaisseur variant de 2,1 mm à 2,5 mm au lieu des 2 mm escomptés. Avec un effort de 100 kN, une quantité non négligeable de résine était rejetée hors du moule au niveau de la ligne de jointure et la répartition du bois était inhomogène. Des essais successifs ont permis le réglage de l'effort à 60 kN, offrant un compromis entre répartition des renforts et épaisseur constante de la plaque. La quantité de matière éjectée hors du moule pendant la mise en œuvre est réduite à environ 10 %. Par ailleurs, les défauts présents dans les plaques semblent être réduits. Dans le cas du polyester, les plaques fabriquées après réglage de la pression ne comportent plus d'inclusions d'air sur leur partie centrale, mais uniquement sur les bords.

Choix de l'agent démoulant

Au début de l'étude, une cire de démoulage classique, adaptée au polyester, était utilisée. La cire était appliquée dans le moule, préalablement nettoyé à l'acétone et poli au

papier abrasif, au moyen d'un pinceau puis essuyée avec du coton après 20 min de séchage.

Les premiers essais réalisés avec un mélange bois-polyester ont montré que la cire n'était pas adaptée aux composites. La matière adhérait au moule, créant des problèmes de démoulage conséquents et parfois une rupture de la plaque. Une autre solution fut alors adoptée : l'utilisation d'une feuille de téflon. Disposée sur les deux parties du moule, elle permet un démoulage facile et rapide (Figure II-11). Une même feuille peut être utilisée pour la mise en forme de plusieurs plaques de composites, et le nettoyage du moule est facilité. La qualité des surfaces des plaques obtenues est aussi améliorée, mais leur épaisseur est réduite.

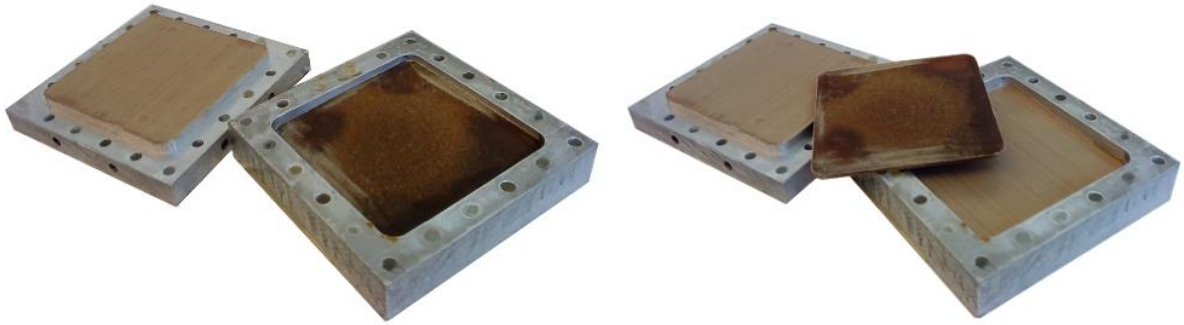

Figure II-11 – Moule et plaque de composite polyester-bois au démoulage avec feuille de Teflon

II.C.4. Vérification du taux de renforts

II.C.4.a. Évaluation du taux massique réel

Durant l'étude, des composites bois-polyester avec deux taux volumiques de farine de bois différents (20% et 40%) ont été fabriqués. En raison de la perte de matière lors de la mise en œuvre, ce taux est purement théorique. En effet, lors de la compression, l'intervalle entre les deux parties du moule génère une perte de matière par bavure. La taille de cet intervalle étant restreinte par la haute pression (60 kN, soit 3,55 MPa), il est légitime d'estimer que la matière perdue est uniquement constituée de résine. La quantité de bois présente dans chaque composite est donc connue, elle est de 5 g pour le composite avec un taux de renforts volumique de 20% et 10 g pour celui à 40%. Par simple pesée des plaques de composites, il est ainsi possible de déduire le taux massique réel de farine de bois.

A partir du taux massique, on peut estimer le taux volumique de renforts. Pour cela, il faut connaitre le volume exact des plaques, ainsi que la porosité du matériau. Pour déterminer le volume, les dimensions des plaques de composites sont mesurées au pied à

coulisse. Les dimensions réelles, inférieures aux dimensions initiales du moule en raison de l'utilisation des feuilles de téflon utilisées lors du moulage, sont ainsi vérifiées. La porosité est déterminée suivant la méthode décrite au paragraphe suivant.

II.C.4.b. Détermination de la porosité

Les principales méthodes utilisées pour évaluer le taux volumique de renforts ne sont pas adaptées aux composites bois-polyester en raison de la fragilité des fibres végétales. En effet, les techniques classiques requièrent l'utilisation d'acides (acide sulfurique pour les fibres de carbone) ou encore une pyrolyse du matériau. Dans les deux cas, la farine de bois serait consumée avant la matrice polyester.

Aussi, une méthode non-destructive a été utilisée en se basant sur la tomographie par rayon X pour évaluer la porosité des composites. Le taux volumique de renforts pourra en être déduit.

Les composites bois-polyester sont analysés au moyen d'un micro-tomographe à rayon X SkyScan1174 compact de Bruker. L'appareil permet la reconstruction 3D d'un échantillon de dimensions 100 x 100 mm^2. La reconstruction 3D est composée de 480 images représentant des sections de l'échantillon scanné. Ces images sont traitées de manière à déterminer le taux de pores contenu dans les composites analysés. Pour cela, un traitement d'image est réalisé de manière à différencier la matière (bois et polyester) des pores inclus à l'intérieur. Les images étant en niveau de gris (compris entre 0 et 255), deux seuillages sont réalisés : le premier permet d'isoler l'échantillon de l'espace environnant, définissant ainsi la zone d'étude, et le second d'identifier les pores présents dans cette zone. Pour chaque matériau étudié, cinq images sont traitées manuellement sous le logiciel ImageJ pour définir les deux seuils. Puis, l'analyse est automatisée sous le logiciel Matlab. Le programme s'effectue en deux phases : évaluation de l'aire de la zone d'étude (composite) et évaluation de l'aire occupée par les pores. La porosité est alors évaluée pour chaque section en faisant le rapport des deux aires :

$$p = \frac{Aire\ des\ pores}{Aire\ du\ composite} \qquad \textbf{II-12}$$

Le programme fournit en réponse l'aire du composite, le nombre de pores et l'aire de chacun, ainsi que la porosité évaluée pour chaque image. Une moyenne est réalisée sur les 480 images traitées de manière à estimer la porosité volumique du matériau. Le choix des seuils et les calculs seront détaillés au chapitre IV.

II.D. Traitement de la farine de bois

Deux traitements ont été envisagés au cours de cette étude : l'utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant et la fluoration directe de la farine de bois.

II.D.1. Utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant

II.D.1.a. Difficultés de mise en œuvre

Il a été envisagé d'utiliser l'huile de ricin comme agent couplant entre la farine de bois et le polyamide 11 en raison des affinités de l'huile avec ces deux matériaux. L'huile de ricin est à la base de la fabrication du PA 11. Elle intervient dans la confection de cires pour le traitement du bois brut, notamment pour sa protection face à l'eau. De récentes études mettent également en avant l'efficacité de l'huile de ricin dans l'amélioration de l'interphase de composites à matrice bio-polymère et renforts végétaux (paragraphe I.D.2.b). De plus, la mise en œuvre des composites bois-PA 11 étant envisagé par extrusion, l'huile de ricin pouvait être directement intégrée au mélange. Toutefois, les difficultés de mise en œuvre rencontrées n'ont pas rendu possible cette étude (paragraphe II.C.2.b).

L'utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant avec la résine polyester a alors été considérée. Un traitement par macération de la farine dans l'huile de ricin a été réalisé. Un échantillon de farine de bois de 5 g a été placé dans 50 mL d'huile, laissé à macérer 24 h, puis filtré. Après filtration, une pate huileuse a été obtenue. Le poids de l'échantillon montrait que la séparation solide-liquide n'avait pas été complètement réalisée. Plus de 50% de l'huile utilisée était encore contenue dans le produit. La température d'ébullition de l'huile de ricin (350°C) ne permettait pas une séparation par chauffe. Cette méthode de traitement a ainsi dû être abandonnée.

L'ajout direct de l'huile lors du mélange de la farine de bois avec la résine de polyester liquide fut alors considéré.

II.D.1.b. Traitement inadapté à la résine polyester

Un composite bois-ricin-polyester a été mis en œuvre avec 20% de farine de bois, 5% d'huile de ricin et 75% de résine polyester par compression à chaud, selon le procédé décrit au paragraphe II.C.3. La caractérisation en traction et en flexion du composite a été réalisée suivant les méthodes décrites aux paragraphes II.E.1.a et II.E.1.b. Six éprouvettes ont été testées pour chaque type d'essai. Les courbes contraintes-déformations obtenues

pour les composites bois-polyester (20-80%) et bois-ricin-polyester (20-5-75%) sont données à la Figure II-12.

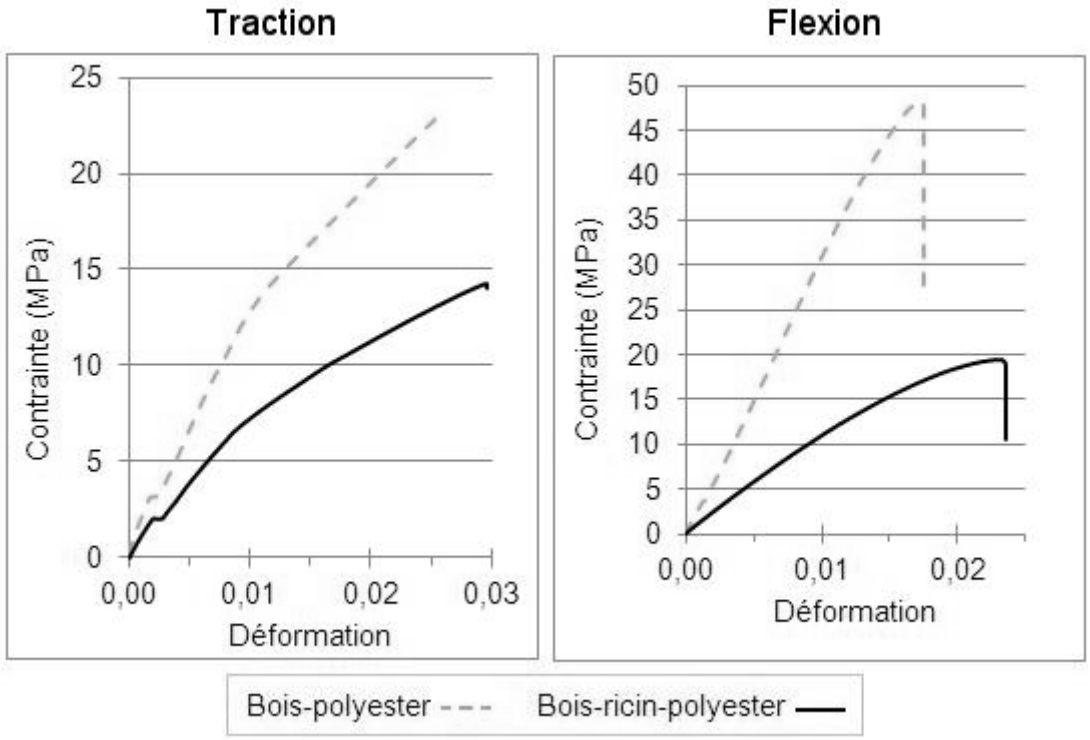

Figure II-12 – Courbes de flexion des composites bois-polyester et bois-huile de ricin-polyester

En traction comme en flexion, on observe une forte diminution du module d'élasticité et de la contrainte à rupture du composite après ajout de l'huile de ricin (Tableau II-5). En traction, le module d'élasticité diminue de 68%, et la contrainte à rupture de 36%. En flexion, le module d'élasticité est diminué de 63%, et la contrainte à rupture de 76%. Les propriétés en flexion sont particulièrement détériorées.

Tableau II-5 - Propriétés en traction et en flexion des composites bois-polyester avec et sans huile de ricin

		Composite bois-polyester	Composite bois-polyester-ricin
TRACTION	Module d'élasticité (GPa)	3,2 ± 0,2	1,0 ± 0,1
	Contrainte à rupture (MPa)	17,4 ± 3 4	12,7 ± 1,5
FLEXION	Module d'élasticité (GPa)	2,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1
	Contrainte à rupture (MPa)	51,1 ± 2,5	12,3 ± 4,2

De plus, le composite bois-ricin-polyester dégage une odeur propre à la résine polyester liquide qui aurait dû disparaitre après la réticulation du polymère. Une analyse par DSC a été réalisée sur le composite bois-ricin-polyester afin de vérifier ce problème de réticulation. Un échantillon de 35 mg de composite a été chauffé de 30°C à 400°C à la vitesse de 5°C/min. Lors de la chauffe, un pic exothermique est apparu aux alentour de 125°C, confirmant que la résine n'avait pas totalement réticulé pendant la mise en œuvre.

L'huile de ricin fragilise la matrice polyester et ne renforce pas l'interface fibres-matrice. Le traitement est inadapté à ce type de résine.

II.D.2. Fluoration directe de la farine de bois

Les différents traitements par fluoration directe sont réalisés à l'ICCF (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand) qui dispose du matériel et du savoir-faire nécessaires.

II.D.2.a. Essais préliminaires

Des essais préliminaires ont été réalisés pour observer l'effet du greffage d'atomes de fluor sur la farine de bois. Deux procédés différents furent utilisés pour fluorer un petit échantillon de farine.

Traitement gaz-solide (méthode dynamique)

Un échantillon de 200 mg de farine de bois est placé dans un réacteur placé dans une atmosphère contrôlée. L'échantillon est d'abord chauffé à 120°C pendant 12 h sous vide pour éliminer les molécules d'eau adsorbées lors de l'exposition à l'air libre. Puis, l'échantillon est placé à température ambiante sous atmosphère fluorée avec un flux constant de gaz F_2 pendant diverses durées (20, 40 et 60 min). La pression du gaz est fixée à 1 atm et le réacteur est ouvert vers le piège en chaux sodée pour maintenir le flux. Les molécules de F_2 n'ayant pas réagi sont fixées par réaction avec ce piège. Après fluoration, un balayage de N_2 à 150°C est réalisé pour éliminer les traces de molécules F_2, HF et CF_4 non désirées.

Traitement gaz-solide avec un agent fluorant solide

La procédure en trois étapes est reprise, à ceci près que le gaz F_2 est remplacé par du difluorure de xénon (XeF_2) solide qui présente une pression de vapeur saturante suffisante pour permettre la réaction entre le XeF_2 gazeux et le polymère à la température choisie, soit 60°C. Une atmosphère réactive est créée dans le réacteur par l'équilibre gaz-solide de l'agent fluorant ($XeF_2(s) \leftrightarrow XeF_2(g)$). Au cour de la réaction, le difluorure de xénon

gazeux se décompose selon l'équation suivante : $XeF_2(g) \rightarrow Xe(g) + 2F^{\bullet}$, libérant deux fluors atomiques qui vont réagir avec le bois en se greffant sur ses constituants. La réaction est menée jusqu'à consommation totale de XeF_2, elle dure approximativement 12 h.

II.D.2.b. Appareillage et procédé de fluoration (méthode statique)

Les résultats des essais préliminaires étant encourageants, il a été aussi envisagé de développer un protocole permettant le traitement d'une plus grande quantité de farine de bois. En effet, comme vu au paragraphe II.C, la fabrication d'une seule plaque de composite nécessite 10 g de farine de bois.

Le traitement est réalisé dans un réacteur en nickel passivé avec une couche de fluorure de nickel (NiF_2). La Figure II-13 montre la disposition de l'appareil. L'arrivée de gaz se situe sur la gauche du réacteur et l'évacuation des réactifs et sous-produits se fait sur la droite de l'appareil. L'échantillon à traiter est positionné sur un plateau de 45 cm de long et 4 cm de large. L'épaisseur de l'échantillon est maintenue inférieure à 2 mm sur toute sa longueur pour favoriser une réaction homogène. Ce dispositif permet de fluorer 4 g de farine de bois.

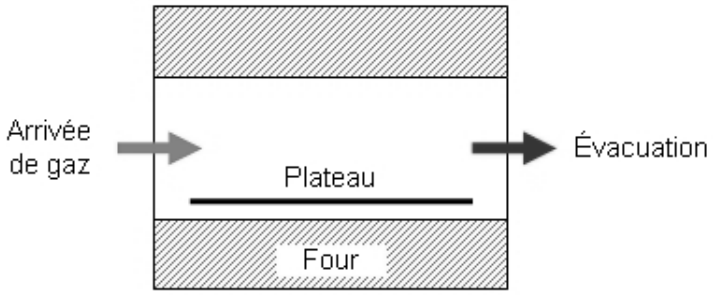

Figure II-13 – Dispositif de fluoration directe

Le traitement s'effectue en quatre étapes. Tout d'abord, l'échantillon est complètement séché par un dégazage sous atmosphère azote (N_2) et vide partiel sous une pression de 53 mbar à 150°C pendant 2 h, afin d'éliminer l'eau adsorbée sur le bois. Cette étape préliminaire est primordiale pour préserver l'homogénéité du traitement. En effet, la présence d'eau engendrerait une réaction secondaire non désirée ($2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$). Les molécules HF créées agiraient alors comme catalyseur pour la réaction de fluoration conduisant à une inhomogénéité du traitement sur l'échantillon. Puis, la fluoration directe est réalisée à température ambiante et sous vide partiel (993 mbar) par injections successives de F_2 en complément de N_2 pendant 3 h (en réacteur fermé). Ensuite, pour terminer la réaction et éliminer le F_2 restant, le réacteur est à nouveau balayé par du N_2 pendant 2 h pour déplacer le fluor vers le piège en chaux sodée. Enfin, un post-traitement est réalisé à

150°C pendant 1 h sous atmosphère N_2 pour éliminer toutes traces résiduelles de molécules HF et CF_4 et renforcer les liaisons C-F. Ceci fixe les atomes de fluor et évite toute réaction parasite lors de l'utilisation de la farine de bois fluorée.

A l'issue du premier essai, une inhomogénéité du traitement a été observée. La partie gauche de l'échantillon était abimée par la fluoration (couleur brun foncé) alors que la partie droite apparaissait comme non ou faiblement traitée (aucun changement de couleur). Trois échantillons ont alors été prélevés sur la longueur du plateau, de l'extrême gauche à l'extrême droite, pour être analysés. Les spectroscopies FT-IR et RMN ^{19}F ont été utilisées pour évaluer l'homogénéité du traitement par fluoration, confirmant une dégradation de la partie gauche et un non-traitement de la partie droite de l'échantillon. Les résultats seront détaillés au chapitre III de ce mémoire, nous n'aborderons dans cette partie que la solution apportée.

II.D.2.c. Optimisation des paramètres

Pour homogénéiser le traitement, il est nécessaire d'accélérer la réaction du côté opposé à l'arrivée de gaz, à droite du réacteur, car il n'est pas possible de réduire cette réaction à l'arrivée du gaz (côté gauche, il faudrait pour cela refroidir en dessous de la température ambiante). La solution choisie est une régulation de la température. L'application d'un gradient de température croissant de gauche à droite du réacteur permet d'homogénéiser la fluoration. La durée de l'étape de fluoration directe est également réduite à 2 h, et une étape de refroidissement non contrôlé est ajoutée. Le traitement est réalisé en cinq étapes :

(1) Séchage de l'échantillon (N_2, 53 mbar, 150°C, 2 h)

(2) Fluoration directe (F_2/N_2, 993 mbar, gradient de température, 2 h)

(3) Évacuation des réactifs (N_2, 993 mbar, gradient de température, 2 h)

(4) Refroidissement non contrôlé (N_2, 993 mbar, 11 h)

(5) Post-traitement (N_2, 993 mbar, 150°C, 1 h)

Le gradient de température utilisé pour la fluoration est détaillé à la Figure II-14. Lors de cette étape, cinq injections de F_2 sont réalisées et la pression de gaz F_2/N_2 est maintenue à 1 atm (1013,25 mbar). La pression dans le four est suivie à l'issue des injections et le traitement est arrêté lorsque la baisse de pression devient faible, signalant une baisse de la réactivité de la farine.

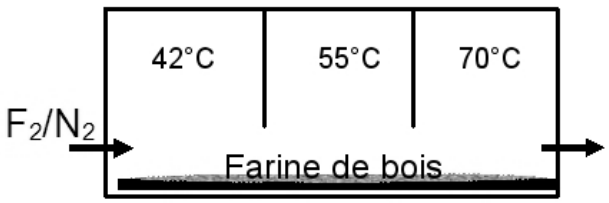

Figure II-14 – Gradient de température du réacteur pour la fluoration directe

A l'issue du réglage, cinq échantillons sont à nouveau prélevés sur la longueur du plateau et examinés par spectroscopie FT-IR et RMN ^{19}F. Les résultats seront détaillés au chapitre III.

II.E. Méthodes utilisées pour caractériser les composites

Les composites polyester-bois et le polyester non-renforcé sont caractérisés sous divers aspects. Pour chaque analyse, les conditions expérimentales sont identiques pour les différents matériaux caractérisés de manière à permettre une étude comparative des résultats. Quatre matériaux différents ont été étudiés : polyester non-renforcé, polyester avec 20% de farine de bois non-traitée, polyester avec 40% de farine de bois non-traitée et polyester avec 40% de farine de bois fluorée.

II.E.1. Analyse du comportement mécanique

Le comportement mécanique des matériaux a été analysé sous deux aspects : traction et flexion. Pour chaque essai, les dimensions précises des éprouvettes sont mesurées avec un pied à coulisse pour minimiser l'erreur sur le calcul des propriétés.

II.E.1.a. Traction

Préparation des éprouvettes

La méthode de mise en œuvre ne permet pas la fabrication d'éprouvettes haltères conventionnelles, préconisées par la norme. Des éprouvettes de forme rectangulaire sont découpées dans les plaques de polyester et de composite obtenues par moulage. Les normes NF EN ISO 527 conseillent les dimensions suivantes : $L_3 \geq 150$ mm, $L = 100 \pm 5$ mm, $b = [10 ; 25]$ mm, $h \leq 1$ mm, et $L_0 = 50 \pm 0,5$ mm (Figure II-15). Toutefois, la taille initiale des plaques de composites (100 x 100 x 1,75 mm^3) impose des contraintes supplémentaires sur

le dimensionnement des éprouvettes. Les dimensions finalement retenues sont les suivantes : L_3 = 70 mm, L = 50 mm, b =10 mm, h = 1,75 mm, et L_0 = 50 mm.

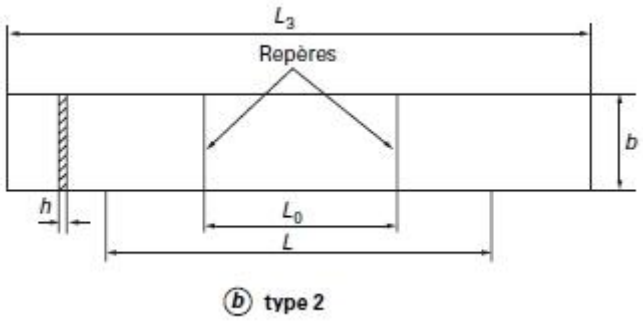

Figure II-15 – Géométrie des éprouvettes de traction de type 2 selon la norme NF EN ISO 527-3

Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés sur un banc de traction électrique Zwick/Roell Zmart.Pro (Figure II-16), en déplacement imposé à la vitesse de 1 mm/min et jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les déformations sont estimées par le déplacement de la traverse, et la force de traction est relevée par les capteurs d'effort de la machine. Les résultats sont exploités sur le logiciel testXpert II.



Figure II-16 – Dispositif de traction

On détermine les contraintes (σ) et les déformations longitudinales (ε) des éprouvettes à partir des efforts (F) et des déplacements (ΔL) mesurés. Le matériau étant considéré comme homogène, la loi de comportement donne les formules suivantes :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \qquad \textbf{II-13}$$

Avec S la section de l'éprouvette, supposée constante, et L_0 la longueur initiale entre mors.

II.E.1.b. Flexion

Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de flexion sont découpées dans les plaques obtenues par moulage par compression à chaud. Leurs dimensions sont déterminées suivant la norme NF EN ISO 178. La norme préconise une distance entre mors (D) égale à seize fois l'épaisseur de l'éprouvette (h), et une longueur totale (L) égale à vingt fois h (Figure II-17). Les divers composites caractérisés pendant l'étude ont une épaisseur moyenne de 1,75 mm. Ainsi les dimensions retenues sont de l'ordre de : D = 28 mm, L = 35 mm et b = 10 mm (largeur conseillée par la norme).

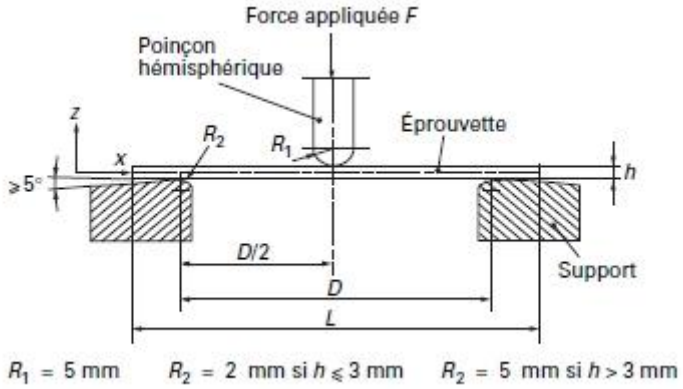

Figure II-17 - Dispositif de flexion trois points et éprouvette selon la norme NF EN ISO 178

Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés sur un banc de traction Instron 5543 équipé d'un montage en flexion trois points suivant la norme NF EN ISO 178 (Figure II-18). La vitesse de déplacement du poinçon (v) est choisie de manière à générer une vitesse relative de déformation du matériau dans la partie la plus tendue (V) égale à 0,012 min^{-1}. Les deux vitesses sont reliées par la formule suivante :

$$V = \frac{6hv}{D^2} \qquad \textbf{II-14}$$

La vitesse de déplacement du poinçon théorique est de l'ordre de 0,90 mm/min. Dans ce cas précis, la norme préconise une vitesse de 1 mm/min. Cette vitesse est conservée pour tous les essais réalisés en flexion. La rupture est fixée comme critère de fin d'essai. La force appliquée est relevée par les capteurs d'effort de la machine. La flèche est supposée

égale au déplacement du poinçon, enregistré en mm, cette approximation étant tolérée par la norme.



Figure II-18 – Essai de flexion trois points

De l'effort F et de la flèche Y mesurés au cours de l'essai, on peut déduire les contraintes et déformations dans la fibre extrême de l'éprouvette. En considérant le matériau comme homogène, on obtient :

$$\sigma = \frac{3.F.D}{2.b.h^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{6.h.Y}{D^2} \qquad \textbf{II-15}$$

Avec D la distance entre appuis, b la largeur et h l'épaisseur de l'éprouvette.

II.E.2. Analyse du comportement au fluage

Le comportement au fluage du polyester et des composites polyester-bois est évalué par des essais de fluage en traction, selon la norme NF EN ISO 899-1.

II.E.2.a. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de forme rectangulaire (Figure II-15) sont découpées dans les plaques de composites obtenues par moulage par compression à chaud. Les dimensions des éprouvettes, contraintes par celles du viscoanalyseur utilisé, sont les suivantes : L= 50 mm, b = 10 mm, h = 1,75 mm, et L_0 = 40 mm.

II.E.2.b. Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés sur un viscoanalyseur Metravib VA 2000 (Figure II-19). L'éprouvette est sollicitée en traction sous un effort de 30 N, maintenu constant pendant toute la durée de l'essai. Le déplacement de la traverse est relevé au cours du temps pour

approximer les déformations de l'éprouvette. Pour chaque matériau (polyester, bois-polyester et bois fluoré-polyester), trois températures sont étudiées : 20, 45 et 60°C.

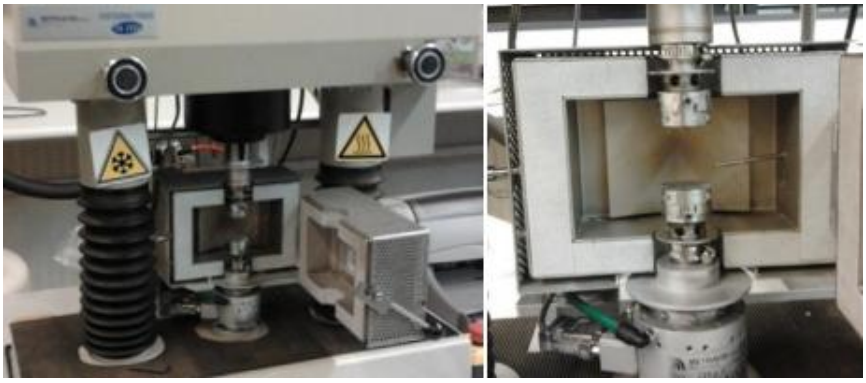

Figure II-19 – Viscoanalyseur Metravib et dispositif de fluage en traction

II.E.3. Analyse du comportement hygroscopique

Le comportement hygroscopique du polyester et des composites bois-polyester est étudié de deux façons : par une mesure de l'angle de contact avec l'eau et par un relevé de la reprise en eau en condition humide d'un échantillon.

II.E.3.a. Mesure d'angle de contact

L'appareil utilisé est le Easy Drop de Krüss, décrit au paragraphe II.B.4.c. Une microgoutte d'eau de 5 µL est déposée à la surface de l'échantillon. Une fois la microgoutte stabilisée (Figure I-18), l'image est figée et exploitée au moyen du logiciel Krüss DSA. L'angle de contact est calculé par le logiciel suivant trois techniques : deux méthodes tangentielles, nommées 1 et 2 par le logiciel, et une approximation circulaire.

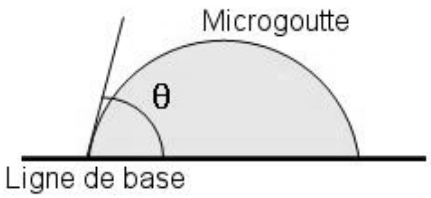

Figure II-20 – Calcul de l'angle de contact

Pour la méthode tangentielle 1, le profil complet de la microgoutte est approximé par une équation générale de section conique. La dérivée de l'équation au point d'intersection de la ligne de contour et de la ligne de base donne la pente au point de contact entre les trois

phases (eau-air-solide) et, par conséquent, l'angle de contact. La méthode tangentielle 2 repose sur l'approximation par une fonction polynomiale de type $\{y = a + bx + cx^{0,5} + d/lnx + e/x^2\}$ de la partie de la microgoutte qui se situe près de la ligne de base.

La pente au point de contact des trois phases, et par conséquent l'angle de contact, est déterminée en utilisant les paramètres de la fonction polynomiale. Pour la méthode par approximation circulaire, le contour de la microgoutte est superposé à une portion de cercle. L'angle de contact est calculé à partir de l'équation du cercle correspondant.

Les trois méthodes fournissent souvent des résultats assez proches, toutefois l'approximation circulaire est plus sensible aux déformations de la goutte.

II.E.3.b. Reprise en eau à humidité contrôlée

Des éprouvettes de polyester et de composites sont conditionnées en enceinte climatique sous une température de 20°C et une humidité relative de 80% pendant 18 jours. Un séchage préalable est réalisé sous étuve à 80°C pendant 24 h. Le poids des éprouvettes est relevé toutes les 24 h au moyen balance analytique KERN de modèle ABJ, possédant une précision d'un dixième de milligramme. L'évolution de la teneur en eau des matériaux est ainsi évaluée au cours du temps.

Les éprouvettes étant par la suite utilisées pour réaliser des essais de flexion, leurs dimensions sont fixées selon la norme NF EN ISO 178 (paragraphe II.E.1.b).

II.E.3.c. Analyse du comportement hygromécanique

Le comportement hygromécanique est étudié en réalisant une caractérisation en flexion en condition humide.

Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes sont conditionnés sous une température de 20°C et une humidité relative de 80% jusqu'à stabilisation de leur poids (paragraphe II.E.3.b). Les éprouvettes sont sorties de l'enceinte climatique juste avant l'essai et emballées dans un film plastique fin pour préserver leur conditionnement.

Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés en flexion trois points selon le dispositif et la méthode détaillés au paragraphe II.E.1.b. Les séries d'essai pour les quatre matériaux étudiés sont réalisés dans la même demi-journée de manière à conserver des conditions expérimentales

les plus proches possibles. Au moment des essais, la température ambiante était de 21°C et l'humidité relative de 44%.

Les résultats sont comparés à ceux obtenus lors des essais à humidité relative ambiante pour étudier l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques du polyester et du composite.

II.F. Conclusions du chapitre

Deux traitements différents ont été envisagés lors de ce projet : d'une part, l'utilisation de l'huile de ricin comme agent couplant entre le bois et les polymères étudiés, d'autre part la fluoration directe de la farine de bois.

L'emploi de l'huile de ricin avec un polymère d'origine naturelle tel que le polyamide 11 devait permettre la fabrication d'un composite 100% biosourcé. Toutefois, les difficultés de mise en œuvre et un appareillage non adapté à ce type de polymère n'ont pas permis la poursuite des travaux sur cet axe de recherche. De plus, l'huile de ricin s'est avérée inadaptée à une utilisation avec l'autre résine utilisée lors du projet, le polyester. L'étude a alors été recentrée sur le second traitement.

La farine de bois est traitée par fluoration directe au moyen d'un mélange gazeux N_2/F_2 afin d'atténuer son caractère hydrophile et d'améliorer son adhésion avec la résine polyester. L'objectif final est l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des composites bois-polymères. Les résultats obtenus et leur interprétation sont détaillés aux chapitres III et IV.

Chapitre III : Effet de la fluoration sur les propriétés physico-chimiques de la farine de bois

Sommaire

III.A. Analyses préliminaires....110
III.A.1. Caractérisation de la farine de bois non-traitée....110
III.A.2. Première approche de fluoration directe....116
III.B. Modification de la structure chimique du bois....121
III.B.1. Optimisation du traitement de fluoration....121
III.B.2. Greffage de fluor sur les composants du bois....126
III.B.3. Propositions de mécanismes réactionnels....129
III.B.4. Stabilité du traitement dans le temps....133
III.C. Modification du comportement hygroscopique....135
III.C.1. Résultats expérimentaux....135
III.C.2. Analyse de la diffusion hydrique (Loi de Fick)....142
III.C.3. Analyse de l'adsorption surfacique (Théorie de Dent)....148
III.C.4. Corrélation avec l'analyse de la composition chimique....155
III.D. Étude des propriétés physiques....155
III.D.1. Préservation de la structure superficielle du bois....155
III.D.2. Étude de la taille et de la répartition des particules....156
III.D.3. Analyse du comportement thermique....158
III.E. Conclusions du chapitre....160

La connaissance des modifications faites par le traitement à l'échelle de la farine de bois est nécessaire à une meilleure compréhension de son effet sur les caractéristiques des composites bois-polymère. Ce chapitre est dédié à l'analyse des propriétés chimiques, physiques, hygroscopiques et thermiques de la farine de bois avant et après traitement, par une étude comparative.

III.A. Analyses préliminaires

III.A.1. Caractérisation de la farine de bois non-traitée

III.A.1.a. Comportement thermique

Le comportement thermique de la farine de bois non-traitée est étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC), selon les méthodes décrites au paragraphe II.B.3.b Les courbes ATG et DSC de la farine de bois non-traitée sont données en Figure III-1.

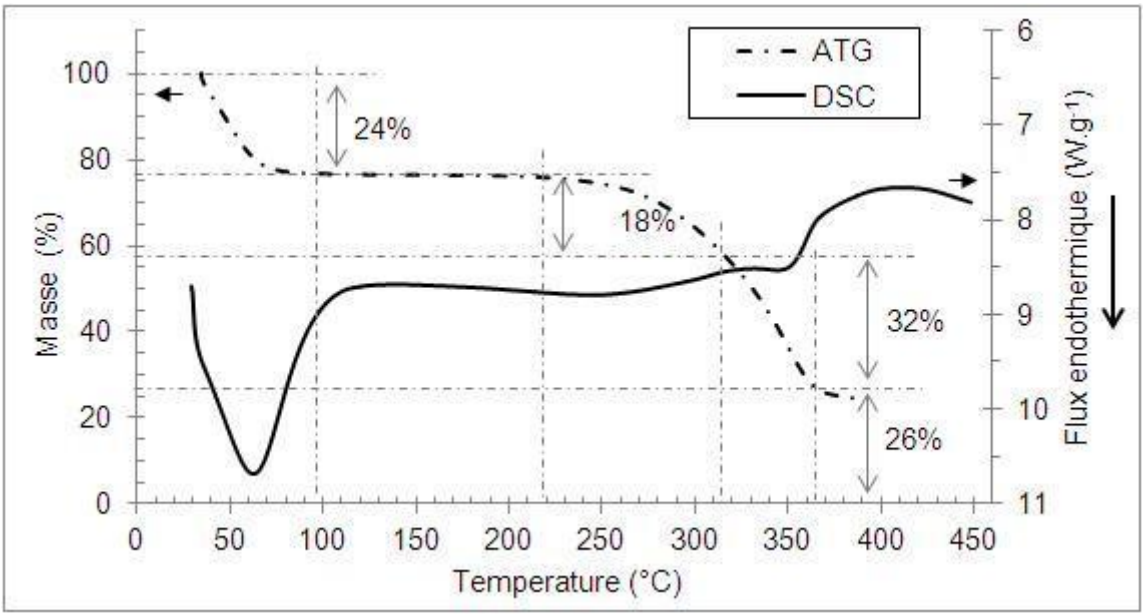

Figure III-1 – Courbes ATG et DSC de la farine de bois non-traitée

La première perte de masse sur la courbe ATG, entre 30°C et 100°C, correspond à l'évaporation de l'eau contenue dans le bois. Cette interprétation est confirmée par le pic endothermique de la courbe DSC, signe d'une absorption de chaleur. Elle survient avant 100°C en raison des conditions d'essai, à savoir l'atmosphère sèche et la pression de 0,9 bar (12% inférieure à la pression atmosphérique) maintenues dans l'appareil de mesure. En effet, une basse pression et une faible humidité relative de l'atmosphère ambiante ont tendance à baisser la température d'évaporation de l'eau. La masse de l'échantillon reste

ensuite stable jusqu'à 220°C, puis la dégradation thermique du bois commence. L'ATG, seule, ne permet pas de différencier la décomposition des différents composés du bois. L'analyse par DSC apporte des précisions à ce sujet.

Selon Yang *et al.* (2007), les hémicelluloses commencent leur décomposition thermique aux alentours de 220°C. Elles sont les premières à se dégrader entre 220°C et 315°C avec une perte de masse de l'ordre de 18% (Figure III-1). La décomposition des hémicelluloses est une réaction exothermique, généralement située aux alentours de 275°C. Le pic correspondant n'est pas clairement visible sur la courbe DSC de la farine de bois étudiée (Figure III-1), même si on observe une variation de la pente de la ligne de base à 250°C. Les extractifs présents dans le bois sont consumés en même temps que les hémicelluloses (Shebani *et al.*, 2008).

La pyrolyse de la cellulose est une réaction endothermique qui s'effectue principalement entre 300°C et 400°C (Kim *et al.*, 2010 ; Yang *et al.*, 2007). Sur la courbe DSC de la farine de bois, on distingue une variation endothermique à 350°C (Figure III-1) qui peut être attribuée à cette dégradation. De plus, la variation de pente de la courbe ATG à 370°C peut être interprétée comme la fin de la dégradation de la cellulose. La décomposition thermique de la cellulose s'effectuerait donc majoritairement entre 315°C et 370°C dans la farine de bois étudiée.

La lignine est le composé du bois résistant le mieux à la chaleur. Sa décomposition s'effectue de 100°C à 900°C mais de manière très lente (Yang *et al.*, 2007). Il s'agit d'une réaction exothermique, avec un pic sur sa courbe DSC à 365°C. Sur la courbe DSC de la farine de bois étudiée (Figure III-1), le pic exothermique de la pyrolyse de la lignine se confond avec celui, endothermique, de la cellulose, rendant difficile l'interprétation.

La dégradation des hémicelluloses et des extractifs survenant principalement entre 220°C et 315°C, et celle de la cellulose entre 315°C et 370°C, l'analyse combinée des courbes ATG et DSC permet d'estimer la proportion de ces deux composés dans la farine de bois étudiée. La proportion restante est alors attribuée à la lignine. Cette estimation est justifiée sous hypothèse que la perte de masse attribuée à la lignine entre 220°C et 370°C soit balancée par la masse des résidus de cellulose et hémicelluloses présents dans l'échantillon après 370°C. Les valeurs obtenues sont présentées au paragraphe suivant en comparaison de celles déterminées par analyse biochimique.

III.A.1.b. Composition chimique

La farine de bois non-traitée est analysée par dosage ADF-NDF afin de déterminer avec précision le pourcentage de chacun de ses composés organiques : cellulose, hémicelluloses, lignine et extractifs. La méthode utilisée est décrite au paragraphe II.B.2.a. Le Tableau III-1 rassemble les résultats obtenus lors de l'analyse biochimique, ainsi que l'approximation faite en ATG-DSC et les références trouvées dans la littérature (Côté, 1968 ; Godin, 2010 ; Sjöström, 1993)).

Tableau III-1 - Analyse de la composition chimique de la farine de bois par ATG-DSC et analyse biochimique, et comparaison avec la littérature (Côté, 1968 ; Godin, 2010 ; Sjöström, 1993)

			Cellulose	Lignine	Hémicelluloses	Extractifs
% de matière sèche	Estimation ATG - DSC		42,1	34,2	23,7	
	Analyse biochimique		47,4 ± 0,2	33,2 ± 0,6	15,9 ± 0,7	3,4 ± 0,1
	Littérature	Épicéa	44,3 ± 4,2	28,4 ± 0,7	26,1 ± 3,7	1,2
		Douglas	48,8 ± 7,6	25,9 ± 2,2	21,1 ± 11,4	4,2
		Résineux	40-50	23-33	10-30	1-5

L'estimation faite par ATG-DSC est assez proche des valeurs que l'on peut trouver dans la littérature. Elle permet une évaluation rapide, mais grossière, de la composition chimique du bois. Le pourcentage de cellulose est légèrement sous-estimé par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature alors que celui de lignine est surévalué. De plus, il n'est pas possible de différencier les hémicelluloses des extractifs dans cette approche, les deux types de composés étant consumés à des températures similaires.

Les résultats obtenus par analyse biochimique montre un taux de cellulose plus élevé que l'estimation faite par ATG-DSC. Le pourcentage obtenu (47,4%) est proche de celui donné dans la littérature pour le pin de Douglas (48,8%), légèrement supérieur à celui de l'épicéa (44,3%). Ce résultat tend à montrer que la farine de bois étudiée contiendrait plus de pin de Douglas que d'épicéa, bien que cette tendance soit à nuancer par les écart-types importants des valeurs données dans la littérature. Le faible taux d'hémicelluloses (15,9%) semble appuyer cette constatation, même s'il reste inférieur à celui donné dans la littérature pour les deux essences. Le taux de lignine (33,2%), élevé par rapport aux données de la littérature, est confirmé par le faible écart entre les valeurs obtenues par les deux méthodes de mesure. Le bois étudié est particulièrement ligneux.

III.A.1.c. Structure chimique

Les structures chimiques de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine ont été rappelées au paragraphe I.A.1.b. La farine de bois, non-traitée et séchée, est analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) afin de mettre en évidence les liaisons chimiques qui la composent et d'établir un spectre de référence pour la suite de l'étude. Le spectre obtenu, normalisé par rapport au pic de plus grande amplitude, est donné en Figure III-2.

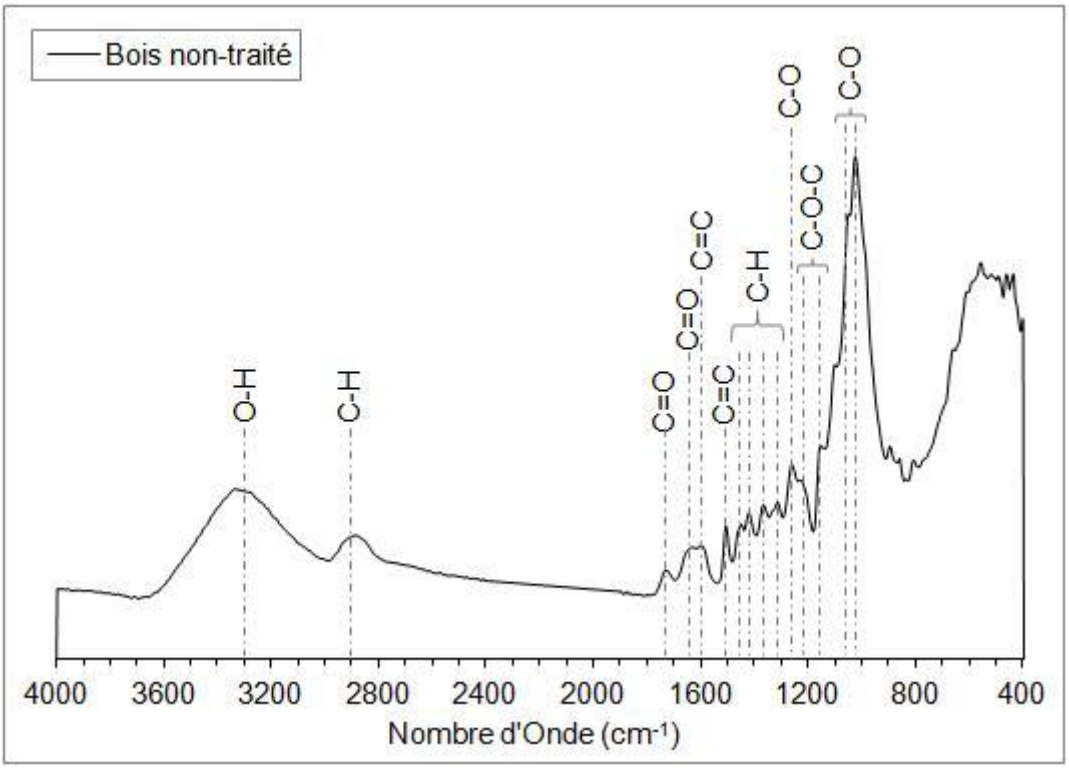

Figure III-2 – Spectre FT-IR normalisé de la farine de bois non-traitée

Les pics d'absorption et les liaisons correspondantes sont répertoriés dans le Tableau III-2 (Müller *et al.*, 2003 ; Popescu *et al.*, 2013 ; Schwanninger *et al.*, 2004 ; Silverstein *et al.*, 1998). Les liaisons des différents composants du bois (cellulose, lignine et hémicelluloses) sont clairement identifiées sur le spectre. Toutefois, les composants ne sont pas toujours distincts, puisqu'ils possèdent des liaisons similaires. Il est particulièrement difficile d'interpréter la partie du spectre comprise entre 800 et 400 cm^{-1}.

Tableau III-2 - Pics d'absorption du spectre infrarouge de la farine de bois non-traitée et liaisons correspondantes

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaisons	Composants
3320	O-H	-
2900	C-H	-
1740	C=O	hémicelluloses
1640	C=O	-
1600	C=C	lignine
1510	C=C	lignine
1460 - 1420	$C\text{-}H_2$	lignine, cellulose, hémicelluloses
1370 - 1320	C-H	cellulose, hémicelluloses
1260	C-O	lignine
1225 - 1155	C-O-C	cellulose, hémicelluloses
1055	C-O	cellulose, hémicelluloses
1035	C-O	lignine

Le spectre de la farine de bois non-traitée sera utilisé comme référence dans la suite de l'étude permettant d'observer l'effet de la fluoration sur la structure chimique du bois (paragraphe III.A.2.a et III.B).

III.A.1.d. Propriétés hygroscopiques

Le comportement hygroscopique de la farine de bois non-traitée est analysé suivant la méthode décrite au paragraphe II.B.4.a. Des échantillons de farine non-traitée sont conditionnés sous diverses humidités relatives : 9, 33, 59, 75, et 98%. La teneur en eau du bois est ainsi évaluée au cours du temps depuis l'état anhydre jusqu'à l'équilibre hygroscopique par mesures successives de la masse des échantillons.

Pour rappel, la teneur en eau du bois est définie comme suit :

$$x = \frac{(m - m_0)}{m_0} * 100 \qquad \textbf{III-1}$$

Où m est la masse d'un échantillon de bois à l'humidité relative ambiante et m_0 sa masse à l'état anhydre.

Ces mesures permettent le tracé des courbes d'adsorption du bois pour les humidités relatives étudiées ainsi que de son isotherme de sorption à 20°C. Le premier objectif est la validation du procédé expérimental utilisé par comparaison des résultats avec ceux des études antérieures. Il s'agit également d'établir une référence rendant possible l'analyse comparative avec la farine de bois traitée et la mise en évidence des effets du traitement sur le comportement hygroscopique du matériau.

Isotherme de sorption et validation de la méthode

L'isotherme de sorption à 20°C obtenu pour la farine de bois non-traitée est donnée à la Figure III-3.

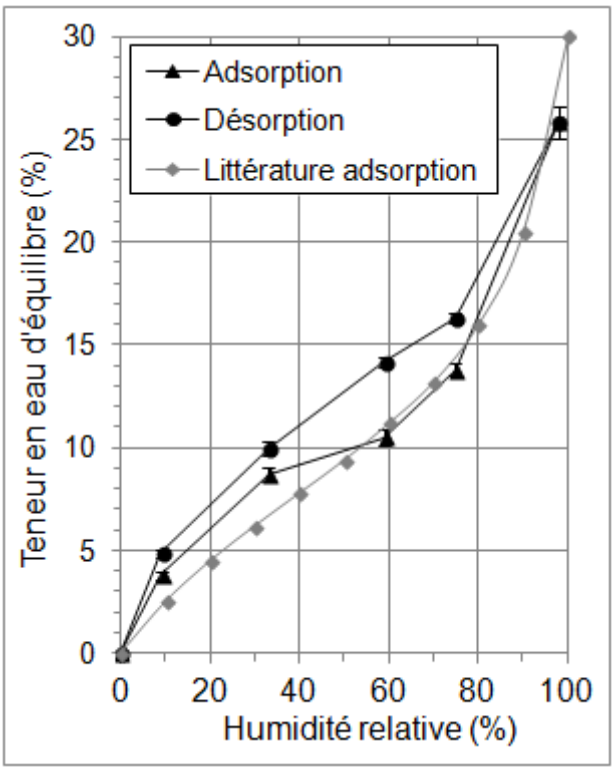

Figure III-3 – Isotherme de sorption à 20°C de la farine de bois non-traitée (moyenne sur cinq échantillons testés) et comparaison avec la littérature (Stamm, 1964)

Les teneurs en eau d'équilibre (EMC) obtenues pour les différentes humidités relatives sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature pour le bois d'épicéa (Stamm, 1964). Toutefois, les valeurs obtenues pour les plus petites humidités relatives (9% et 33%) lors de la sorption restent plus élevées qu'attendues, que ce soit par rapport à la référence ou à l'EMC en désorption. L'EMC obtenue pour 98% d'humidité relative permet d'estimer la valeur du point de saturation des fibres du bois étudié à 27% environ. On observe également une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption, en accord avec la littérature (paragraphe I.A.2.c). Ces résultats permettent de valider la méthode de mesure et le protocole suivi.

Courbes d'adsorption

Les courbes d'adsorption à 20°C de la farine de bois non-traitée sont données à la Figure III-4. On observe une élévation progressive de la teneur en eau du bois. L'adsorption est d'abord rapide puis se stabilise pour atteindre un palier correspondant à l'équilibre hygroscopique. La teneur en eau reste alors constante et ne peut évoluer que si l'environnement change (modification de la température ou de l'humidité relative ambiante). L'équilibre est atteint plus rapidement pour les faibles humidités relatives, environ 3 h pour une humidité de 9%, 6 h pour 33%, 12 h pour 59%, 24 h pour 75%, et près de 40 h pour 98%. Une loi de diffusion de l'eau dans le bois sera proposée au paragraphe III.C.2, traitant à la fois le bois non-traité et fluoré.

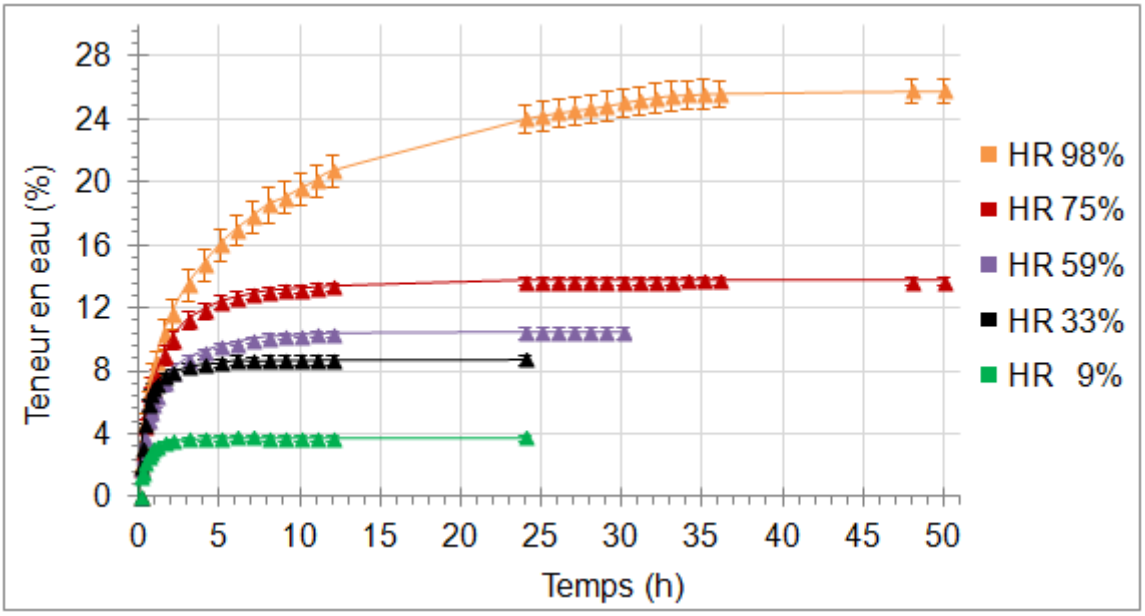

Figure III-4 – Courbes d'adsorption de la farine de bois non-traitée (cinq échantillons testés)

Cette caractérisation préalable de la farine non-traitée permettra une meilleure analyse des effets de la fluoration directe sur le bois. Le spectre infrarouge, les courbes obtenues par ATG et DSC, ainsi que les courbes d'adsorption, seront utilisés comme références dans la suite de l'étude.

III.A.2. Première approche de fluoration directe

Des essais préliminaires sont réalisés selon deux méthodes distinctes, décrites au paragraphe II.D.2.a, pour observer la réaction du bois à la fluoration. Trois échantillons de 200 mg de farine sont traités par fluoration directe sous atmosphère fluor (F_2 pur) pendant une durée de 20, 40 ou 60 min respectivement. Un quatrième échantillon est traité par un agent fluorant solide XeF_2.

III.A.2.a. Premières observations

Lors de la fluoration directe de la farine de bois sous atmosphère F_2, une perte de masse de l'échantillon est observée. Pour la plus courte durée de traitement, à savoir 20 min, l'échantillon perd environ 10% de son poids initial, alors qu'après 60 min, environ 75% de l'échantillon est consumé par la réaction. Ceci traduit la formation de groupements volatils CF_4 et C_2F_6 par la réaction avec un excès de fluor. Il semble qu'une trop longue exposition sous une atmosphère fluor provoque une dégradation du bois. Une perte de masse importante, environ 50% de matière, est également observée lors du traitement par agent fluorant XeF_2. Dans tous les cas, la farine de bois se teinte d'une couleur orangée après la fluoration (Figure III-5), mettant en évidence une modification de la surface des fibres.

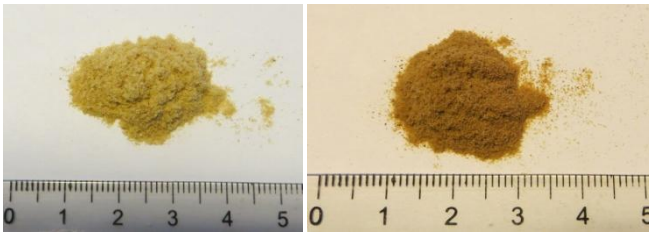

Figure III-5 – Farine de bois avant (droite) et après (gauche) fluoration

Pour vérifier qu'un greffage de fluor a bien été opéré sur les constituants du bois et comprendre la réaction chimique qui a eu lieu, les farines de bois traitées sont analysées par spectroscopie FT-IR.

III.A.2.a. Modification chimique du bois

Les spectres infrarouges de la farine de bois traitée par fluoration directe sous atmosphère F_2 pendant 20, 40 et 60 min sont représentés à la Figure III-6. La comparaison avec le spectre de la farine de bois non-traitée montre une grande modification de la structure chimique du matériau, voire une dégradation pour la plus longue durée d'exposition sous F_2. Pour les trois farines de bois fluorées, on observe la disparition des bandes d'absorption centrées à 3320 et 2900 cm^{-1}, correspondant aux vibrations des liaisons O-H et C-H des constituants du bois. On constate également l'apparition d'un pic d'absorption à 1100-1130 cm^{-1} attribué aux liaisons carbone-fluor (C-F dans un groupement CHF, CF_2 ou CF_3). Cette bande est particulièrement visible après 60 min de fluoration, sur les autres spectres, elle se confond avec les pics des liaisons du bois. Ces deux observations mettent en évidence le remplacement d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor sur les constituants du bois, et par conséquent la réussite du greffage.

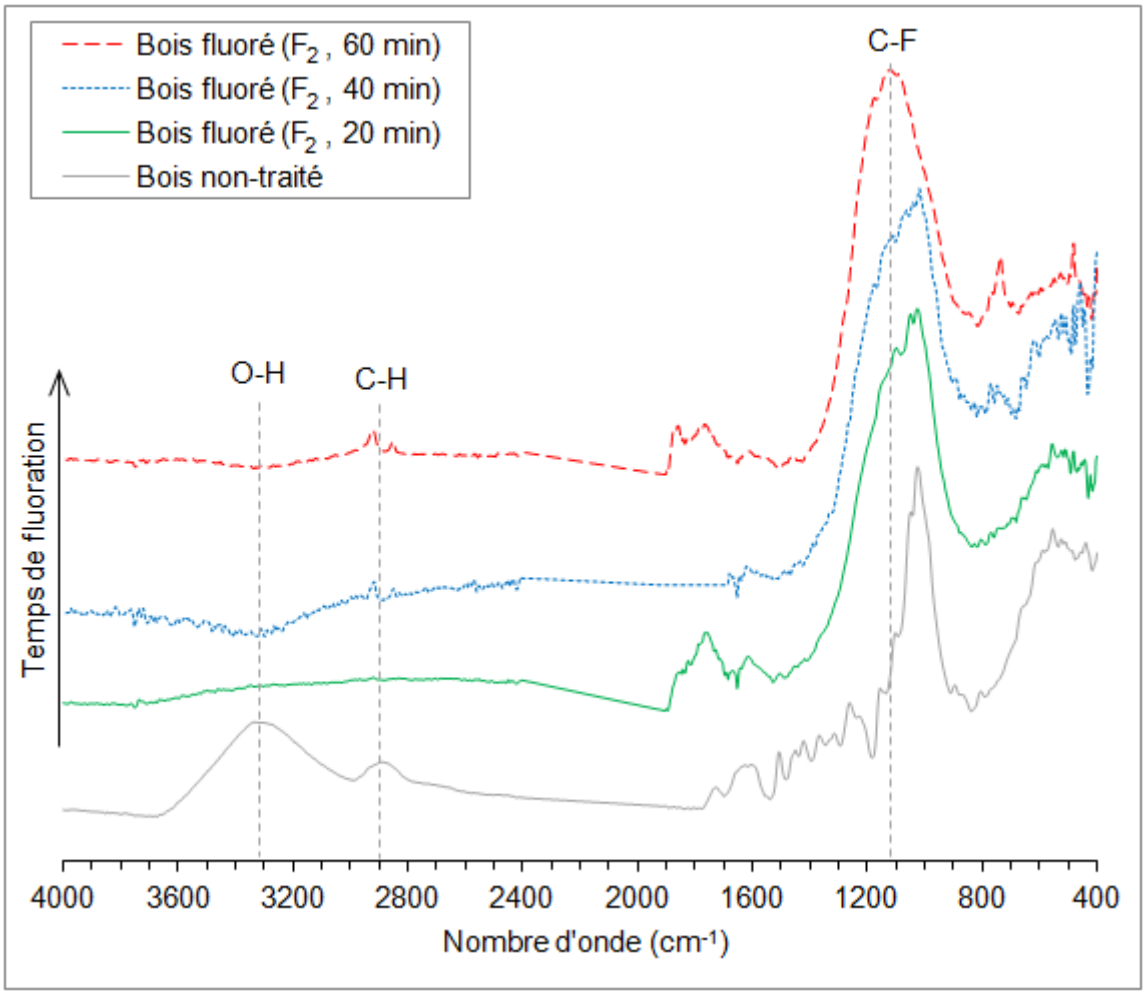

Figure III-6 – Spectres FT-IR normalisés des farines de bois non-traitée et fluorées en atmosphère F_2 pour diverses durées de traitement

Le spectre de la farine de bois traitée par agent fluorant XeF_2 est représenté à la Figure III-7. Le spectre de la farine de bois non-traitée est rappelé pour référence. Comme pour la fluoration en atmosphère F_2, on observe la disparition des pics de vibration des liaisons O-H et C-H (respectivement 3320 et 2900 cm^{-1}). Pour les faibles nombres d'onde (de 400 à 2000 cm^{-1}), le spectre est difficile à interpréter, les bandes de vibrations étant superposées, ce qui lisse la courbe plutôt que de révéler les pics caractéristiques. La bande de vibration des liaisons C-F, supposée aux alentours de 1100 cm^{-1} n'est pas clairement visible sur le spectre. L'allure générale du spectre ainsi que la perte de masse observée durant l'essai laissent supposer une dégradation de la matière.

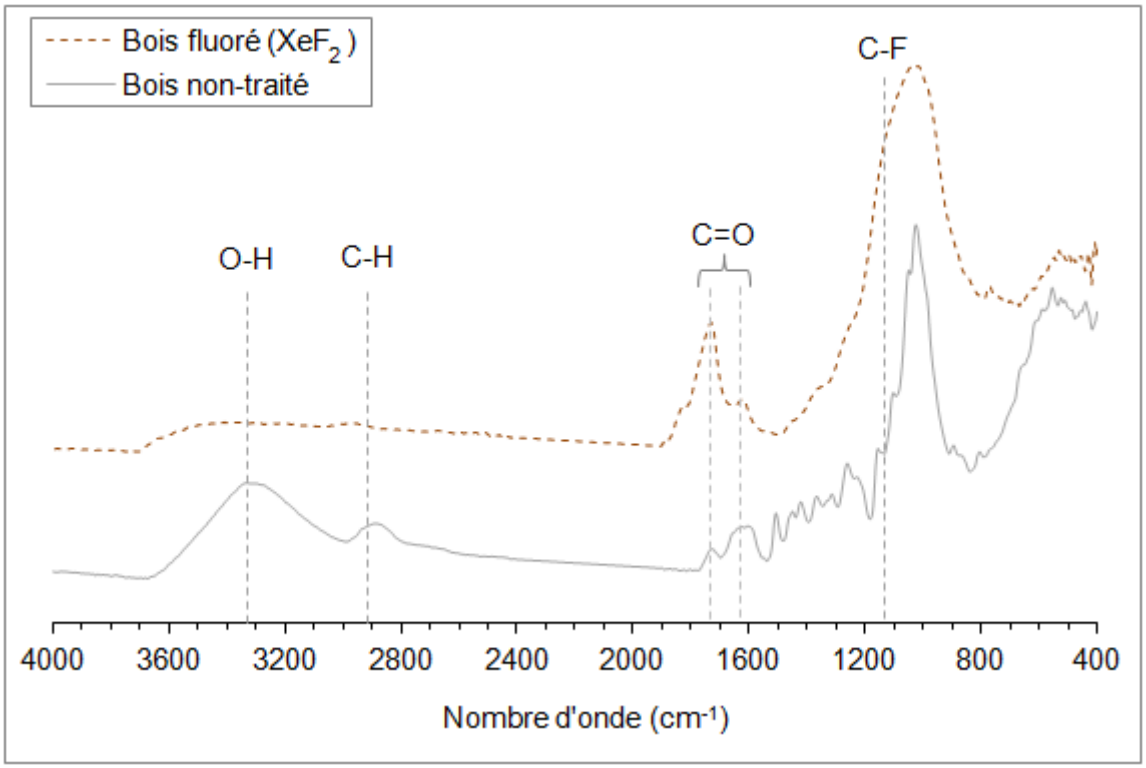

Figure III-7 – Spectres FT-IR normalisés des farines de bois non-traitée et traitée par agent fluorant XeF_2

Le traitement par fluoration directe sous gaz F_2 a permis le greffage d'atomes de fluor et la diminution des groupes hydroxyles (–OH) sur les constituants du bois. Toutefois, la perte de masse relevée pendant l'essai et les nombreuses modifications observées sur le spectre infrarouge du bois indiquent une dégradation du matériau après une trop longue exposition en atmosphère fluorée. Le traitement par agent fluorant XeF_2 semble aussi avoir dégradé le bois. De plus, cette méthode présente des inconvénients de mise en œuvre : la durée du traitement est longue (environ 12 h) et elle peut difficilement être étendue à un plus grand échantillon. Or la mise en œuvre de matériaux composites requiert une quantité de matière plus importante (10 g par plaque de composite dans le cadre de l'étude). Cette méthode ne sera donc pas poursuivie dans la suite de notre étude.

L'échantillon traité en atmosphère F_2 pendant 20 min présente les caractéristiques les plus proches de celles recherchées : diminution du nombre de groupes –OH et greffage d'atomes de fluor à la surface des constituants du bois, tout en préservant les liaisons chimiques de base du matériau, et sans trop de perte de masse.

III.A.2.b. Amélioration des propriétés hygroscopiques

Une analyse hygroscopique est menée sur la farine de bois traitée par fluoration directe sous atmosphère F_2 pendant 20 min. La teneur en eau de l'échantillon est relevée en

fonction du temps depuis l'état anhydre jusqu'à l'équilibre hygroscopique, pour trois humidités relatives : 9, 59 et 75%. Les courbes d'adsorption obtenues sont données en Figure III-8. Pour les trois humidités relatives étudiées, on observe une diminution de la teneur en eau à l'équilibre (EMC) de la farine bois après fluoration. Le traitement permet de réduire l'EMC du bois de 35% pour les humidités relatives de 9% et 59%, la faisant passer de 4% à 3% et de 11% à 8% respectivement. A 75% d'humidité relative, la diminution est moins importante, environ 13%, avec des EMC de 14% pour la farine non-traitée et 12% pour la farine fluorée. Une modification de la vitesse d'adsorption est également observée, particulièrement pour l'humidité relative la plus élevée. A 75% d'humidité relative, la farine de bois fluorée arrive à l'équilibre après 5 h de conditionnement, alors qu'il faut environ 10 h à la farine de bois non-traitée. La présence de fluor à la surface des constituants du bois semble accélérer le phénomène d'adsorption. Dans le même temps, le nombre de groupes –OH (et donc de sites de sorption de l'eau) ayant été réduit, la farine de bois adsorbe moins d'eau après fluoration. Ces deux phénomènes seront détaillés au paragraphe III.C.

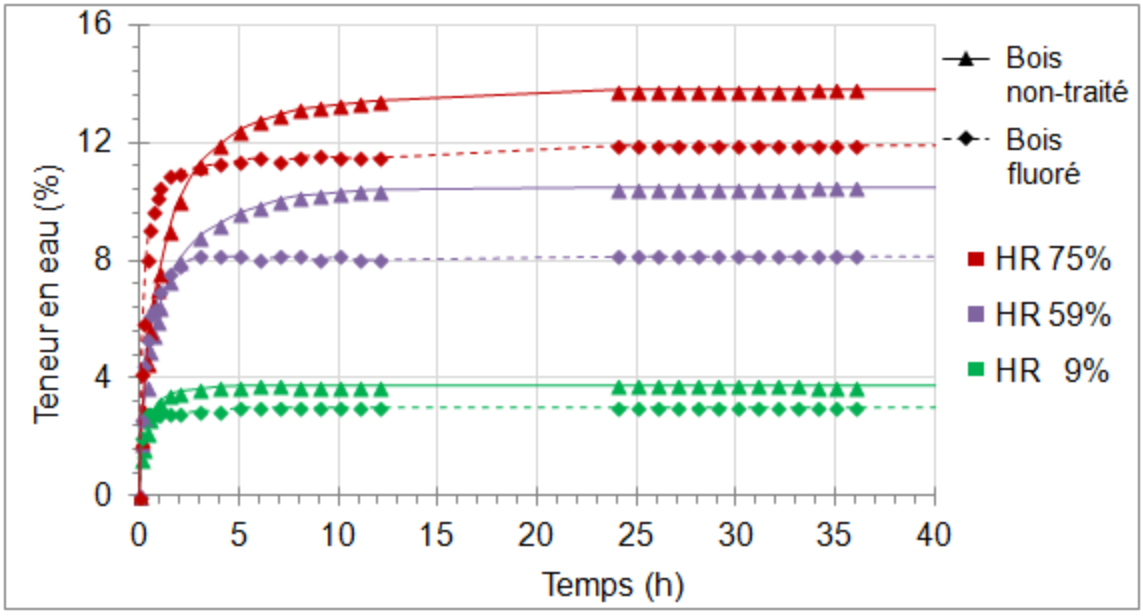

Figure III-8 – Courbes d'adsorption de la farine de bois non-traitée et de l'échantillon sous atmosphère F_2 pendant 20 min, pour diverses humidités relatives (HR)

Le succès du greffage covalent d'atomes de fluor et la préservation de la structure chimique du bois pour la plus courte durée de traitement montre que la fluoration directe est un traitement efficace pour modifier la surface du bois. De plus, l'analyse hygroscopique est encourageante quant à la capacité de la fluoration à diminuer le caractère hydrophile du bois. Un traitement à plus grande échelle est alors envisagé afin de poursuivre l'étude.

III.B. Modification de la structure chimique du bois

III.B.1. Optimisation du traitement de fluoration

Une seconde méthode de traitement est développée pour pouvoir traiter 4 g de farine de bois au lieu de 200 mg. La méthode utilisée est décrite au paragraphe II.D.2.b. L'atmosphère de F_2 pur utilisée lors de l'essai préliminaire est remplacée par un mélange F_2/N_2, moins agressif. De plus, le traitement est maintenant réalisé en mode statique, permettant un meilleur contrôle de la réaction.

III.B.1.a. Mise en évidence de l'hétérogénéité du traitement

A l'issue du premier essai de fluoration directe, une analyse par spectroscopies FT-IR et résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN du ^{19}F) est réalisée afin de vérifier l'homogénéité du traitement sur la totalité de la matière traitée. Trois échantillons sont prélevés sur la longueur du plateau : à l'extrémité gauche (près de l'arrivée de gaz), au milieu et à l'extrémité droite.

Spectroscopie FT-IR

Les spectres infrarouges des échantillons prélevés sont représentés à la Figure III-9. Comme pour l'essai préliminaire, les principaux pics de vibration modifiés après fluoration sont ceux des liaisons O-H et C-H (3320 et 2900 cm^{-1}, respectivement). On observe également l'apparition de la bande de vibration des liaisons C-F (aux alentours de 1180 cm^{-1}) avec une intensité différente selon les échantillons.

Les spectres mettent en évidence une inhomogénéité du traitement sur la longueur du plateau. L'échantillon prélevé à l'extrémité gauche, près de l'arrivée de gaz, est fortement modifié, voire dégradé. La bande de vibration des liaisons C-F est clairement visible alors que ceux des liaisons classiques du bois ont pratiquement disparu. Cette dégradation était déjà perceptible à l'œil nu, la farine traitée ayant pris une couleur brun foncé sur cette partie du plateau. A l'inverse, l'échantillon prélevé à l'extrémité droite a subi peu de changements. L'ensemble des bandes de vibration des liaisons du bois est conservé, et leurs amplitudes semblent peu modifiées. L'échantillon prélevé au milieu présente la modification souhaitée, à savoir à la fois une diminution de l'intensité relative des bandes liées aux liaisons O-H à 3320 cm^{-1} ainsi que le greffage covalent d'atomes de fluor (liaisons C-F à 1180 cm^{-1}) à la surface des constituants du bois, tout en préservant les liaisons structurelles (C-C, C-O-C et C=C) des molécules.

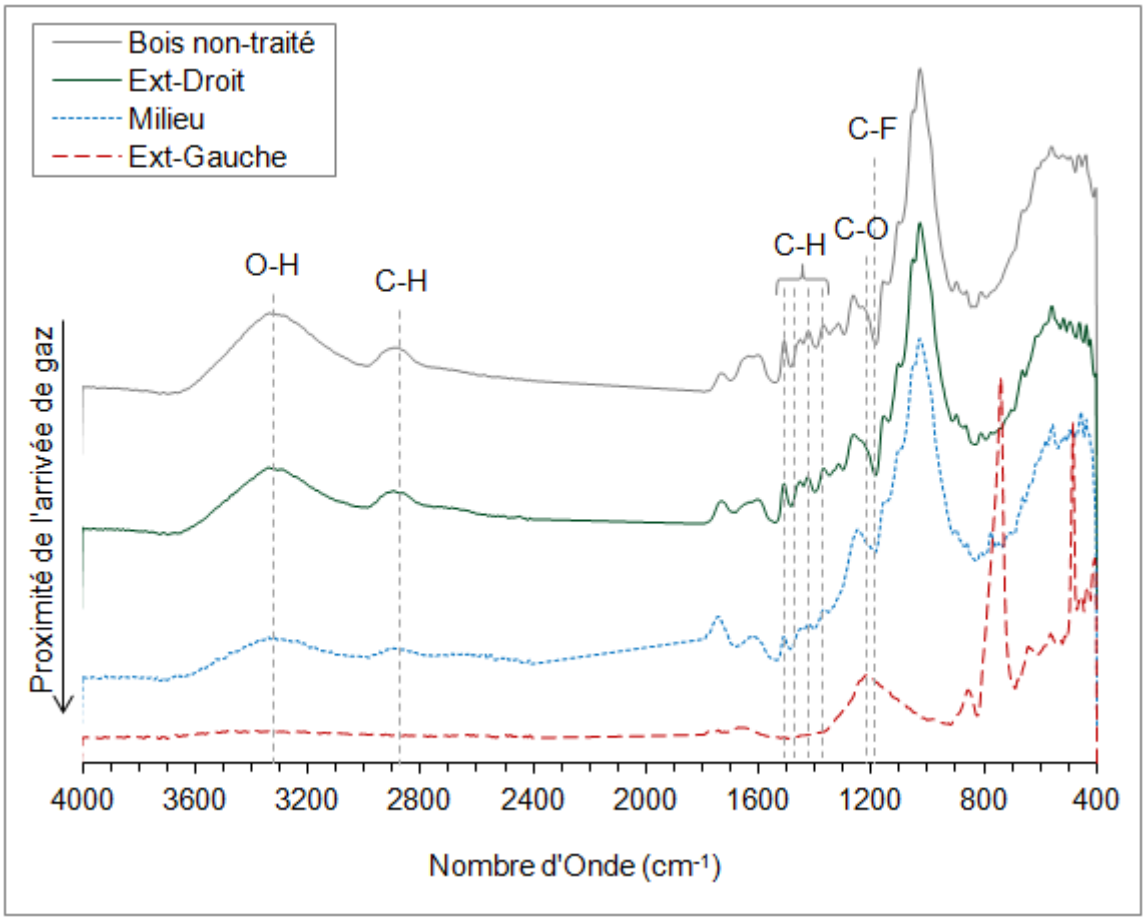

Figure III-9 – Spectres FT-IR normalisés de la farine de bois non-traitée et de la farine de bois fluorée prélevée à divers emplacements sur le plateau, avant optimisation du traitement

Cette analyse permet également de suivre l'évolution des modifications apportées au bois par la fluoration. Les premières liaisons modifiées par la fluoration sont les liaisons O-H (3320 cm^{-1}), C-H (2900 cm^{-1}) et C-O (1260 cm^{-1}). Les intensités des bandes de vibration correspondant à ces liaisons diminuent progressivement pour les échantillons prélevés de droite à gauche du plateau. Plus l'échantillon est fluoré, plus le nombre de liaisons est diminué. La fluoration modifie ensuite les autres types de liaisons, allant jusqu'à dégrader la structure du bois pour les plus fortes expositions au fluor moléculaire (échantillon prélevé à l'extrémité gauche du plateau).

Par ailleurs, la bande de vibration des liaisons C-F (vers 1180 cm^{-1}) semble croitre progressivement avec la proximité de l'arrivée de gaz, mettant en évidence l'augmentation du degré de fluoration. Cette bande reste difficile à observer sur les spectres infrarouges en raison des liaisons vibrant à des nombres d'onde proches, notamment les liaisons C-O, sur deux des trois spectres. Une analyse par spectroscopie RMN du fluor 19, sélective car focalisée sur ce noyau et donc sur les groupements qui les contiennent, est réalisée de

manière à confirmer l'évolution du nombre de liaisons C-F et apporter plus de précision sur le degré de fluoration des différents échantillons.

Spectroscopie RMN ^{19}F

Les différents spectres obtenus lors de l'analyse par RMN du fluor en rotation l'angle magique montrent également une évolution du degré de fluoration en fonction de la position de l'échantillon dans le réacteur (Figure III-10).

Sur la partie la plus fluorée (Ext-Gauche), on constate la formation de groupes $–CF_2$ en majorité, correspondant à la large bande avec des déplacements chimiques compris entre -120 ppm et -135 ppm rapport à la référence $CFCl_3$. Des groupements $–CF_3$ sont également créés en grande quantité, mis en évidence par la double bande à -82 ppm et -74 ppm. Des bandes larges mais d'intensité plus restreinte sont aussi visibles avec des déplacements chimiques à -181 ppm et -205 ppm. La première est attribuée aux groupements –CHF et la seconde à des liaisons C-F sur un C aromatique, ou à des groupements –CHF.

Sur la partie la moins fluorée (Ext-Droit), les atomes de fluor se sont liés en formant des groupes –CF majoritairement, visibles par le pic à -172 ppm sur le spectre. Des groupements $–CF_2$ (-135 ppm) sont également formés mais en moindre quantité.

Sur la partie centrale de l'échantillon traité, les quatre types de groupements (–CF, $–CF_2$, $–CF_3$ et –CHF) sont présents. Le pic centré à -172 ppm, observé sur la farine prélevée à l'extrémité droite du plateau, est maintenu. Les groupements $–CF_2$ sont mis en évidence par une triple bande à -135, -127 et -120 ppm. Les bandes des groupements $–CF_3$ et –CHF sont également présentes, bien que de faible intensité.

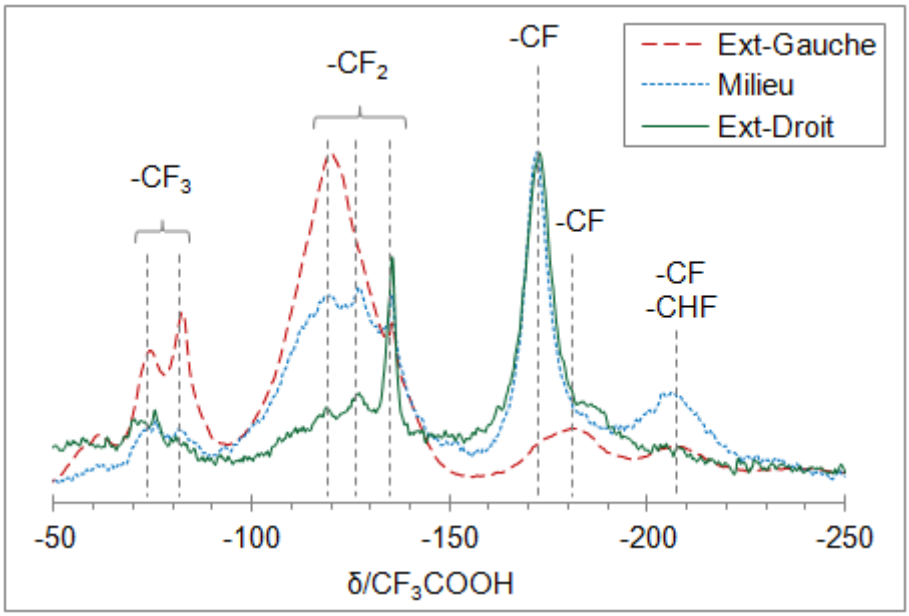

Figure III-10 – Spectres RMN ^{19}F normalisés de la farine de bois fluorée prise à divers emplacements sur le plateau, avant optimisation du traitement (vitesse de rotation 32 kHz)

On observe une évolution du degré de fluoration sur la longueur du plateau. L'échantillon prélevé sur l'extrémité droite du plateau comporte essentiellement des groupes –CF, il a subit une fluoration partielle, certainement surfacique. Sur l'échantillon du milieu, un plus grand nombre d'atomes de fluor ont été greffés, comme le montre le spectre RMN avec la création d'un grand nombre de groupe $–CF_2$. De plus, les liaisons C-H et O-H ont pratiquement disparu du spectre infrarouge sur cette zone, comme observé au paragraphe précédent. La farine située sur la partie centrale du plateau peut alors être considérée comme perfluorée (terme désignant un taux de fluoration maximal sans décomposition), c'est-à-dire que l'ensemble des atomes d'hydrogène a été remplacé par des atomes de fluor. L'échantillon prélevé à l'extrémité gauche du plateau présente lui des signes de dégradation, avec le greffage d'une quantité d'atomes de fluor probablement supérieure à celle des atomes d'hydrogène. Le nombre d'atomes F greffés sur le bois semble croissant de droite à gauche du plateau : allant de la fluoration à la perfluoration, puis à la dégradation de la matière (Figure III-11). Cette observation ne pourrait être confirmée que par une quantification précise du nombre d'atomes d'hydrogène et de fluor pour chaque échantillon, nécessitant des analyses complémentaires.

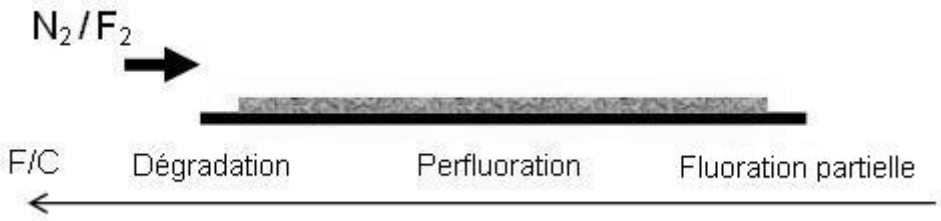

Figure III-11 – Synthèse de l'état de la farine après fluoration, avant optimisation du traitement

L'analyse par RMN du fluor vient corroborer les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, tout en apportant des précisions sur le degré de fluoration de la farine de bois. Un réglage des paramètres du traitement s'imposait de manière à résoudre le problème d'inhomogénéité.

III.B.1.b. Homogénéisation

Afin de rendre le traitement de fluoration homogène, il apparait nécessaire, faute de pouvoir ralentir la réaction sur la partie de l'échantillon proche de l'arrivée de gaz, de l'accélérer sur la partie la plus éloignée. La température est un paramètre couramment utilisé pour contrôler le traitement par fluoration directe. Une élévation de la température tend à favoriser la réaction du fluor avec la cible. Le réglage de température effectué est décrit au paragraphe II.D.2.c. Un second échantillon de 4 g de farine de bois est traité suivant les nouvelles conditions de fluoration. Les différentes parties sont à nouveau analysées par spectroscopie infrarouge, afin de vérifier le succès de l'homogénéisation.

Les spectres des farines de bois prélevées aux extrémités gauche et droite du plateau sont représentés à la Figure III-12. Le spectre du bois non-traité est rappelé comme référence. L'allure des deux spectres est globalement similaire. Les bandes de vibration des liaisons O-H (3320 cm^{-1}), C-H (2900 cm^{-1}) et C-O (1260 cm^{-1}) semblent plus atténuées sur le spectre de la farine prélevée à l'extrémité gauche du plateau. La bande de vibration des liaisons C-F, située à 1180 cm^{-1}, reste difficilement visible, en raison des autres liaisons vibrant à des nombres d'onde proches, mais les deux spectres sont similaires dans cette zone. Le réglage des paramètres du traitement a considérablement réduit les écarts observés lors du premier essai sur les spectres.

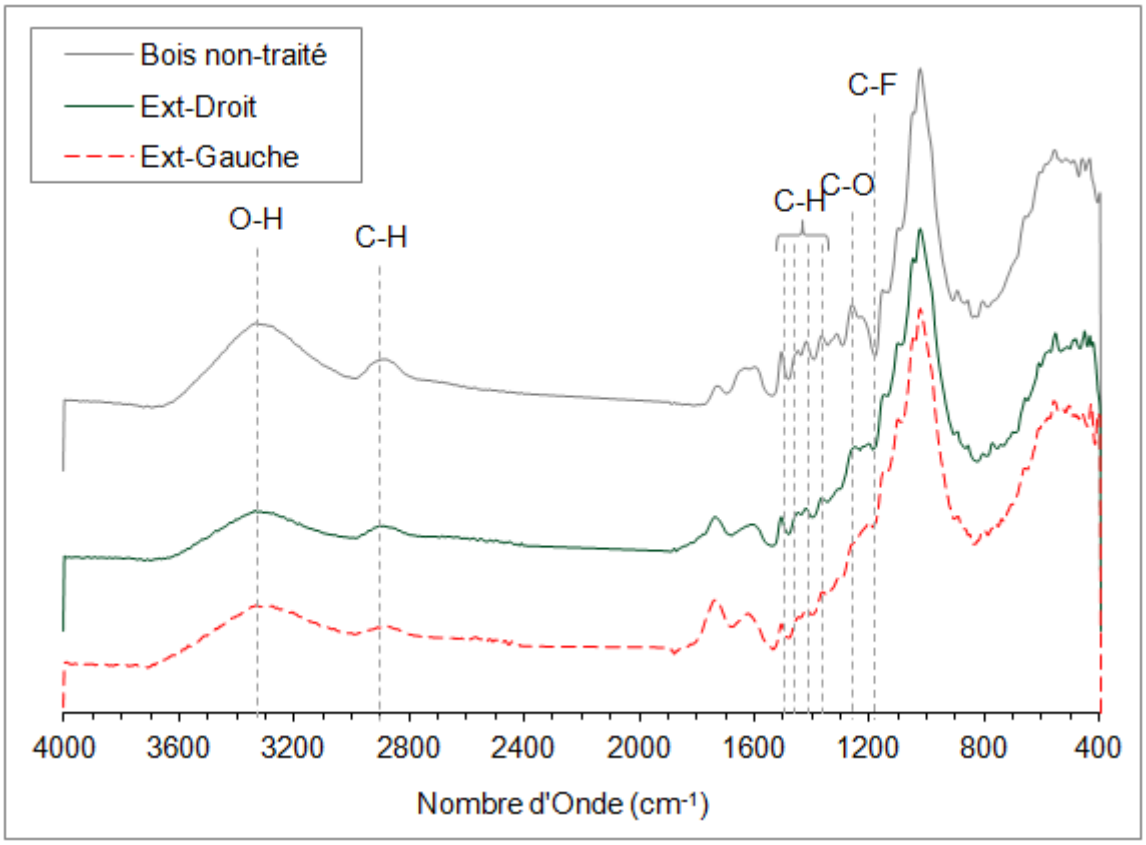

Figure III-12 – Spectres FT-IR normalisés de la farine de bois non-traitée et de la farine de bois fluorée prise à divers emplacements sur le plateau, après optimisation du traitement

Le gradient de température appliqué lors de la phase de fluoration directe garantit l'homogénéité du traitement sur toute la longueur de l'échantillon. Les modifications engendrées sur la constitution chimique du bois seront détaillées au paragraphe suivant.

III.B.2. Greffage de fluor sur les composants du bois

Lors de la fluoration, les liaisons de faible énergie sont les plus à même d'être détruites par le traitement. Il faut également prendre en compte l'énergie de formation des liaisons C-F (H_3CF 460 kJ.mol^{-1} ; H_2CF_2 497 kJ.mol^{-1} ; HCF_3 526 kJ.mol^{-1} ; CF_4 545 kJ.mol^{-1}). Dans le cas du bois, la fluoration agira prioritairement sur les liaisons C-O-H et C-H et les doubles-liaisons C=C alors que les liaisons C=O et O-C-O seront fluorées ensuite (Tableau III-3). Les liaisons situées en dehors des chaînes principales des molécules pourront être également plus touchées en raison de leur facilité d'accès. Dans la cellulose et les hémicelluloses, les groupements (–CH), hydroxyles (–OH) et méthylol (–CH_2OH) des monosaccharides sont ainsi les plus susceptibles d'être modifiés ou supprimés lors de la fluoration.

Tableau III-3 - Énergie des principales liaisons présentes dans le bois (Rabasso, 2006)

Liaison	C-C	C-O	C-H	O-H	C=C	C=O
Énergie ($kJ.mol^{-1}$)	347 - 356	356 - 381	402 - 414	461 - 465	611 - 632	724 - 758

Certains atomes d'hydrogène des liaisons C-H présentes à la surface des particules de bois sont remplacés par des atomes de fluor, en raison de la faible énergie de la liaison C-H, de l'énergie de formation de la liaison C-F et de la forte réactivité du fluor. Cette modification est mise en évidence sur les spectres infrarouges à la fois par la diminution de la bande de vibration centrée à 2900 cm^{-1} (C-H) et par l'apparition de la bande de vibration des liaisons C-F à 1180 cm^{-1} (paragraphe III.B.1.b). Par ailleurs, l'atténuation de la bande de vibration des liaisons O-H à 3320 cm^{-1} montre la diminution du nombre de groupes hydroxyle à la surface du bois, après fluoration. La bande de vibration des liaisons C=O, centrée à 1740 cm^{-1}, gagne également en intensité, alors que celles des liaisons C-O (à 1260, 1055 et 1035 cm^{-1}) sont atténuées (Figure III-13). Ces trois transformations laissent suggérer un remplacement de certains groupements C-OH par des groupes C-F, d'une part, et des doubles liaisons C=O d'autre part substituées par CF_2, sur les particules de bois si la fluoration est prolongée. Les spectres mettent également en évidence une diminution du nombre de liaisons C=C de la lignine (pics à 1510 et 1600 cm^{-1}), signe d'une probable fluoration des cycles aromatiques. Enfin, la diminution de l'amplitude des bandes à 1225 et 1155 cm^{-1} laisse supposer une rupture de chaines au niveau des liaisons C-O des groupes ester en surface des trois polymères (cellulose, hémicelluloses et lignine) ou d'au moins l'un d'entre eux. Ce phénomène (non souhaité) n'aura pas une grande influence sur les propriétés mécaniques du bois s'il est contenu en surface des particules.

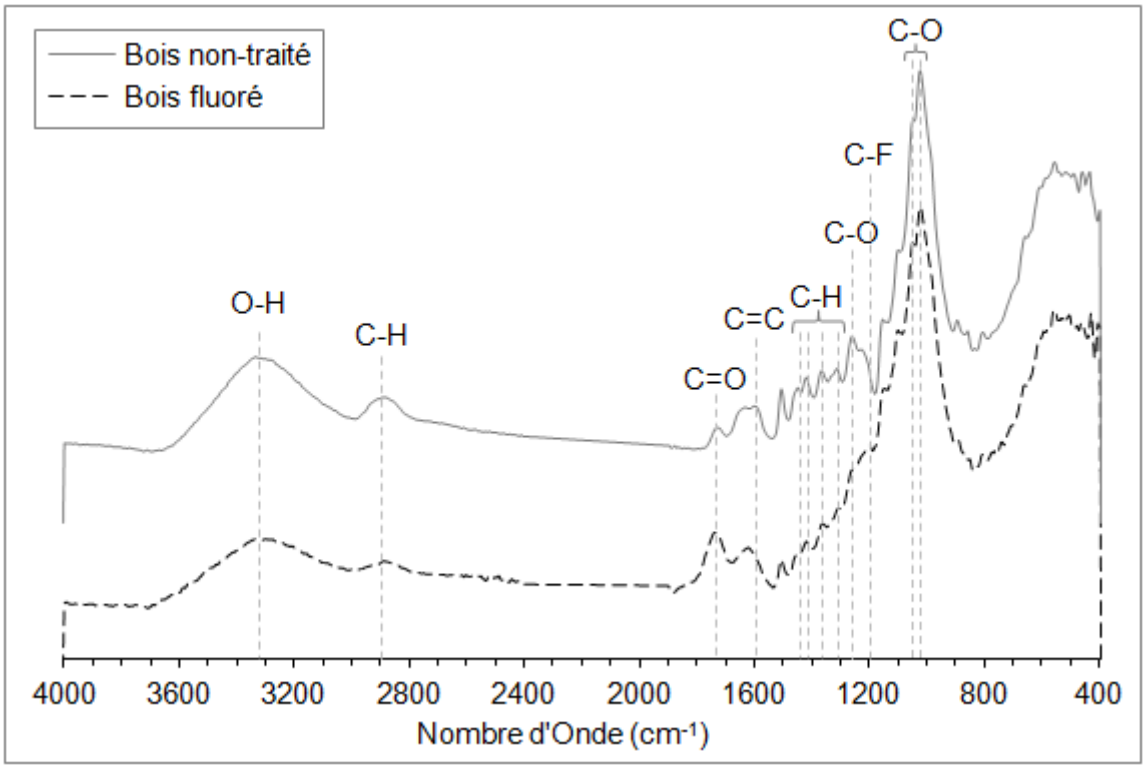

Figure III-13 – Spectres FT-IR normalisés des farines de bois non-traitée et fluorée après optimisation du traitement

La spectroscopie infrarouge met en évidence : d'une part, la perte de liaisons C-H, C-OH et C=C, mais aussi C-O et –C-O-C– dans une moindre mesure, et, d'autre part, la création de liaisons C=O et C-F. L'analyse par RMN du fluor permet d'identifier clairement les liaisons C-F présentes dans le bois traité et de déterminer la nature des groupes créés (Figure III-14). Le spectre met en évidence la création de groupes $–CF_2$ en majorité, avec le pic d'absorption à -135 ppm. La bande isotrope à -172 ppm est attribuée aux groupes –CF, alors que celle à -207 ppm environ correspond à une liaison C-F sur un C aromatique ou un groupe –CHF. Les trois bandes à -71, -74 et -83 ppm montrent la présence de groupes $–CF_3$ sur le bois traité, étape avant la formation de molécules CF_4 et C_2F_6 volatiles.

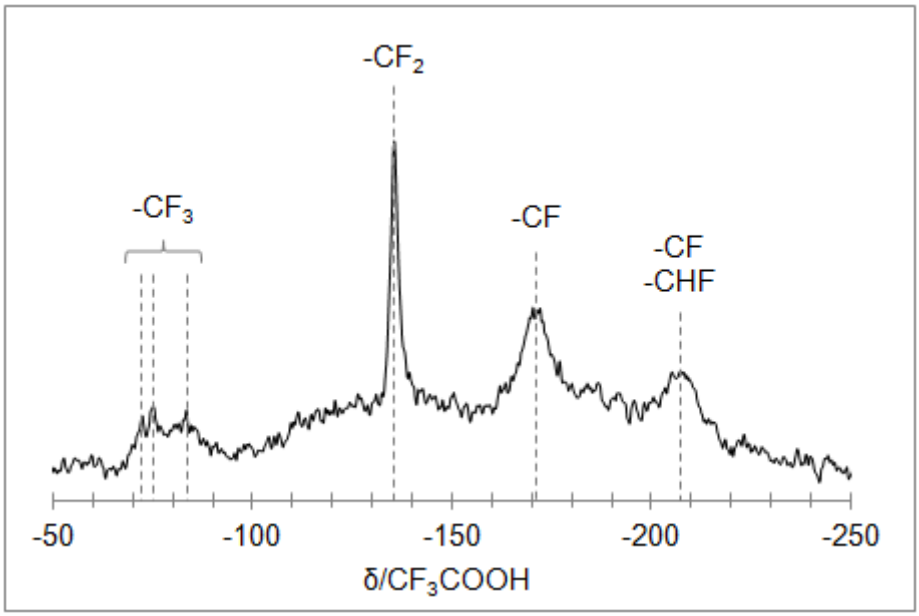

Figure III-14 – Spectre ^{19}F RMN normalisé de la farine de bois fluorée après optimisation du traitement

Les analyses par spectroscopie infrarouge et RMN du fluor montrent la modification des constituants du bois avec le greffage de groupes fluorés et perfluorés. Les liaisons C-H en périphérie des chaines moléculaires sont en partie remplacées par des liaisons C-F. Les groupements C–OH et $–CH_2OH$ sont aussi substitués par C-F et $–CH_2F$ (ou $–CHF_2$ ou $–CF_3$). Des groupes –CF, $–CF_2$, $–CF_3$ mais aussi –CHF apparaissent sur les constituants du bois en surface. A partir de ces constatations, des mécanismes réactionnels peuvent être proposés pour expliquer le procédé de fluoration directe de la farine de bois. De plus, le traitement est homogène sur toute la longueur de l'échantillon traité.

III.B.3. Propositions de mécanismes réactionnels

III.B.3.a. Sous-produits de réaction

Les liaisons chimiques modifiées par la fluoration directe ont été mises en évidence au paragraphe précédent. Lors de la réaction entre le gaz F_2 et le bois, des sous-produits sont également formés. Les atomes d'hydrogène détachés du bois vont ainsi se lier aux atomes de fluor présents dans l'atmosphère gazeuse pour créer des molécules HF. La suppression de groupes hydroxyles à la surface des constituants du bois laisse également envisager un dégagement de vapeur d'eau au moment de la réaction, formant aussi HF sous atmosphère fluorée. Enfin, la fluoration des cycles aromatiques de la lignine peut entrainer une perfluoration. Une perte en atomes C avec création de gaz tétrafluorure de carbone (CF_4) et C_2F_6 est aussi envisageable avec un excès de fluor en surface quel que soit le groupement initial (CH_2, CH_2OH, C=C, C=O, *etc.*).

Ces trois sous-produits potentiellement créés lors de la fluoration du bois se présentent sous forme gazeuse à 150°C. Ils sont totalement évacués lors du post-traitement sous atmosphère azote (paragraphe II.D.2.c).

III.B.3.b. Greffage sur la cellulose et les hémicelluloses

La cellulose et les hémicelluloses sont composés de monosaccharides possédant des structures chimiques très proches (paragraphe I.A.1.b). La cellulose est constituée uniquement de molécules D-glucose, alors que les hémicelluloses comportent également des molécules D-mannose et D-xylose. Ces trois types de monosaccharides présentent des groupes hydroxyle (–OH) et méthylol (–CH_2OH) accessibles à la périphérie de leur chaine principale. C'est sur ces groupes que va principalement agir la fluoration, en raison de leur accessibilité et de la faible énergie des liaisons C-O, C-H et O-H (paragraphe III.B.2). Les liaisons C-H des carbones 2, 3, 4 et 5 du glucose sont également modifiées. Par ailleurs, une réaction non désirée peut conduire à la rupture de liaisons –C-O-C– dans les chaînes moléculaires.

Le gaz F_2 peut réagir avec les groupements C-OH de la cellulose et des hémicelluloses suivant deux mécanismes réactionnels (Figure III-15). Le premier suppose le greffage d'un seul atome de fluor sur le bois, créant un groupe –CHF. La fluoration est alors partielle et libère des radicaux $OH^{\bullet}$ et $F^{\bullet}$. Cette réaction incomplète sera équilibrée avec les autres mécanismes réactionnels. Le second mécanisme correspond à la perfluoration du groupe –OH et considère le greffage de deux atomes de fluor, avec la création d'un groupement –CF_2. La réaction produit une molécule d'eau.

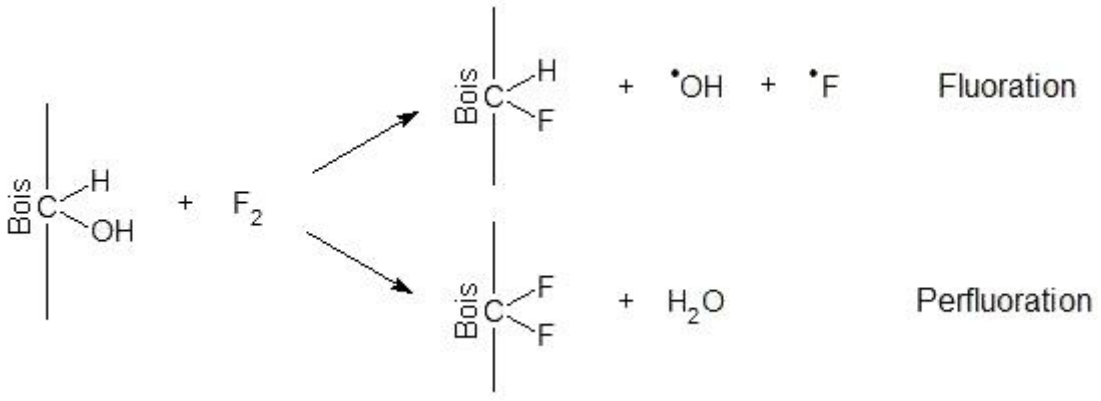

Figure III-15 – Proposition de mécanismes réactionnels du greffage de fluor sur les groupes hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses

Si la fluoration a lieu sur les groupes –CH_2OH, trois mécanismes réactionnels peuvent être envisagés, présentant trois degrés de fluoration différents avec le greffage d'un,

deux ou trois atomes de fluor (Figure III-16). Dans le premier cas, la fluoration est partielle, et la réaction libère des radicaux $OH^{\bullet}$ et $F^{\bullet}$. Dans le deuxième cas, le degré de fluoration est plus important, un groupe $–CF_2$ est créé et une molécule d'eau est produite. Le troisième cas présente une réaction totale, avec perfluoration du bois traité, c'est-à-dire un remplacement de tous les atomes d'hydrogène accessibles (ici 2) par des atomes de fluor. La réaction nécessite alors deux molécules F_2, et produit une molécule d'eau ainsi qu'une molécule de fluorure d'hydrogène.

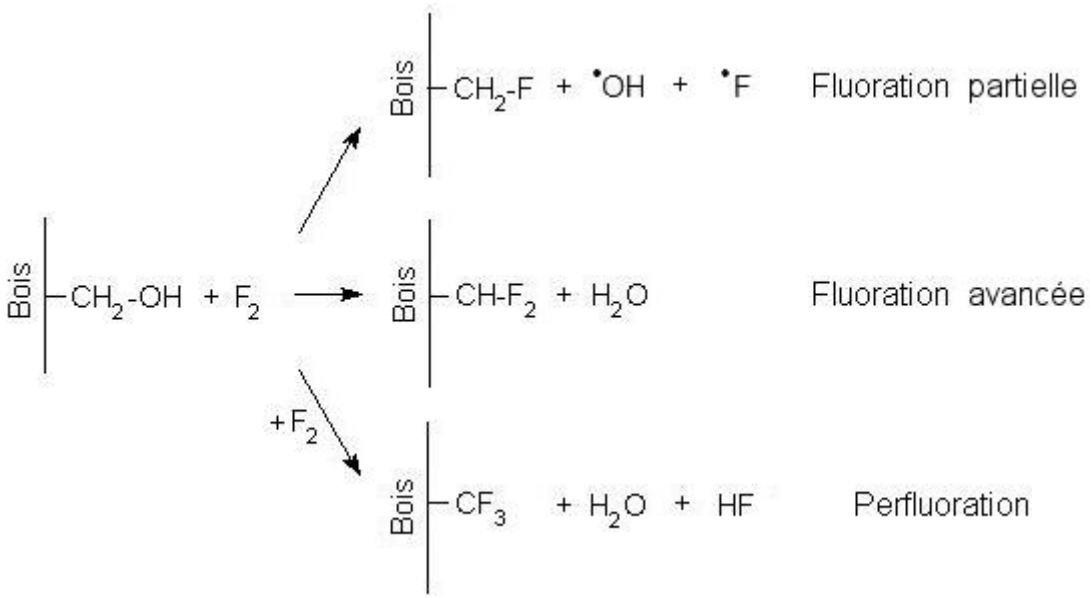

Figure III-16 – Proposition de mécanismes réactionnels du greffage de fluor sur les groupes méthylol de la cellulose et des hémicelluloses

La fluoration peut également agir sur les liaisons C-F suivant un mécanisme simple, reposant sur le remplacement de l'atome d'hydrogène par un atome de fluor. La liaison C-H est alors remplacée par une liaison C-F avec création d'une molécule HF (Figure III-17). Cette réaction est comparable au mécanisme de fluoration directe de l'éthylène qui est fluoré selon l'équation suivante : $\{CH_2=CH_2 + 2F_2 \rightarrow CF_2=CF_2 + 2H_2\}$, ou de ses polymères $\{-CH_2-CH_2- + 4F_2 \rightarrow –CF_2-CF_2- + 4HF\}$, (Kharitonov *et al.*, 2005).



Figure III-17 – Proposition de mécanisme réactionnel du greffage de fluor sur les liaisons C-H de la cellulose et des hémicelluloses

La fluoration des groupements –OH et $–CH_2OH$, ainsi que l'éventuelle rupture des liaisons –C-O-C– dans les chaînes des polymères, peut conduire à l'apparition de radicaux à base de carbone qui, une fois exposés à l'air, auront tendance à se recombiner pour former, par exemple, des doubles liaisons C=O. Cela est en accord avec les observations faites lors de l'analyse par spectroscopie infrarouge.

Tous ces mécanismes peuvent survenir lors de la fluoration du bois, en affectant principalement les hémicelluloses et les zones amorphes de la cellulose, plus facilement accessibles que les zones cristallines.

III.B.3.c. Greffage sur la lignine

Comme la cellulose et les hémicelluloses, la lignine possède des groupes hydroxyle et méthylol qui peuvent être modifiés pendant la fluoration suivant les mécanismes décrits au paragraphe précédent.

Une réaction supplémentaire peut également survenir sur les cycles aromatiques de la lignine, cassant les doubles liaisons C=C pour greffer deux atomes de fluor. La réaction libère un atome d'hydrogène par atome de carbone intervenant dans la réaction. Ce mécanisme réactionnel est compatible avec le spectre infrarouge de la farine de bois fluorée qui montre la diminution du nombre de liaisons C=C. Par ailleurs, une des bandes isotropes observées lors de l'analyse RMN peut être attribuée à des liaisons C-F sur un C aromatique. L'existence de telles liaisons mettrait en évidence une fluoration partielle des cycles aromatiques de la lignine avec remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor sans rompre les liaisons C=C. Deux mécanismes réactionnels sont alors possibles pour les cycles aromatiques de la lignine correspondant à une fluoration ou une perfluoration (Figure III-18). Ce type de modification a été constaté par le passé lors de la fluoration directe de polymères possédant un groupe phényle, comme le polystyrène (Kharitonov et Moskvin, 1998) ou le poly(p-phénylène) (Dubois *et al.*, 2005). Les groupements $–OCH_3$ peuvent aussi évoluer en $–O-CFH_2$, $–O-CF_2H$ et $–O-CF_3$, voire en une rupture de la liaison C-O pour former C-F sur la chaîne polymère.

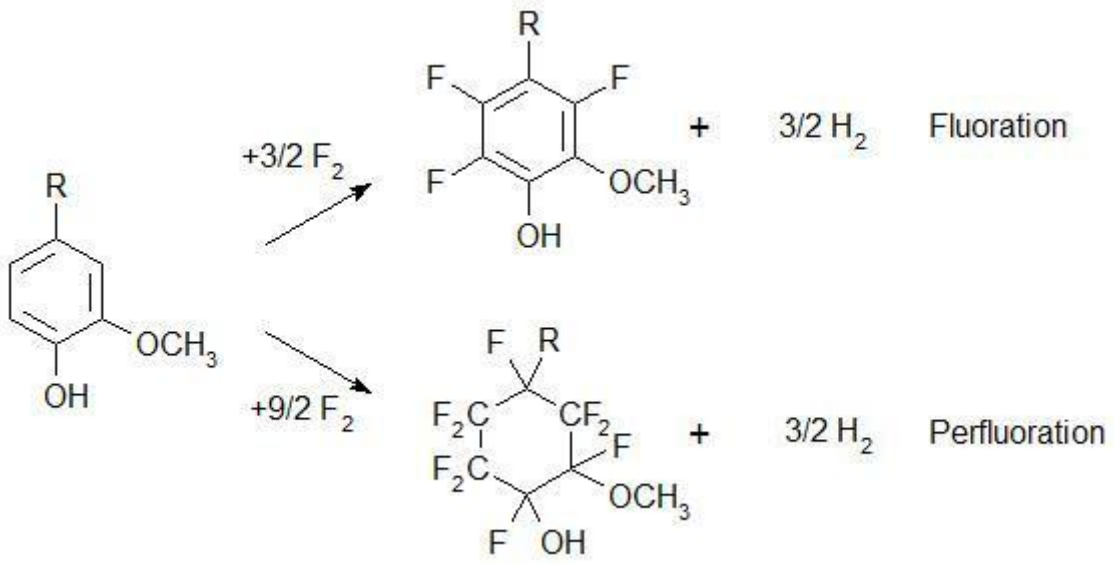

Figure III-18 – Proposition de mécanisme réactionnel de la fluoration sur les cycles aromatiques de la lignine

Cette discussion montre la complexité des mécanismes de fluoration sur des polymères comme la cellulose, les hémicelluloses et la lignine avec une multitude de sites réactifs, d'activités différentes, qui peuvent évoluer en fonction du temps et de la quantité de fluor apporté. La complexité est encore accrue pour la poudre de bois par la présence simultanée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine de cristallinités différentes, celle-ci jouant aussi sur la réactivité. Tous les mécanismes réactionnels probables décrits dans les deux paragraphes précédents peuvent survenir lors de la fluoration directe de la farine de bois. Les analyses réalisées par spectroscopie ne permettent pas de déterminer dans quelle proportion ils interviennent. Des analyses par RMN du proton et du carbone 13, ou encore par spectrométrie photoélectronique X, apporteraient des informations complémentaires sur la nature des liaisons C-F créées et, par conséquent, la position des atomes F sur les polymères du bois. Toutefois, ces types d'analyses n'ont pu être réalisés durant cette thèse en raison du coût et du temps qu'ils requièrent au regard de la complexité du problème.

III.B.4. Stabilité du traitement dans le temps

Une analyse par spectroscopie infrarouge est à nouveau réalisée sur la farine de bois fluorée, 363 jours après le traitement. Durant ce temps, la farine a été conservée à température et humidité ambiante, soit une variation de 5°C à 30°C pour la température et de 30% à 60% pour l'humidité. Le spectre obtenu est comparé à celui de la première analyse (Figure III-19). Les deux spectres ont une allure similaire, seules les amplitudes de certaines bandes ont varié.

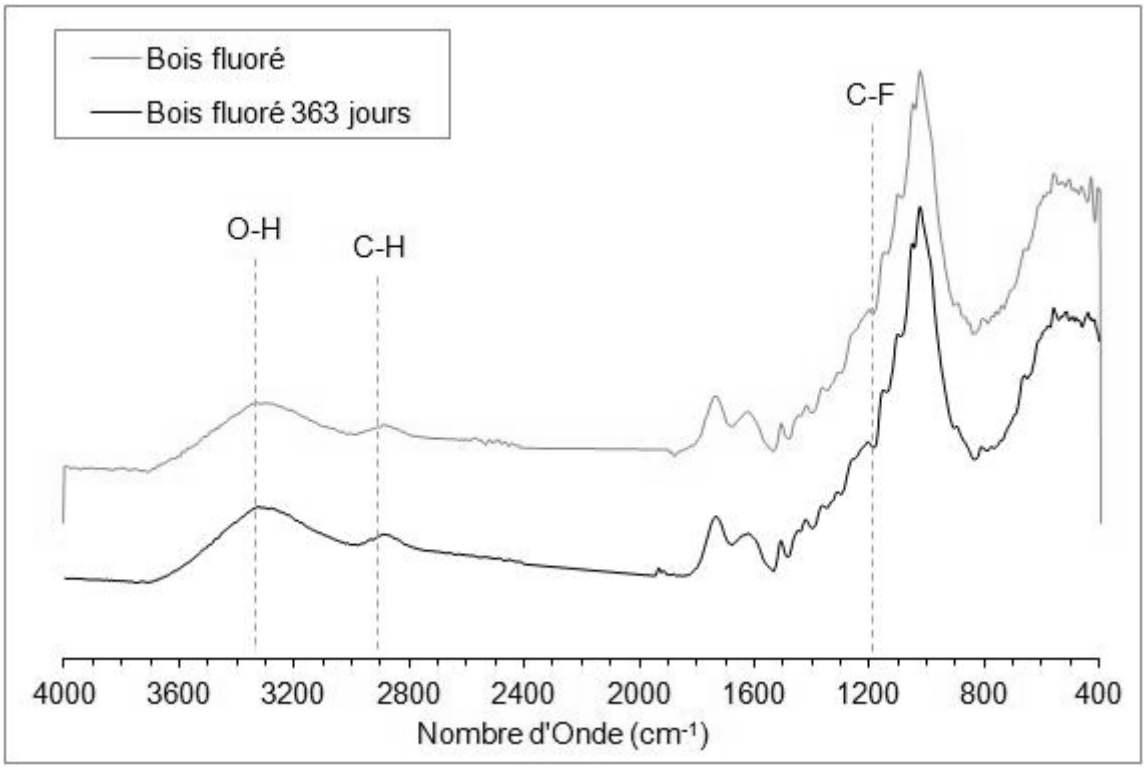

Figure III-19 – Spectres FT-IR normalisés de la farine de bois fluorée au moment du traitement et 363 jours plus tard

La bande à 3320 cm^{-1}, correspondant aux vibrations des liaisons O-H, a une amplitude plus importante sur le spectre enregistré 363 jours après traitement. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'eau dans l'échantillon. En effet, lors de la première analyse, l'échantillon se trouvait à l'état sec, puisqu'il venait de subir un post-traitement à 150°C, alors que sa teneur en eau était d'environ 4% lors de la seconde analyse, correspondant à une humidité ambiante de 40%. Le pic de vibration à 1180 cm^{-1}, attribué aux liaisons C-F, est identique sur les deux spectres. L'analyse indique clairement une préservation du traitement dans le temps, ce qui est cohérent avec les études réalisées sur les polymères.

Le greffage covalent d'atomes de fluor et la diminution des groupes hydroxyles à la surface des constituants du bois, particulièrement de la cellulose amorphe et des hémicelluloses, devraient entrainer une diminution de son caractère hydrophile. En effet, lors de l'adsorption, les molécules d'eau sont liées sur les groupes hydroxyles du bois (paragraphe I.A.2.a). La diminution du nombre de sites de sorption devrait réduire la quantité d'eau liée. De plus, la fluoration directe est également réputée pour sa capacité à réduire le caractère hydrophile des matériaux traités (paragraphe I.D.1.c). Une analyse du comportement hygroscopique de la farine de bois a été réalisée avant et après fluoration pour confirmer cette hypothèse.

III.C. Modification du comportement hygroscopique

III.C.1. Résultats expérimentaux

La farine de bois fluorée est conditionnée suivant la méthode décrite au paragraphe II.B.4.a sous diverses humidités relatives ; 9, 33, 59, 75, et 98%. Sa teneur en eau est évaluée au cours du temps depuis l'état anhydre jusqu'à l'équilibre hygroscopique.

III.C.1.a. Courbes d'adsorption

Les courbes d'adsorption obtenues pour les farines de bois non-traitée et fluorée sont données à la Figure III-20. Les essais ayant été réalisés dans des conditions similaires pour les deux farines, une étude comparative peut être menée. Après fluoration, on constate deux phénomènes : la farine de bois atteint plus rapidement son équilibre hygroscopique et sa teneur en eau d'équilibre (EMC) est diminuée.

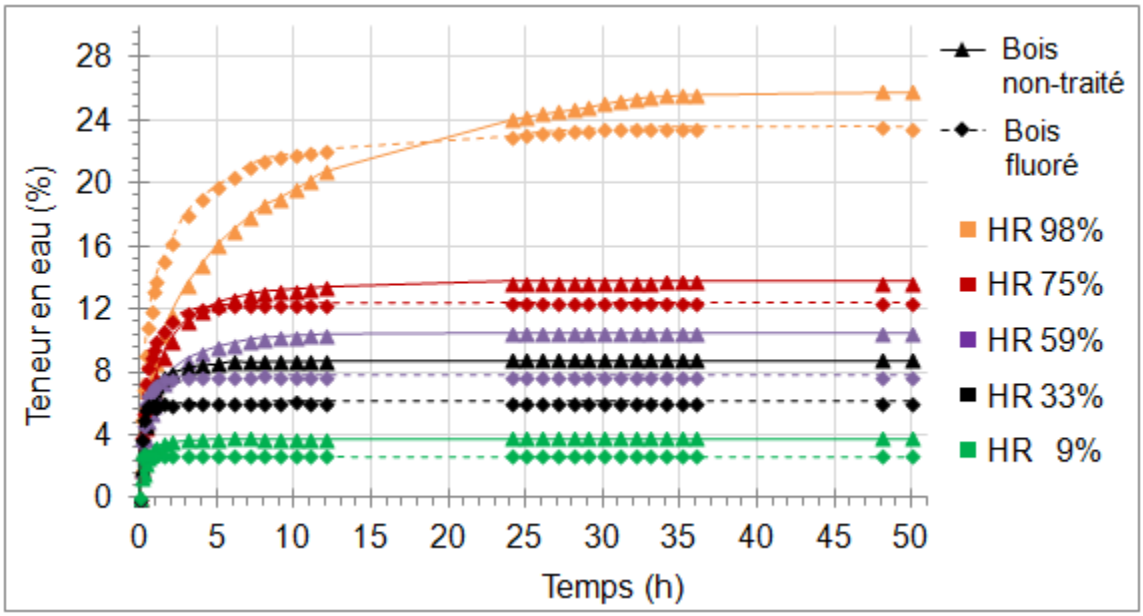

Figure III-20 – Courbes d'adsorption des farines de bois non-traitée et fluorée sous diverses humidités relatives (HR) à 20°C

Augmentation de la vitesse d'adsorption

Après traitement, la vitesse d'adsorption d'eau de la farine de bois est augmentée. Cette constatation est d'autant plus visible que l'humidité relative est faible. Pour les plus faibles humidités relatives, 9 et 33%, l'équilibre est atteint six fois plus rapidement après fluoration, passant de 3 h à 30 min et de 6 h à 1 h respectivement (Figure III-21). Pour une humidité de 59%, la teneur en eau du bois fluoré est stabilisée en 3 h, contre 12 h pour le bois non-traité (Figure III-21). Ce facteur 4 se retrouve à 75% d'humidité relative, où il faut 24 h pour atteindre l'équilibre avant fluoration, et seulement 6 h après traitement. Enfin, pour

une humidité relative de 98%, l'équilibre est atteint en 25 h après fluoration, contre environ 40 h pour la farine brute (Figure III-20).

Cette accélération du processus d'adsorption de l'eau dans le bois pourrait être expliquée par la présence des atomes de fluor à la surface du bois traité. Le fluor, très électronégatif, aurait tendance à repousser les molécules d'eau vers les sites de sorption (–OH) restant à la surface des constituants du bois. Une modification du phénomène de gonflement du bois sous l'effet de l'eau pourrait aussi être à l'origine de cette accélération du processus d'adsorption. En effet, dans le bois non-traité, la sorption s'accompagne d'un gonflement du bois dû au déplacement de ses polymères, nécessaire pour permettre la diffusion des molécules d'eau. Un gonflement moins important ou plus rapide dans le bois fluoré expliquerait ainsi que l'adsorption soit accélérée. La fluoration d'un échantillon de bois de plus grande taille (de l'ordre du cm) serait nécessaire pour observer une éventuelle modification du gonflement.

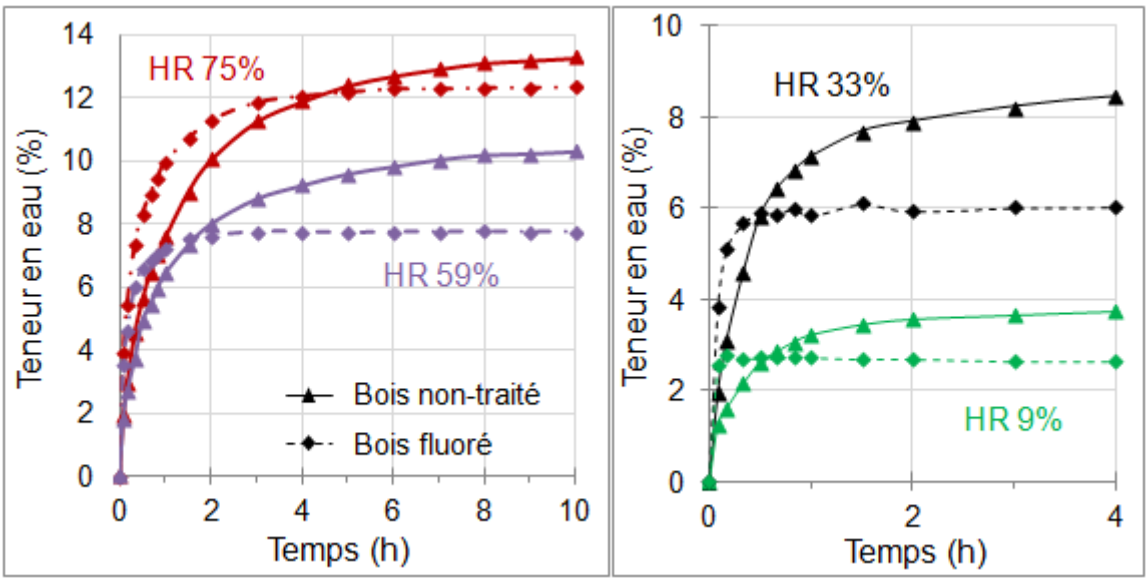

Figure III-21 – Courbes d'adsorption des farines de bois non-traitée et fluorée sous diverses humidités relatives (HR) à 20°C, zoom sur les premières heures

Diminution de la teneur en eau d'équilibre

Une diminution moyenne de 2 points de l'EMC de la farine de bois est également constatée après fluoration (Tableau III-4). Cela représente une baisse de 10% à 30% selon l'humidité relative considérée.

Tableau III-4 - Teneurs en eau à l'équilibre des farines de bois non-traitée et fluorée en fonction de l'humidité relative, à 20°C

Humidité Relative (%)			9	33	59	75	98
Teneur en eau (%)	Bois non-traité	moyenne	3,8	8,7	10,5	13,8	25,8
		écart-type	0,2	0,3	0,4	0,3	0,8
	Bois fluoré	moyenne	2,7	6,1	7,8	12,4	23,6
		écart-type	0,3	0,5	0,1	0,2	0,1
Diminution			30%	30%	26%	10%	9%

Cette réduction de l'EMC peut être expliquée par la diminution du nombre de sites de sorption sur les particules de bois. Comme montré au paragraphe III.B.2, la fluoration directe a supprimé des groupes –OH hydrophiles sur les constituants du bois. Comme il y a moins de sites pour créer des liaisons hydrogène, moins de molécules d'eau peuvent être liées. La fluoration directe permet ainsi une diminution de la teneur en eau du bois.

III.C.1.b. Isothermes de sorption

Une analyse complémentaire est réalisée sur les farines de bois non-traitée et fluorée par sorption dynamique de vapeur (DVS) de manière à observer l'évolution de la teneur en eau du bois sur plusieurs cycles de sorption. L'analyse est réalisée au laboratoire de l'EMPA (Dübendorf, Suisse) suivant la méthode décrite au paragraphe II.B.4.b. Deux cycles de sorption-désorption de 5% à 95% sont effectués, à une température de 25°C.

Comparaison des deux méthodes de mesure

Les teneurs en eau d'équilibre obtenues pour les farines de bois non-traitée et fluorée pendant l'analyse DVS sont présentées dans le Tableau III-5. Comme pour l'analyse précédente, une diminution de l'EMC du bois est constatée après traitement, quelle que soit l'humidité considérée, confirmant l'efficacité de la fluoration directe. Toutefois, les valeurs relevées sont inférieures à celles calculées lors des essais de conditionnement par la méthode des sels (Figure III-22), et ce pour les deux types de farine. De même, l'écart entre les EMC avant et après fluoration apparait plus grand : il était constaté une diminution de 9% à 30% lors du conditionnement, et l'analyse DVS montre une réduction de 15% à 40%.

Tableau III-5 - Teneurs en eau à l'équilibre des farines de bois non-traitée et fluorée en fonction de l'humidité relative, à 25°C, analyse DVS

Humidité Relative (%)		15	25	35	45	55	65	75	85	95
Teneur en eau (%)	Bois non-traité	1,8	3,3	4,6	5,8	7,2	8,9	11,2	14,6	21,1
	Bois fluoré	1,5	2,5	3,3	4,0	4,6	5,3	6,9	10,2	17,8
Diminution		19%	23%	27%	32%	37%	40%	38%	30%	15%

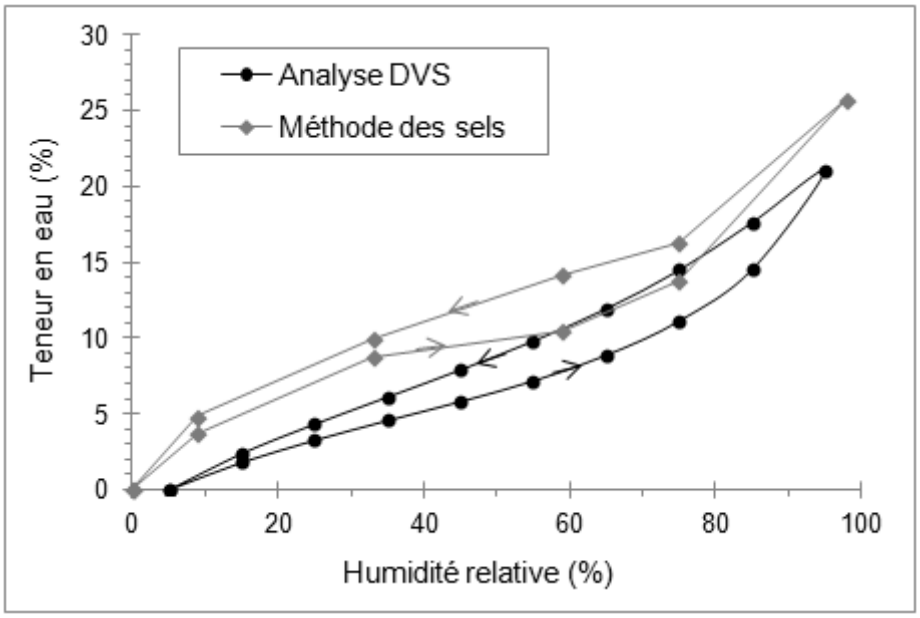

Figure III-22 – Isothermes de sorption de la farine de bois non-traitée mesurées par la méthode des sels et l'analyse DVS

Pour les humidités relatives les plus faibles, l'écart relevé peut être expliqué par l'influence de l'humidité ambiante sur la première méthode de mesure. En effet, chaque pesée de l'échantillon conditionné nécessitait une exposition à l'air ambiant. De fait, pour toutes les humidités inférieures à l'ambiante, aux alentours de 50% au moment des essais, la teneur en eau est probablement surévaluée. Cette constatation est d'autant plus vraie pour la farine de bois fluorée qui adsorbe l'eau plus vite. Toutefois, si on suit ce raisonnement, pour les humidités relatives supérieures à 50%, l'effet inverse devrait être constaté, à savoir que les mesures effectuées par pesées successives devraient être sous-évaluées, ce qui n'est pas le cas. Plusieurs explications partielles peuvent être avancées. D'une part, l'équilibre hygroscopique n'était peut-être pas parfaitement atteint pour les paliers les plus élevés de l'analyse DVS. D'autre part, le démarrage de l'essai à 5% d'humidité relative peut avoir entrainé une sous-évaluation de la teneur en eau. Enfin, la différence de température entre les deux séries d'essais peut également être une cause de cette

différence de valeur des EMC. En effet, la teneur en eau diminue avec l'augmentation de la température (paragraphe I.A.2.c), et l'analyse DVS a été réalisée à 25°C contre 20°C pour celle par la méthode des sels.

L'analyse par sorption dynamique de vapeur est réalisée dans une enceinte fermée et ne demande pas de manipulations de l'échantillon au cours de l'essai. Ces deux facteurs la rendent plus précise, à condition de s'assurer d'atteindre l'équilibre hygroscopique avant le changement de palier.

Pérennité du traitement sur plusieurs cycles de sorption

Les isothermes obtenues lors de l'analyse DVS sont données à la Figure III-23. La diminution de la teneur en eau de la farine de bois après traitement est, à nouveau, mise en évidence. Toutefois, la différence s'amenuise lors du second cycle de sorption. En effet, le comportement hygroscopique de la farine de bois non-traitée semble stable (les isothermes d'adsorption pour les deux cycles étant pratiquement confondues), alors que la teneur en eau de la farine fluorée augmente lors du second cycle de sorption. L'écart entre les deux courbes est particulièrement important aux alentours de 70% d'humidité relative.

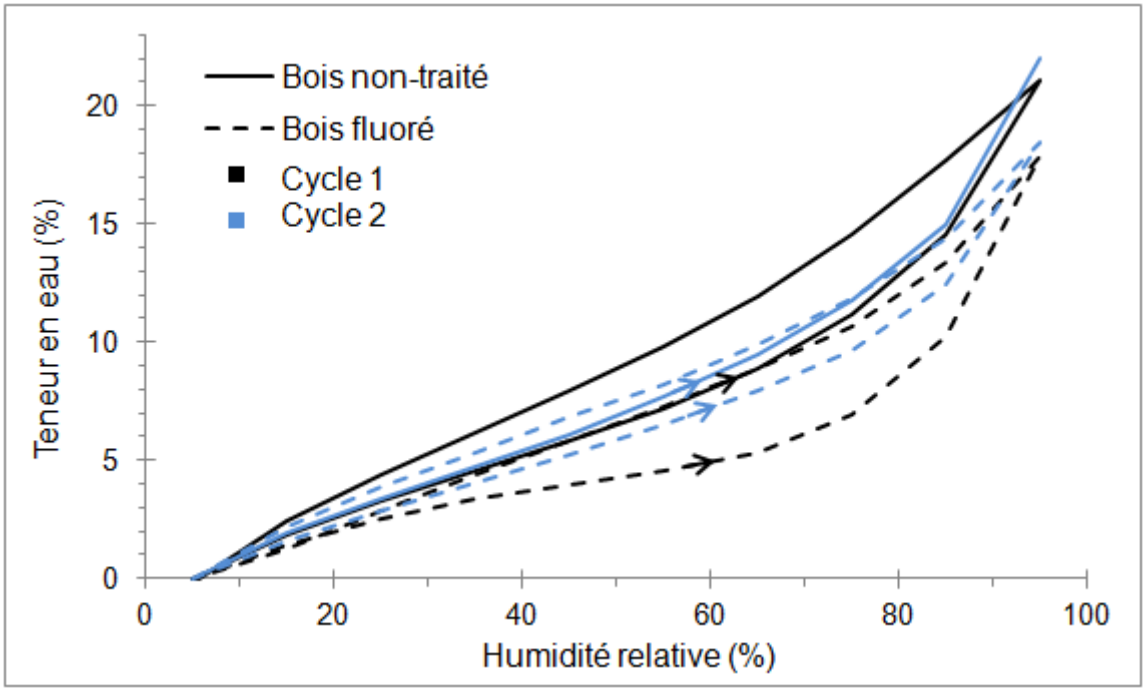

Figure III-23 – Isothermes de sorption des farines de bois non-traitée et fluorée pour deux cycles de sorption, à 25°C

Cette variation dans l'isotherme de sorption de la farine de bois fluorée remet en question la stabilité du traitement sous l'effet de l'eau. Les résultats laissent penser qu'une forte variation de l'humidité relative tend à remodifier la structure chimique du bois en

recréant des sites de sorption. Cela pourrait s'expliquer par une rupture des liaisons C-F les plus faibles à la surface des particules de bois en présence d'une forte concentration en molécule H_2O. L'atome de fluor serait alors remplacé par un groupe hydroxyle (–OH), avec dégagement d'une molécule HF. Par ailleurs, l'hystérésis d'adsorption-désorption de la farine de bois fluorée est réduite lors du second cycle.

Il serait intéressant de vérifier ce phénomène sur un plus grand nombre de cycles de sorption afin de confirmer ou infirmer cette tendance. De plus, l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons serait nécessaire pour observer la variabilité des résultats. Le nombre d'essais a été limité par le temps requis pour réaliser un cycle de sorption-désorption complet (116 h pour la farine de bois non-traitée et 82 h pour la farine de bois fluorée qui atteint l'équilibre hygroscopique plus rapidement). Un post-traitement peut aussi être envisagé pour éliminer ou renforcer les liaisons C-F les plus faibles. Il s'agirait de traiter thermiquement sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar) entre 100 et 300°C.

La réduction de l'EMC du bois observée lors des deux analyses est comparable, voire supérieure, à celles obtenues par les traitements par estérification. En effet, Tserki *et al.* (2005) montraient une diminution de l'EMC de fibres de pin sylvestre après un traitement par acétylation allant de 14% à 30% selon les humidités relatives considérées, alors que Clemons *et al.* (1992) mettaient en évidence une diminution de l'EMC de fibres de peuplier d'environ 25% après estérification par l'anhydride maléique. La fluoration directe de la farine de bois permet une diminution de son EMC de 10% à 40% selon les humidités relatives considérées.

La fluoration directe de la farine de bois permet de réduire efficacement sa capacité d'adsorption d'eau. Toutefois, le comportement du bois traité au contact direct de l'eau reste à étudier. C'est l'objet du paragraphe suivant.

III.C.1.c. Temps d'absorption d'une microgoutte d'eau

Une goutte d'eau de 5 µL est déposée à la surface d'une pastille de farine de bois non-traitée ou fluorée, mises en œuvre sous des conditions identiques selon la méthode décrite au paragraphe II.B.4.c. L'absorption de la goutte est filmée et le temps d'absorption est mesuré. Si les deux types de pastilles de bois, non-traité et fluoré, absorbent complètement la goutte d'eau, la vitesse d'absorption diffère. Pour la farine de bois non-traitée, la microgoutte est totalement absorbée au bout de 10 s, alors qu'elle est encore parfaitement visible à la surface de la pastille de bois fluoré après ce même délai (Figure III-24). La pastille de bois fluoré absorbe les 5 µL d'eau en 28 s environ. La vitesse

d'absorption de l'eau dans le bois semble donc réduite de 64% approximativement après traitement, passant de 0,5 µL/s à 0,18 µL/s. Toutefois, il est difficile de séparer l'effet de l'absorption de l'eau au sein du matériau bois de celui de l'infiltration entre les particules dans la pastille. En effet, à l'échelle de la pastille, l'eau peut s'infiltrer autant entre les particules qu'à l'intérieur. Ainsi, la réduction de la vitesse d'absorption observée pourrait aussi s'expliquer par une plus forte agglomération des particules de bois entre elles après traitement. Cette agglomération gênerait le passage du liquide et le phénomène d'absorption de l'eau par la pastille serait d'autant ralenti. Cette explication est d'ailleurs plus cohérente avec l'accroissement de la vitesse d'adsorption observée au paragraphe III.C.1.a.

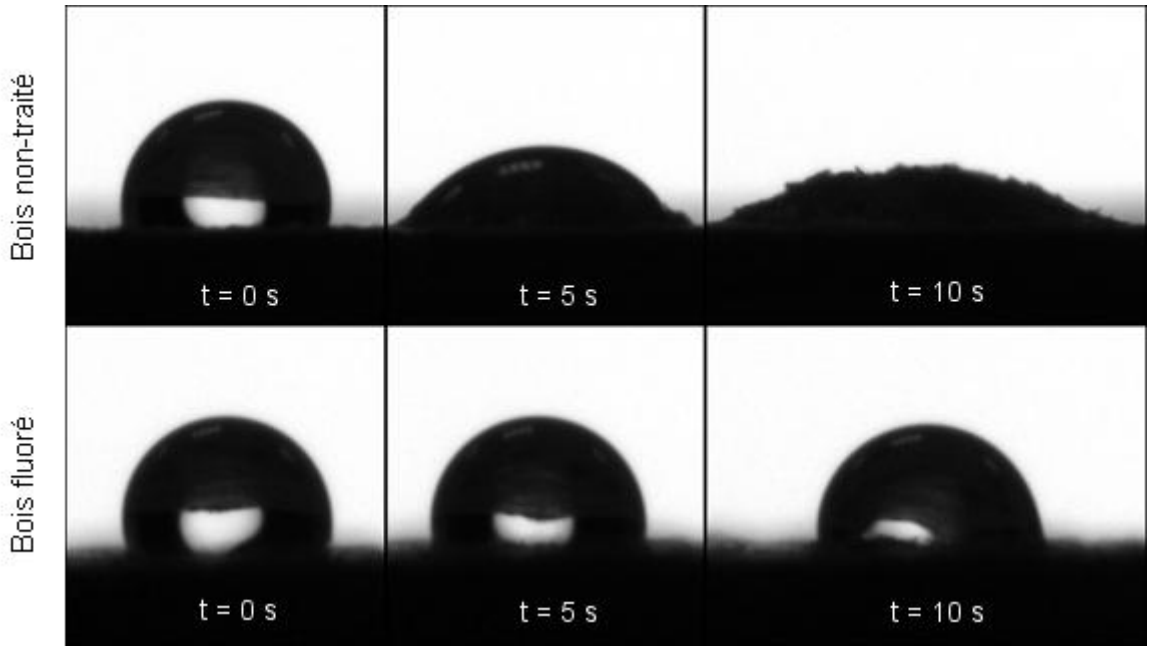

Figure III-24 – Photographie d'une microgoutte à la surface des pastilles de bois non-traité et fluoré pour différentes valeurs de temps

Il serait intéressant de fluorer un plus grand échantillon de bois, c'est-à-dire du bois massif et non de la farine, avec un volume de l'ordre de 1 cm^3, de manière à observer l'absorption de l'eau dans le matériau en lui-même. De plus, un tel essai permettrait d'étudier les phénomènes de gonflement du bois après traitement. Pour cela, il faudrait préalablement adapter la méthode de fluoration développée à la géométrie de l'échantillon pour garantir un même degré de traitement sur sa surface, ce qui nécessiterait une nouvelle phase de réglage, voire d'optimisation.

L'analyse de sorption a mis en évidence une diminution de la teneur en eau de la farine de bois après traitement par fluoration directe. Un accroissement de la vitesse d'adsorption était également observé. Par ailleurs, les essais d'absorption semblent montrer une plus grande agglomération des particules de bois traité entre elles, ralentissant l'infiltration de l'eau liquide à l'intérieur d'une pastille. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude de la diffusion hydrique, d'une part, et l'analyse de l'adsorption surfacique, d'autre part, afin de modéliser et expliquer les comportements hygroscopiques observés.

III.C.2. Analyse de la diffusion hydrique (Loi de Fick)

La deuxième loi de Fick peut être utilisée pour modéliser la diffusion de l'eau dans le bois en dessous du point de saturation des fibres (Kawai, 1980). L'étude est ici réalisée sur les résultats obtenus par la méthode des sels pour laquelle la forme de l'échantillon est connue.

III.C.2.a. Modélisation

L'échantillon de farine de bois utilisé lors de l'analyse hygroscopique est modélisé par un cylindre poreux, de rayon a et de hauteur l, contenu dans une capsule plastique, elle-même représentée par un cylindre creux fermé sur la face inférieure (Figure III-25).

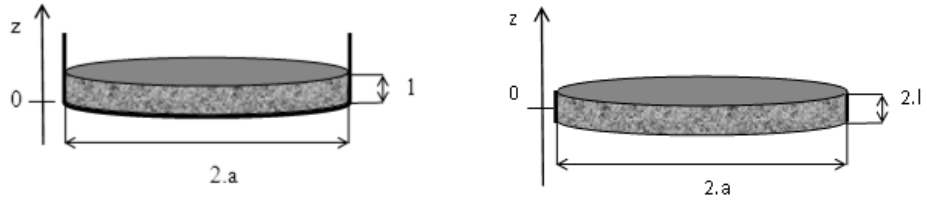

Figure III-25 - Modélisation de l'échantillon réel (gauche) et sans fond (droite)

La deuxième loi de Fick, en coordonnées cylindriques est exprimée suivant l'équation III-2 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r}.\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(rD\frac{\partial C}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{D}{r}\frac{\partial C}{\partial \theta}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(rD\frac{\partial C}{\partial z}\right)\right] \qquad \textbf{III-2}$$

Où C est la concentration en eau dans l'échantillon en un point (r, θ, z) et un instant (t) donné, et D est le coefficient de diffusion, supposé constant pour chaque humidité étudiée.

La configuration de l'échantillon étudié pousse à poser les hypothèses de travail suivantes :

- la diffusion est uniaxiale suivant z,
- l'échange d'eau entre l'air et le bois se fait sur la surface supérieure uniquement, les bords et le fond étant considérés imperméables,
- la surface supérieure de l'échantillon a une concentration égale à celle de l'atmosphère pour $t > 0$,
- la concentration dans le reste de l'échantillon est nulle à $t = 0$, l'échantillon étant considéré totalement sec au début de l'essai.

Suivant ces hypothèses, la simplification de l'équation III-2 conduit à l'équation III-3 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \qquad \textbf{III-3}$$

Avec pour conditions aux limites :

- pour $t > 0$, $z = l$, $r < a$, $\quad C = C_0$
- pour $t = 0$, $0 < z < l$, $r < a$, $C = 0$

III.C.2.b. Diffusion uniaxiale

On considère tout d'abord un échantillon sans fond, modélisé par une plaque cylindrique avec bords latéraux uniquement (Figure III-25). L'équation de diffusion hydrique unidimensionnelle dans un milieu poreux, en régime isotherme, peut s'écrire comme suit (Pham, 2006) :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D\frac{\partial^2 m}{\partial z^2} \qquad \textbf{III-4}$$

Où m est la masse d'eau par unité de volume à l'instant t et à la coordonnée spatiale z.

Nous étudions la diffusion hydrique dans une plaque mince de farine de bois, d'épaisseur $2l$ $(-l \leq z \leq l)$ sur l'intervalle de masse $[m_0, m_1]$ correspondant à un intervalle d'humidité relative $[0\,, HR]$. Les mesures ayant été réalisées à partir de l'état anhydre, la masse m_0 est nulle. La condition initiale, pour $t = 0$, devient :

$$m(z, t = 0) = m_0 = 0$$

Et la condition aux limites, c'est-à-dire sur les faces supérieure et inférieure de l'échantillon, pour $t > 0$:

$$m(z = l, t) = m_1$$

La phase expérimentale (paragraphe III.C.1.a) a fourni la valeur de la masse d'eau dans les échantillons de farine de bois en fonction du temps, soit :

$$M = \int m(x,t)dV \qquad \textbf{III-5}$$

Les masses d'eau initiales et finales des éprouvettes s'écrivent :

$$M_0 = Vm_0 \qquad \text{et} \qquad M_1 = Vm_1$$

Avec V le volume des échantillons.

On suppose que la variation de masse des échantillons n'est due qu'à l'adsorption d'eau. La masse d'eau dans l'échantillon est donc égale à la variation de masse, définie comme suit :

$$M_t = M - M_0 \qquad \text{et} \qquad M_\infty = M_1 - M_0$$

Avec : M_t la variation de la masse au cours de l'essai de sorption de 0% à HR, et M_∞ la variation totale, une fois l'équilibre hygroscopique de l'échantillon atteint, lors de ce même essai.

III.C.2.c. Résolution

La résolution de l'équation III-4, en tenant compte des conditions initiales et aux limites, est obtenue par la méthode de la transformation de Laplace (Crank, 1975) :

$$\frac{m(x,t) - m_0}{m_1 - m_0} = 1 - \frac{4}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)^2}exp\left\{\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}\right\}\cos\left(\frac{(2n+1)\pi z}{2l}\right) \qquad \textbf{III-6}$$

Avec $-l \leq z \leq l$.

En intégrant cette équation dans le volume V, on obtient :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}exp\left\{\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}\right\} \qquad \textbf{III-7}$$

La diffusion hydrique dans la farine de bois peut alors être déterminée en résolvant l'équation III-7. La solution obtenue peut être écrite sous la forme suivante :

$$D = \mathrm{A}(\alpha)\frac{4l^2}{t_\alpha} \qquad \textbf{III-8}$$

Où $\alpha = M_{t_\alpha}/M_\infty$ pour un temps t_α considéré.

En ne conservant que les deux premiers termes de l'équation III-7, on obtient la formule approchée suivante :

$$A(\alpha) = -\frac{1}{\pi^2}\ln\left(\frac{\pi^2(1-\alpha)}{8} - \frac{1}{9}\left[\frac{\pi^2(1-\alpha)}{8}\right]^9\right) \qquad \textbf{III-9}$$

Dans le modèle réel, l'échantillon possède un fond en $z = 0$, modélisé par une surface imperméable. Cette condition aux limites est équivalente à celle vérifiée pour une feuille plane avec condition de symétrie en son plan milieu. La solution donnée au paragraphe précédent pour une plaque mince occupant la région $-l \leq z \leq l$ reste donc valable pour une plaque mince occupant la région $0 \leq z \leq l$ avec une surface imperméable en $z = 0$ (Crank, 1975).

III.C.2.d. Résultats

Afin de résoudre l'équation III-7, on définit la fonction suivante :

$$f(x) = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}exp\{-(2n+1)^2\pi^2 x\} - \alpha \qquad \textbf{III-10}$$

Le zéro de cette fonction, c'est-à-dire x_0 tel que $f(x_0) = 0$, est ensuite recherché. La formule III-9 permet de calculer une valeur approchée de $A(\alpha)$ qui est utilisée comme estimation du zéro de la fonction $f(x)$. La résolution est effectuée sur le logiciel Matlab en conservant les 200 premiers termes de la somme. On obtient ainsi les valeurs de $A(\alpha)$ desquelles on peut déduire le coefficient de diffusion D (équation III-8) pour chaque humidité relative étudiée. Les valeurs obtenues par calcul théorique sont comparées aux données expérimentales (Figure III-26 et Figure III-27) pour vérifier l'adéquation du modèle avec la réalité. Pour la farine de bois non-traitée, le coefficient de diffusion semble surestimé pour les humidités relatives de 9%, 33%, 59% et 75%, le modèle atteignant l'équilibre hygroscopique plus rapidement. A 98% d'humidité relative, par contre, le modèle décrit bien la réalité.

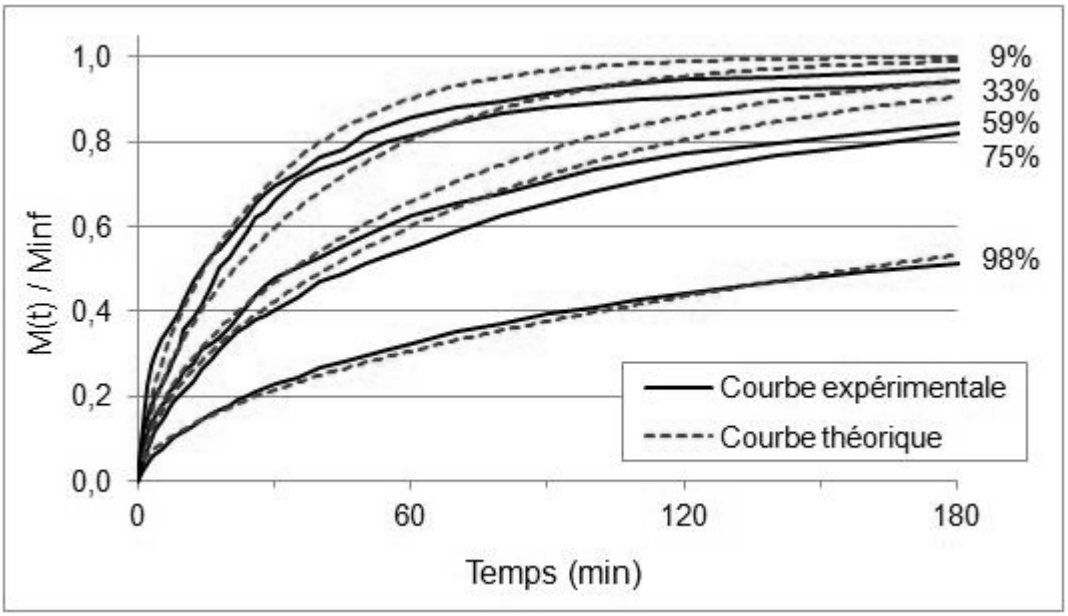

Figure III-26 – Courbe $\alpha = M_t/M_\infty$ en fonction du temps pour le bois non-traité aux diverses humidité relatives

Pour la farine de bois fluorée, le modèle semble se superposer parfaitement à l'expérimental pour une humidité relative de 9%. A 33% et 59%, le modèle correspond à la réalité aux temps courts (inférieurs à 20 min), puis les variations des courbes expérimentales créent une différence. Pour les plus hautes humidités relatives (75% et 98%), le modèle décrit moins bien la réalité, l'évolution étant d'abord plus lente puis plus rapide.

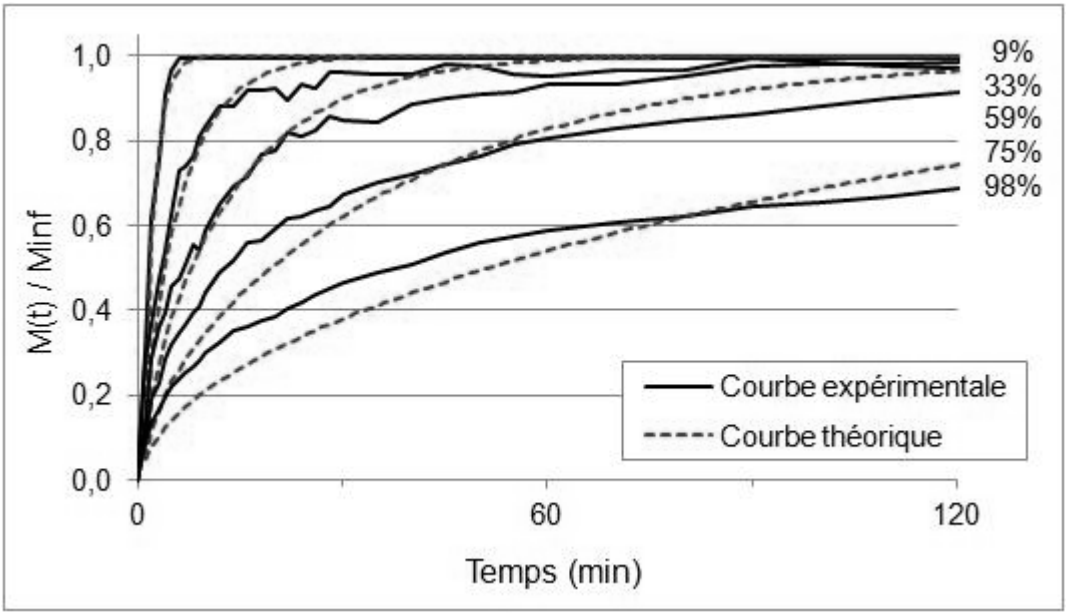

Figure III-27 – Courbe $\alpha = M_t/M_\infty$ en fonction du temps pour le bois fluoré aux diverses humidité relatives

Les coefficients de diffusion hydrique des bois non-traité et fluoré sont donnés dans le Tableau III-6. L'ordre de grandeur obtenu pour le coefficient de diffusion dans la farine de bois non-traitée est cohérent avec les valeurs données dans la littérature (Kouchade, 2004). On remarque qu'après traitement, le coefficient de diffusion du bois est augmenté, particulièrement pour les faibles humidités relatives (9% et 33%).

Tableau III-6 – Coefficients de diffusion hydrique dans les farines de bois non-traitée et fluorée pour les différentes conditions d'humidité relative

Humidité relative (%)		9	33	59	75	98
Diffusivité massique 10^{-10}(m²/s)	Bois non-traité	4,8	3,3	2,0	1,6	0,4
	Bois fluoré	87,2	22,4	9,7	3,5	1,3

Pour les deux types de farines, il est constaté une diminution du coefficient de diffusion du bois avec l'augmentation du taux d'humidité relative de l'air (Figure III-28). Ce qui est en contradiction avec certaines études réalisées pour du bois massif. En effet, de précédentes études réalisées sur la diffusion hydrique dans le bois tendent à montrer une augmentation du coefficient de diffusion avec l'élévation de l'humidité relative (Simpson et Liu, 1991 ; Stamm, 1960). L'évolution du coefficient dépendrait toutefois de la direction de diffusion considérée (Mouchot, 2002). Rosen (1976) définissait ainsi une loi de type $D = D_0 \exp(\beta x)$, pour décrire l'évolution du coefficient de diffusion hydrique dans le bois en fonction de l'humidité relative x, le coefficient β étant positif dans le cas d'une diffusion radiale ou tangentielle mais négatif dans le sens longitudinal du bois. Dans le cas de la farine de bois, les particules ne sont pas orientées dans l'échantillon. La réduction du coefficient de diffusion avec l'augmentation de l'humidité relative semble cohérente avec l'évolution des courbes d'adsorption relevées (paragraphe III.C.1.a). On peut supposer que la diffusion s'effectue principalement dans le sens longitudinal des trachéides. Pour la farine de bois non-traitée, l'évolution du coefficient de diffusion hydrique est linéaire, alors qu'elle apparait exponentielle pour la farine de bois fluorée.

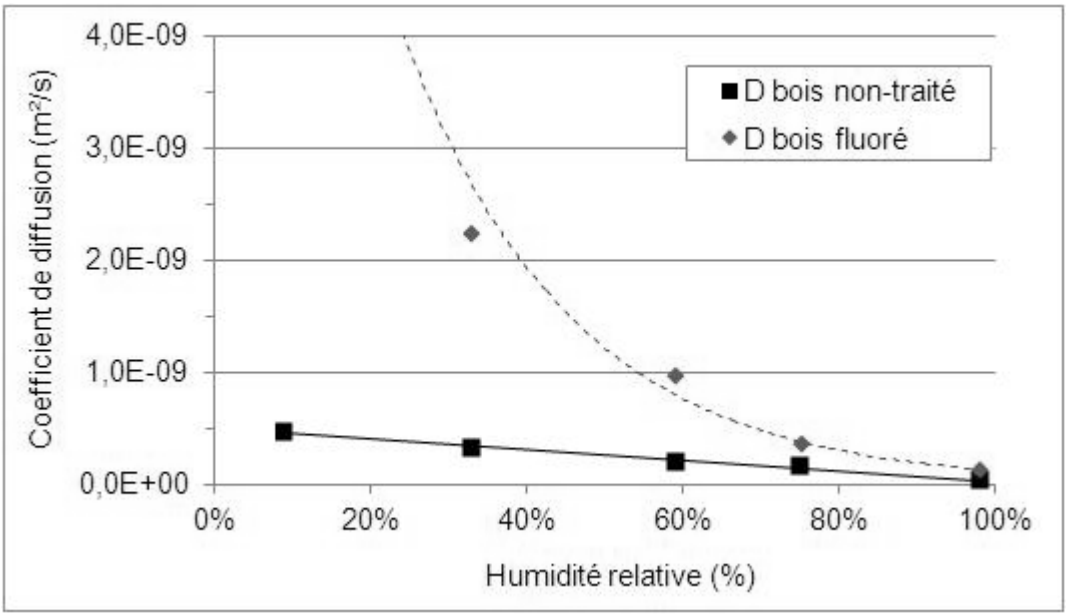

Figure III-28 – Évolution du coefficient de diffusion D dans les bois non-traité et fluoré en fonction de l'humidité relative

Le coefficient de diffusion hydrique de la farine de bois est augmenté après traitement. La fluoration directe du bois accélère sa réaction avec l'eau, ce qui est en accord avec les données expérimentales recueillies.

III.C.3. Analyse de l'adsorption surfacique (Théorie de Dent)

La théorie d'adsorption surfacique de Dent est présentée au paragraphe I.A.2.c de ce mémoire. Pour rappel, elle modélise un phénomène d'adsorption multicouche pour le bois, différenciant deux types de molécules adsorbées : les molécules primaires, liées directement au bois, et les molécules secondaires, liées aux molécules primaires ou entre elles. L'application du modèle aux courbes hygroscopiques du bois étudié devrait permettre de mieux expliquer les phénomènes observés après fluoration, notamment la diminution de la teneur en eau d'équilibre de la farine de bois.

III.C.3.a. Analyse des courbes d'adsorption

Données recueillies par la méthode des sels

Les courbes d'adsorption $\frac{h}{m} = f(h)$ des farines de bois non-traitée et fluorée sont représentées en Figure III-29, pour les valeurs recueillies par la méthode des sels. Pour rappel, h est l'humidité relative de l'air et m la teneur en eau du bois à l'équilibre pour cette humidité.

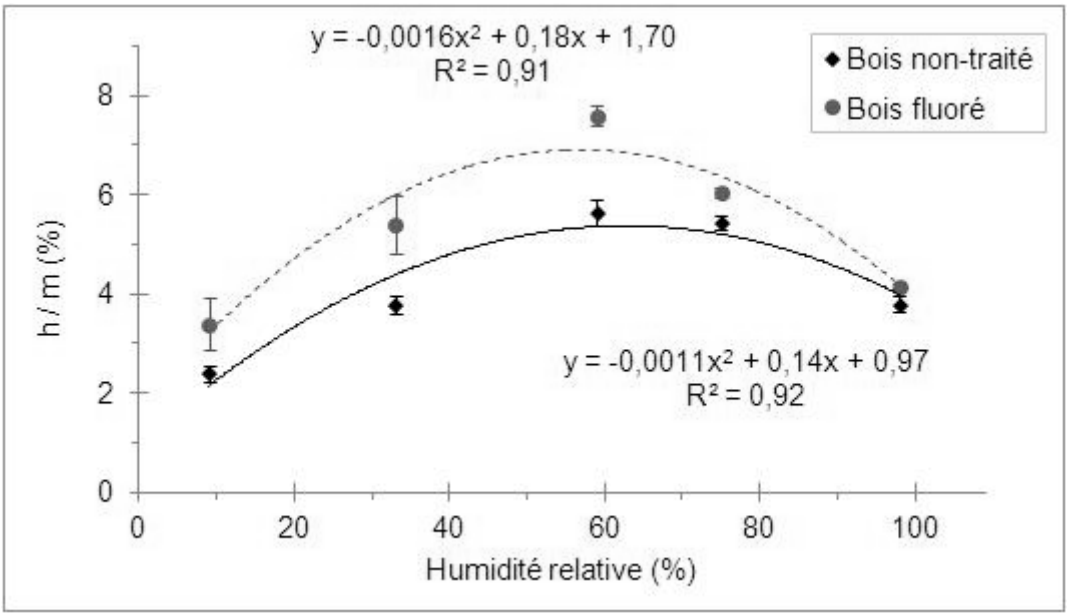

Figure III-29 – Courbes $h/m = f(h)$ pour la farine de bois non-traitée et fluorée, pour les valeurs recueillies par la méthode des sels

Les courbes expérimentales sont approchées par une équation de type polynomiale de second degré (III-11) :

$$\frac{h}{m} = A + Bh - Ch^2 \qquad \textbf{III-11}$$

Avec :

$$A = \frac{1}{m_0 b_1} \quad , \quad B = \frac{(b_1 - 2b_2)}{m_0 b_1} \quad \text{et} \quad C = \frac{(b_1 b_2 - {b_2}^2)}{m_0 b_1} \qquad \textbf{III-12}$$

Où, m_0 est la teneur en eau adsorbée comme monocouche par l'aire totale S, prenant en compte tous les sites de sorption du bois, et, b_1 et b_2 sont des constantes représentants respectivement les rapports S_1/S_0 et S_n/S_{n-1} pour $n \geq 2$.

Les coefficients de corrélation sont assez faibles pour les deux courbes (0,91 et 0,92). Cela peut s'expliquer par les écart-types importants observés sur les mesures, ainsi que par les hypothèses posées par la théorie de Dent (paragraphe I.A.2.c), notamment sur la vitesse de détachement des molécules d'eau secondaires qui est considérée identique pour toutes les couches. Ainsi les paramètres b_n initialement présents dans les équations sont simplifiés en étant considérés égaux à b_2. Avec une hypothèse moins forte, la forme de l'équation $\frac{h}{m} = f(h)$ finale serait différente, et comprendrait des termes de degrés supérieurs. Toutefois, le nombre de données recueillies par la méthode des sels chimiques est trop restreint pour permettre d'augmenter le degré de l'équation.

Données recueillies par l'analyse DVS

La Figure III-30 représente les courbes d'adsorption $\frac{h}{m} = f(h)$ des farines de bois non-traitée et fluorée obtenues par analyse DVS. L'allure des courbes expérimentales, particulièrement celle correspondant au bois fluoré, suggère une approximation par une équation polynomiale du troisième degré. Toutefois, les coefficients identifiés pour les termes de degré 3 restent faibles devant les autres paramètres des équations.

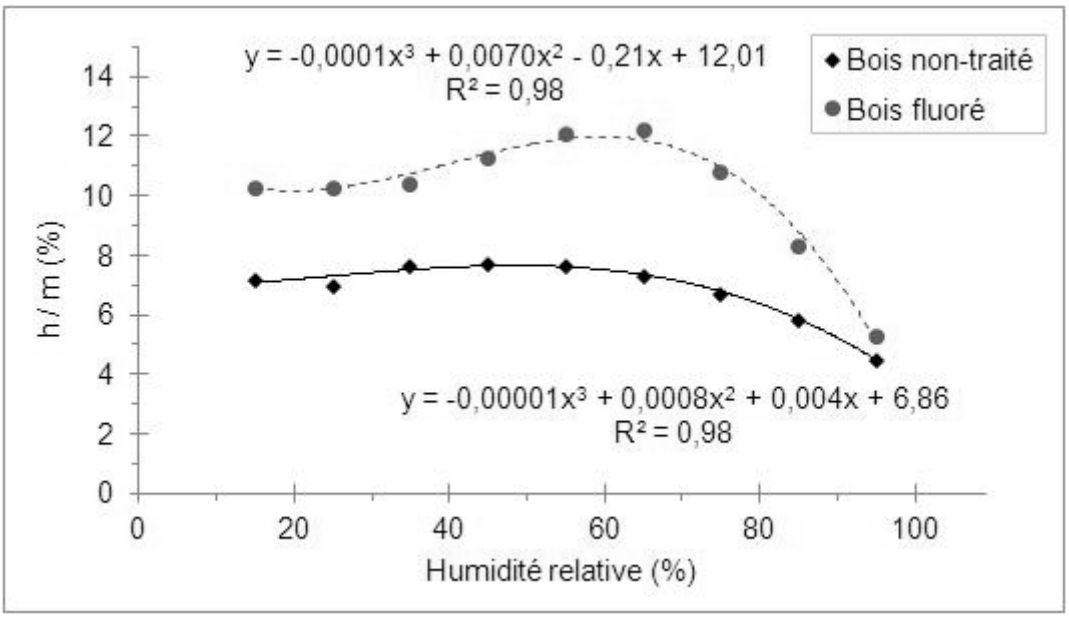

Figure III-30 – Courbes $h/m = f(h)$ pour la farine de bois non-traitée et fluorée, pour les valeurs recueillies par analyse DVS

Les coefficients des termes de degré 3 semblant négligeables, on revient à une approximation de second ordre pour les deux types de farines. Les courbes correspondantes sont représentées en Figure III-31.

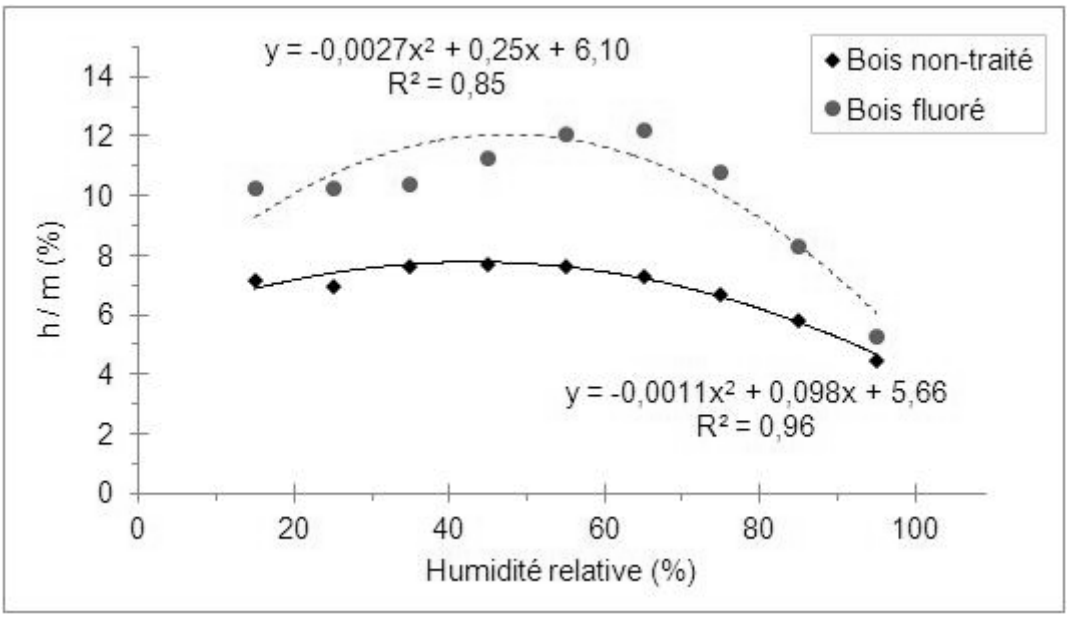

Figure III-31 – Courbes $h/m = f(h)$ pour la farine de bois non-traitée et fluorée, pour les valeurs recueillies par analyse DVS

A partir des coefficients identifiés pour chaque courbes, les paramètres du modèle de Dent peuvent être déterminés.

III.C.3.b. Calcul des paramètres des modèles

Des coefficients A, B et C de l'équation polynomiale III-11, on peut déduire la constante b_2 par résolution d'équation du second degré. Deux solutions sont possibles, une négative et une positive. b_2 étant un rapport de surface et d'humidité, la valeur négative est écartée. Le système n'admet ainsi qu'une solution, de laquelle on déduit les valeurs de b_1 et m_0. Le Tableau III-7 rassemble les résultats obtenus pour les paramètres et les constantes du modèle pour les deux séries de résultats (méthode des sels et DVS).

Tableau III-7 – Constantes des courbes hygroscopiques pour le bois non-traité et fluoré

		A	B	C	b_1	b_2	m_0
Méthode des Sels	Bois non-traité	0,97	0,14	0,0011	0,16	0,0075	6,46
	Bois fluoré	1,70	0,18	0,0016	0,12	0,0081	4,75
	Écarts avant/après traitement				-25%	+8%	-26%
Analyse DVS	Bois non-traité	5,66	0,10	0,0011	0,03	0,0077	5,35
	Bois fluoré	6,10	0,25	0,0027	0,06	0,0089	2,79
	Écarts avant/après traitement				+200%	+16%	-52%

m_0 représente le pourcentage d'eau liée directement sur le bois en formant des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles (paragraphe I.A.2.a). Les valeurs obtenues pour le bois non-traité sont proches de celle de la littérature, de l'ordre de 6% (Skaar, 1988). La diminution de m_0 après la fluoration indique clairement une réduction du nombre de sites de sorption dans le bois, confirmant les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (paragraphe III.B.2). Cette diminution est ici chiffrée entre 26% (résultats obtenus par la méthode des sels chimiques) et 52% (analyse DVS).

Le paramètre b_1 est proportionnel au rapport entre l'aire formée par les sites ne possédant qu'une seule molécule d'eau liée (S_1) et l'aire des sites vides (S_0). Il donne une indication sur la proportion de sites de sorption vides. Son augmentation indiquerait qu'un plus grand nombre de sites de sorption (groupes hydroxyles du bois) sont occupés par au moins une molécule d'eau. Les résultats obtenus par les deux méthodes de mesure sont contradictoires sur l'évolution de ce paramètre avec le traitement, et ne permettent pas de conclure sur l'effet du traitement sur ce paramètre.

L'augmentation du paramètre b_2, observée pour les deux méthodes d'analyse, indique une augmentation de l'aire des sites possédant n molécules d'eau liées (S_n) par rapport à l'aire de ceux en possédant $n-1$ (S_{n-1}), pour $n \geq 2$. Ce phénomène tend à montrer que le bois fluoré possède un ratio molécules secondaires / molécules primaires supérieur à celui du bois non-traité. En d'autres termes, les molécules d'eau se lient moins facilement sur le bois et plus facilement entre elles après fluoration, formant un plus grand nombre de couches. L'ensemble de ces constatations est schématisé à la Figure III-32.

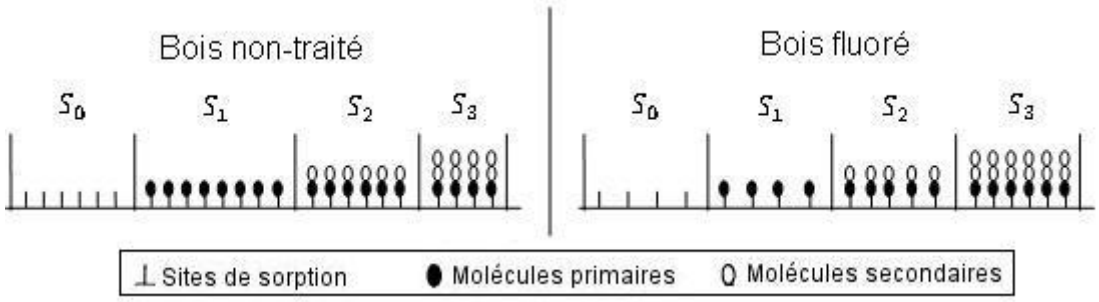

Figure III-32 – Représentation schématique des différentes couches de molécules dans les farines de bois non-traitée et fluorée (pour un même nombre de molécules d'eau)

III.C.3.c. Tracé des isothermes

On nomme m_1 l'apport des molécules primaires à la teneur en eau totale du bois (m) et m_2 l'apport des molécules secondaires. En reprenant les équations de la théorie de Dent (paragraphe I.A.2.c), m_1 et m_2 peuvent être exprimées en fonction des constantes b_1, b_2, de l'humidité relative h, et de la teneur en eau m. On obtient pour m_1 :

$$m_1 = \frac{b_1 h}{(1 - b_2 h + b_1 h)} m_0 \qquad \textbf{III-13}$$

Et pour m_2 :

$$m_2 = \frac{b_1 b_2 h^2}{(1 - b_2 h)(1 - b_2 h + b_1 h)} m_0 \qquad \textbf{III-14}$$

La Figure III-33 et la Figure III-34 représentent l'évolution des teneurs m, m_1 et m_2 en fonction de l'humidité relative h pour les farines de bois non-traitée et fluorée, pour les deux méthodes de caractérisation. On constate que le nombre de molécules primaires d'eau directement liées sur le bois est diminué après fluoration alors que le nombre de molécules secondaires est conservé. Le nombre de sites de sorption de l'eau sur le bois a donc été réduit par le traitement. Après le traitement, moins d'eau se lie directement sur le bois, mais autant, voire plus, de molécules d'eau sont adsorbées de manière secondaire, se liant les unes aux autres. Ce qui semble cohérent puisque l'attractivité des molécules d'eau entre elles reste inchangée, alors que celle du bois a été modifiée par le traitement. Ces observations sont encore plus prononcées pour les résultats obtenus par analyse DVS, le nombre de sites de sorption étant réduit de 52% contre 26% pour les données récoltées par la méthode des sels chimiques.

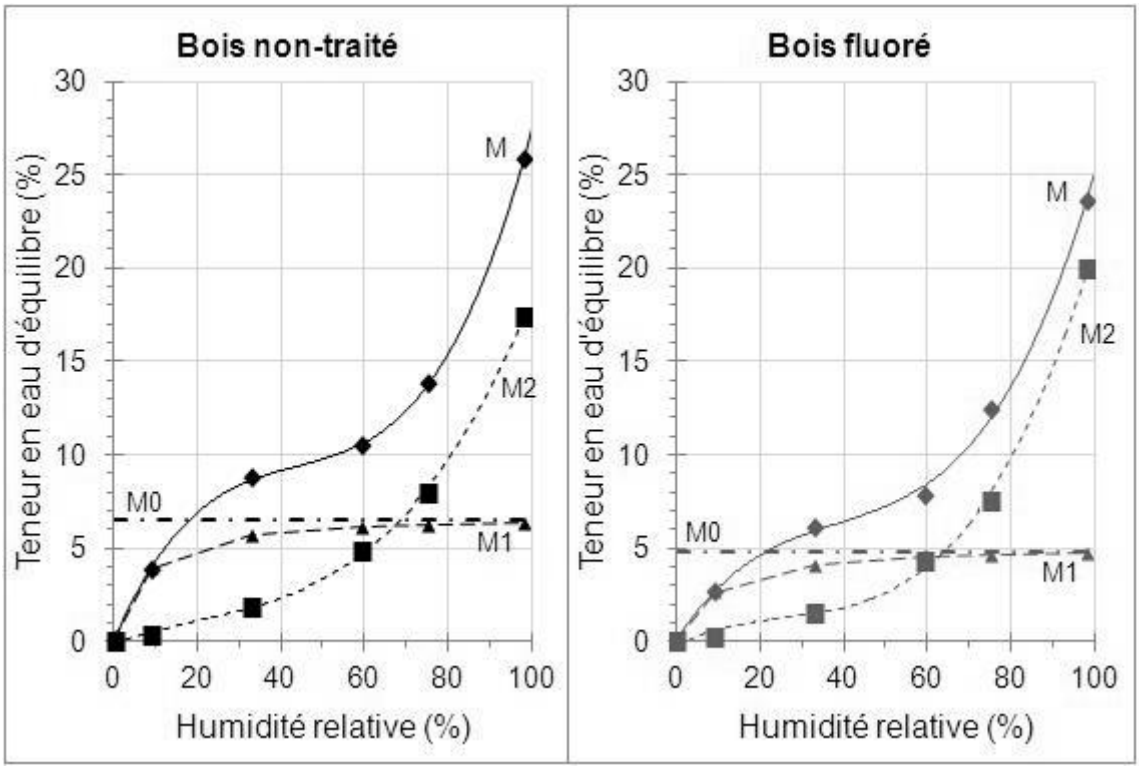

Figure III-33 – Isothermes des farines de bois non-traitée et fluorée, résultats obtenus par la méthode des sels

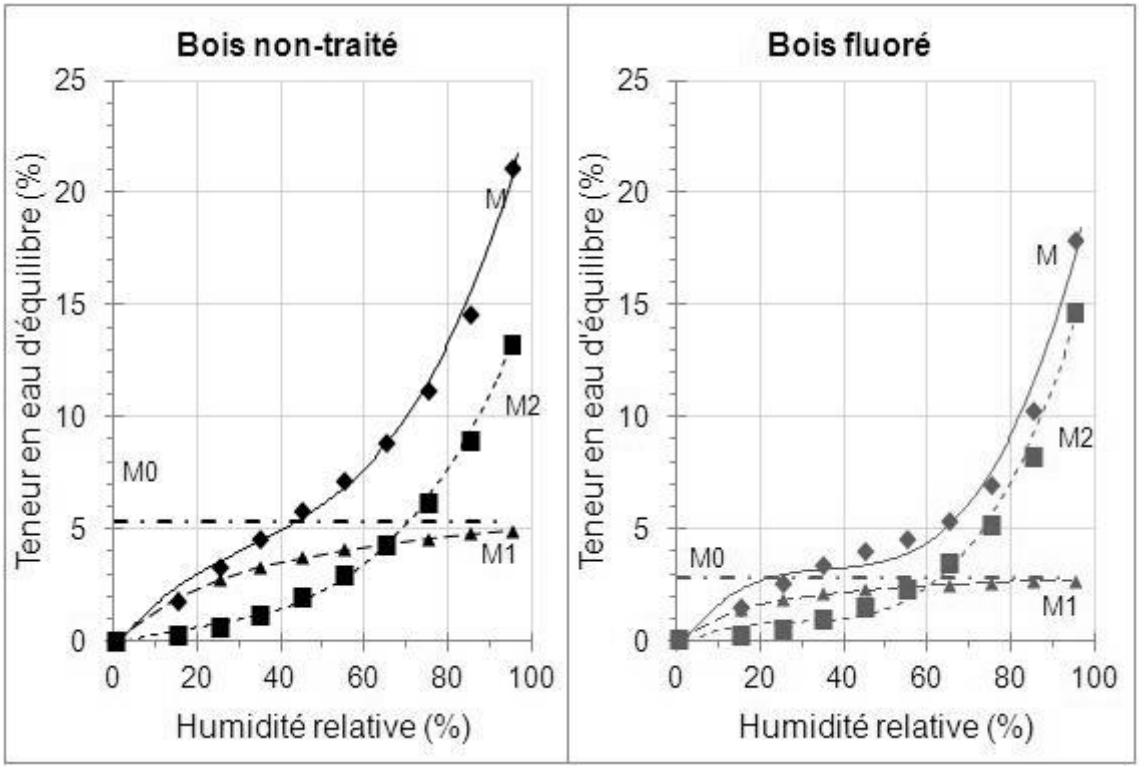

Figure III-34 – Isothermes des farines de bois non-traitée et fluorée, résultats de l'analyse DVS

La diminution de la teneur en eau d'équilibre observée après fluoration directe de la farine de bois peut donc être expliquée par une réduction du nombre de sites de sorption.

III.C.4. Corrélation avec l'analyse de la composition chimique

La diminution du nombre de groupes hydroxyles (–OH) mise en évidence lors de l'analyse par spectroscopie infrarouge (paragraphe III.B.2) entraine une réduction de la teneur en eau d'équilibre du bois. En effet, l'eau adsorbée se lie en premier lieu sur les groupes –OH du bois en formant des liaisons hydrogène. Le bois fluoré possédant moins de sites de sorption, moins de molécules d'eau peuvent s'y lier, comme cela a été constaté lors de l'analyse hygroscopique (paragraphe III.C.1.a) et confirmé par la modélisation de l'adsorption surfacique en utilisant le modèle de Dent (paragraphe III.C.3).

Par ailleurs, la présence de fluor à la surface des constituants du bois semble accélérer sa réaction avec l'eau. Les coefficients de diffusion hydrique du bois sont augmentés après fluoration, et les équilibres hygroscopiques sont atteints plus rapidement (paragraphe III.C.2). La cellulose amorphe et les hémicelluloses étant les principales responsables de l'adsorption de l'eau dans le bois, les résultats de l'analyse hygroscopique suggèrent qu'elles ont été les plus modifiées par la fluoration.

L'analyse du comportement hygroscopique vient confirmer l'effet positif du traitement sur le caractère hydrophile du bois. Avant d'étudier l'impact de la fluoration directe à l'échelle des composites, il est important de vérifier que le traitement a bien été limité à la surface des particules de bois.

III.D. Étude des propriétés physiques

Une fluoration excessive peut causer des dommages importants au matériau traité. Il est important de vérifier que la structure physique des particules de bois fluorées n'a pas été détériorée par le traitement. Le comportement thermique de la farine de bois traitée est également analysé pour vérifier la bonne tenue du traitement à température.

III.D.1. Préservation de la structure superficielle du bois

Les particules de bois non-traitées et fluorées sont analysées au microscope électronique à balayage (Figure III-35). Un endommagement des trachéides est visible sur les particules avant et après traitement : les trachéides sont coupées, les parois cellulaires sont ciselées et parfois recourbées. Ces dommages sont attribués à l'origine du bois qui est issu de la découpe en scierie du bois brut, ainsi qu'à l'étape de broyage réalisé au

laboratoire. Aucun dommage ne semble avoir été ajouté lors de l'étape de traitement ; même les alvéoles du bois apparaissent intactes et bien circulaires.

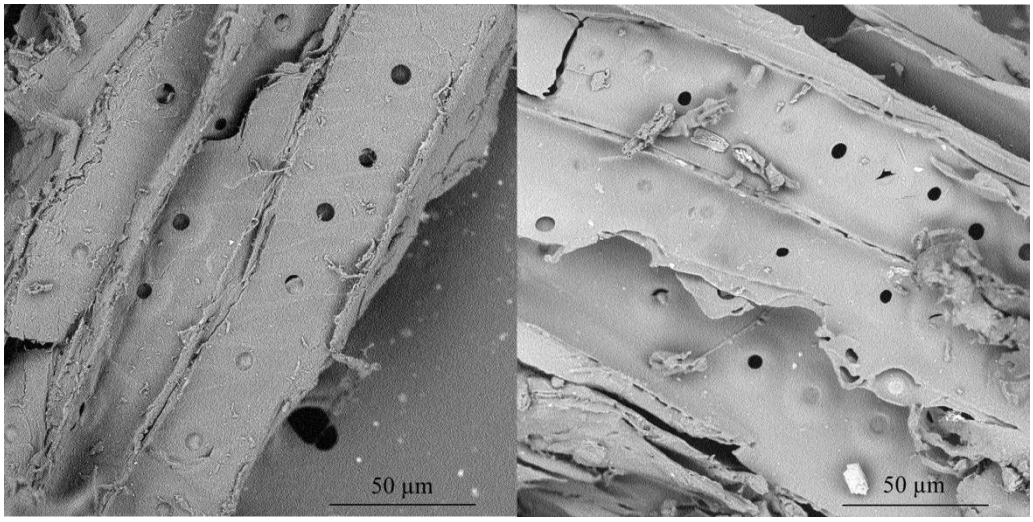

Figure III-35 – Image MEB des particules de bois non-traitée (gauche) et fluorée (droite) (Grandissement : 1350x)

La structure physique superficielle des particules de bois ne semble donc pas avoir été altérée par la fluoration directe.

III.D.2. Étude de la taille et de la répartition des particules

La répartition granulométrique de la farine de bois avant et après traitement est évaluée par microscopie optique et analyse d'images, suivant la méthode décrite au paragraphe II.B.5.a. Les images des deux échantillons étudiés, après reconstitution et seuillage (valeur de seuil : 80), sont données à la Figure III-36.

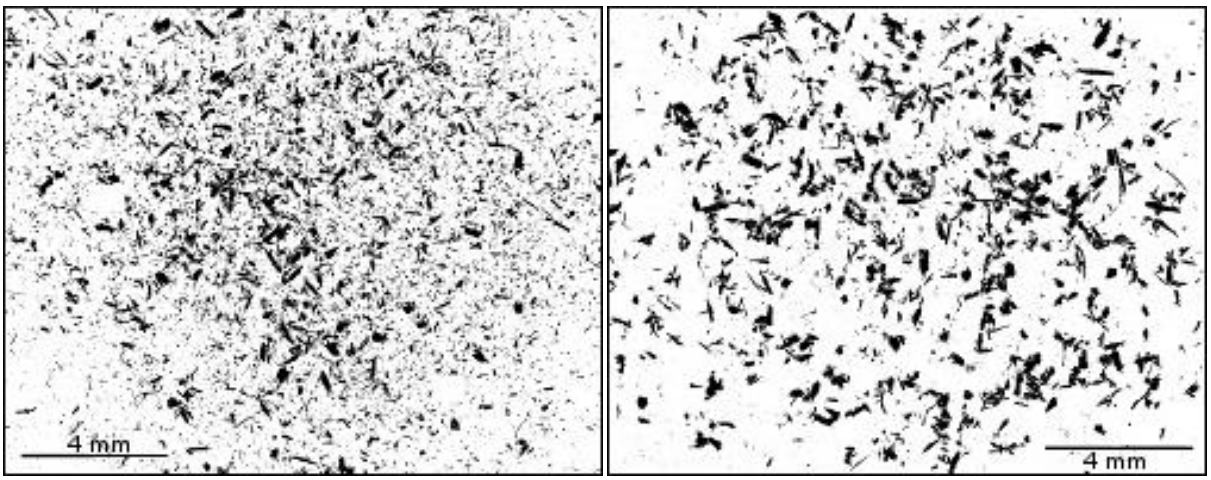

Figure III-36 – Image au microscope optique des particules de bois non-traitée (gauche) et fluorée (droite) (Grandissement : 4 x)

Les particules paraissent plus grosses dans l'échantillon fluoré. Le nombre et la taille moyenne des particules sont estimés au moyen du logiciel ImageJ. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau III-8. Les deux échantillons ne comptent pas le même nombre de particules, toutefois la quantité de matière, représentée par l'aire occupée par l'ensemble des particules, est proche (environ 25 mm²). Pour les deux farines, l'écart-type calculé est élevé, signe d'une grande dispersion de la taille des particules. L'aire des deux populations varie entre 50 µm² et 1 mm². L'aire moyenne est plus élevée après fluoration, mais les médianes sont proches pour les deux farines. La différence de moyenne s'explique par la différence au niveau de l'aire maximale de chaque population, qui correspond probablement à une agglomération des particules. En effet, si deux particules se chevauchent, elles peuvent être considérées comme une seule au moment de l'analyse d'images. Les particules de bois fluorées semblent avoir une plus grande tendance à s'agglomérer que celles non-traitées.

Tableau III-8 – Étude statistique de la taille des particules dans les farines de bois non-traitée et fluorée

	Nombre de particules	Aire moyenne (mm²)	Écart-type (mm²)	Aire médiane (mm²)	Aire totale (mm²)
Bois non-traité	7822	$3{,}3.10^{-3}$	$16{,}3.10^{-3}$	$4{,}5.\ 10^{-4}$	25,1
Bois fluoré	2091	$10{,}9.10^{-3}$	$40{,}5.10^{-3}$	$3{,}9.10^{-4}$	24,8

Les deux échantillons de particules ont une répartition proche (Figure III-37). Toutefois, l'échantillon de farine de bois fluorée possède un plus grand nombre de petites particules (< 100 µm²) et moins de particules de taille moyenne (500 à 5.10^3 µm²). La fluoration aurait légèrement réduit la taille des particules de bois. La différence observée pour les particules de plus grande taille (>5.10^3 µm²) est non significative. Elle peut être causée par une plus forte agglomération des particules dans la farine de bois fluorée, et éventuellement par la sélection aléatoire des échantillons. En effet, la répartition de la taille des particules de bois fluorées suggèrent la présence de nombreux agglomérats.

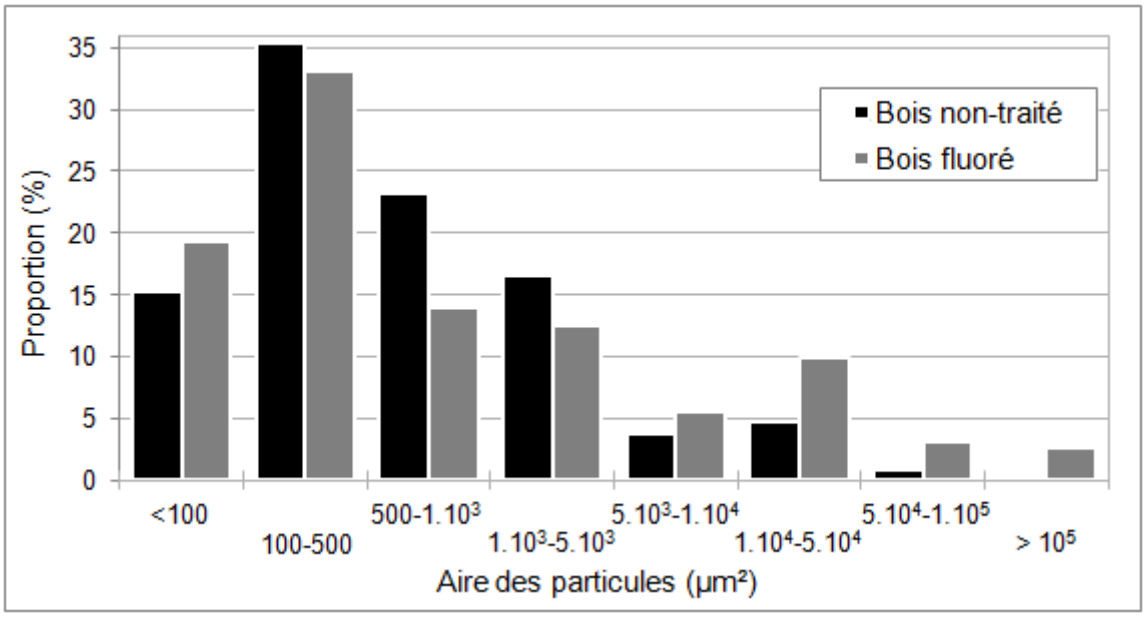

Figure III-37 – Répartition de la taille des particules dans les farines de bois non-traitée et fluorée

Les résultats obtenus tendent à montrer que la fluoration directe altère peu la taille des particules. Les deux échantillons observés ayant été aléatoirement choisis et comptant un nombre de particules importants, ils peuvent être considérés comme représentatifs de la population totale des farines.

III.D.3. Analyse du comportement thermique

Les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique des farines de bois non-traitée et fluorée sont représentées à la Figure III-38. La première perte de masse observée pour les deux types de farine est attribuée à l'évaporation de l'eau (paragraphe III.A.1.a), présente en moins grande quantité dans le bois fluoré. La perte de matière due à la dégradation du bois survient principalement après 220°C pour les deux farines. Sur la courbe ATG de la farine fluorée, une perte de poids d'environ 5% est également constatée entre 140°C et 220°C. Cette perte peut-être attribuée à la décomposition des liaisons carbone-fluor, et donc à une perte des atomes de fluor greffés sur le bois.

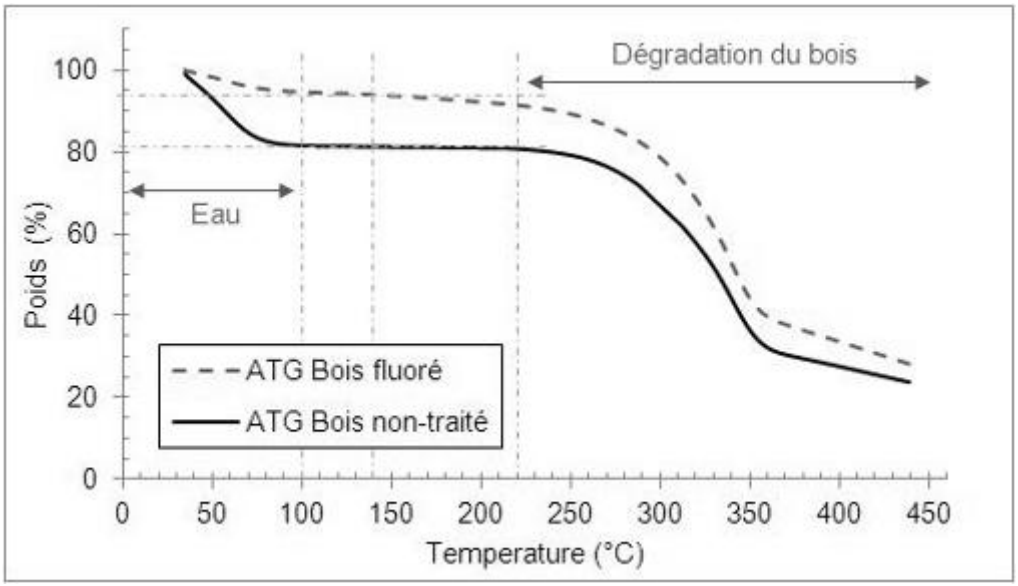

Figure III-38 – Courbes ATG des farines de bois non-traitée et fluorée

L'analyse du comportement thermique met en évidence une bonne tenue de la farine de bois traitée jusqu'à 140°C. L'allure générale des courbes étant similaire, le comportement thermique du bois ne semble pas avoir été altéré par la fluoration. L'analyse par DSC des farines de bois non-traitée et fluorée confirme cette conservation du comportement thermique du bois (Figure III-39). On retrouve les pics endothermiques de l'évaporation de l'eau et de la dégradation de la cellulose à 62°C et 350°C respectivement (paragraphe III.A.1.a). La bande exothermique correspondant à la décomposition de la lignine est visible à 365°C.

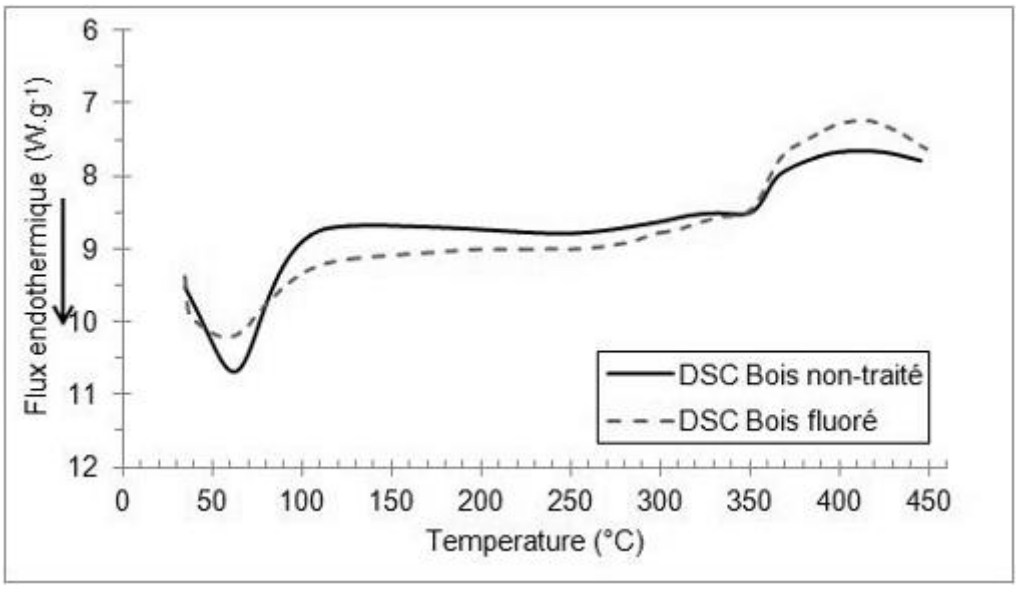

Figure III-39 – Courbes DSC des farines de bois non-traitée et fluorée

La fluoration directe de la farine de bois ne modifie pas significativement son comportement thermique. La dégradation du bois due à la température s'effectue de façon similaire avant et après traitement. Les atomes de fluor greffés à la surface des particules de bois sont détachés sous l'effet de la température entre 140°C et 220°C. Le traitement est préservé en température jusqu'à 140°C permettant l'utilisation de la farine de bois fluorée comme renforts du polyester insaturé, généralement polymérisé à 80°C. La fluoration directe est adaptée au traitement de la farine de bois pour le renforcement efficace de matrices hydrophobes dont la température de mise en œuvre n'excède pas 140°C, telles que l'époxy, le polyester, mais aussi certains polyéthylènes et polychlorures de vinyle.

III.E. Conclusions du chapitre

Après une première approche de fluoration par exposition sous atmosphère fluorée pure, une méthode de traitement adaptée à la farine de bois a été développée. Une phase d'optimisation a été nécessaire, avec notamment un réglage de la température, pour garantir l'homogénéité de la fluoration sur la totalité de l'échantillon traité. La farine fluorée a été analysée sous divers aspects physico-chimiques de manière à mettre en évidence les effets du traitement.

Le greffage d'atomes de fluor à la surface des particules de bois a été constaté par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire du fluor. Des groupements fluorés ont été créés sur les constituants du bois, par substitution d'atomes de fluor à des atomes d'hydrogène et par modification des groupes hydrophiles du bois. La diminution du nombre de sites de sorption de l'eau et la présence d'atomes de fluor à sa surface, engendrées par le traitement, ont modifié le comportement hygroscopique du bois. Une diminution du caractère hydrophile du bois a ainsi été observée après traitement. Plus précisément, la fluoration directe a permis de réduire la teneur en eau d'équilibre du bois quelle que soit l'humidité relative considérée. De plus, le bois atteignait son équilibre hygroscopique plus rapidement après fluoration.

Les analyses par microscopie électronique à balayage et microscopie optique ont montré que la fluoration directe n'endommage pas la structure physique du bois. Le comportement thermique du bois traité est resté stable jusqu' à 140°C, permettant une mise en œuvre avec certains polymères classiques, dont le polyester insaturé.

Il s'agit désormais d'étudier l'influence du traitement par fluoration directe sur les propriétés des composites bois-polyester, et de déterminer si les constatations faites à l'échelle des renforts bois se retrouvent à celle du composite.

Chapitre IV : Influence de la fluoration sur les propriétés mécaniques des composites

Sommaire

IV.A. Évaluation du taux volumique réel de renforts 162
IV.A.1. Première estimation 162
IV.A.2. Prise en compte de la porosité 163
IV.B. Comportement en traction et flexion 169
IV.B.1. Traction 169
IV.B.2. Flexion 175
IV.C. Comportement en fluage 178
IV.C.1. Modèle de fluage 178
IV.C.2. Résultats expérimentaux 182
IV.C.3. Influence du traitement des renforts 187
IV.D. Comportements hygroscopique et hygromécanique 188
IV.D.1. Mesure d'angle de contact 189
IV.D.2. Absorption d'eau en condition humide 190
IV.D.3. Comportement hygromécanique 192
IV.E. Conclusions du chapitre 195

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés mécaniques et hygroscopiques des composites bois-polyester mis en œuvre durant le projet. Après évaluation du taux volumique réel de renforts, une caractérisation en traction, flexion et fluage des composites sera présentée. Une étude de leurs comportements hygroscopique et hygromécanique sera également proposée. Pour les différentes analyses, l'effet du taux de renforts et l'influence du traitement par fluoration directe seront étudiés.

IV.A. Évaluation du taux volumique réel de renforts

Des composites avec deux taux volumiques de renforts ont été fabriqués : 20% et 40%. Toutefois, ces taux théoriques ont été modifiés par les pertes de matière et l'inclusion de bulles d'air lors de la mise en œuvre par compression. Il est donc indispensable d'évaluer le taux volumique réel de renforts.

IV.A.1. Première estimation

Le taux volumique réel est tout d'abord estimé en négligeant les inclusions d'air présentes dans les composites.

Estimation des taux massique et volumique

A partir du poids moyen des plaques de composites fabriquées et connaissant la masse de renforts, le taux massique réel est calculé. Les plaques de composites bois-polyester avec une répartition théorique 20-80% volumique comportaient 5,0 ± 0,1 g de farine de bois pour un poids total de 21,1 ± 0,1 g, soit un taux massique réel de renforts de 23,8%. Pour les plaques de composites bois-polyester 40-60%, le poids total était de 22,4 ± 0,4 g pour 10,0 ± 0,1 g de bois, soit un taux massique réel de renforts de 44,6%.

A partir de ces taux massiques, il est possible d'estimer les taux volumiques de renforts. Le volume réel des plaques de composites est tout d'abord déterminé. L'épaisseur des plaques est réduite de 2 mm entrefer à 1,76 mm en moyenne, en raison de l'utilisation des feuilles de Téflon lors du moulage. Leur largeur est égale à 99,92 mm en moyenne. Le volume réel total est alors évalué à 17,42 cm^3. La densité du bois étant de 1,41 (paragraphe II.B.1), les taux volumiques de fibres de chaque composite sont estimés à 20,4% et 40,7%, sans tenir compte de la porosité. Un calcul d'incertitude est effectué afin d'estimer l'incertitude sur le taux volumique de fibre, résultant des erreurs de mesures et de déterminer le paramètre d'incertitude critique.

Calcul d'incertitude

Si on considère une porosité de 0%, le taux volumique réel de renforts est calculé suivant la formule suivante :

$$t_f = \frac{V_f}{V_{tot}} = \frac{m_f}{\rho_f} \frac{1}{e_{comp}.{l_{comp}}^2} \quad \textbf{IV-1}$$

Où V_f et V_{tot} sont, respectivement, le volume occupé par les renforts et le volume total du composite, m_f est la masse totale de renforts et ρ_f leur densité, enfin, e_{comp} et l_{comp}, sont l'épaisseur et la largeur des plaques de composite.

L'incertitude sur le calcul de ce taux est alors déterminée comme suit :

$$\frac{dt_f}{t_f} = \left(\frac{\partial t_f}{\partial m_f} dm_f + \frac{\partial t_f}{\partial \rho_f} d\rho_f + \frac{\partial t_f}{\partial e_{comp}} de_{comp} + 2.\frac{\partial t_f}{\partial l_{comp}} dl_{comp}\right)\frac{1}{t_f}$$
$$\frac{dt_f}{t_f} = \left(\frac{dm_f}{\rho_f.e_c.{l_c}^2} + \frac{m_f.d\rho_f}{{\rho_f}^2.e_c.{l_c}^2} + \frac{m_f.de_c}{\rho_f.{e_c}^2.{l_c}^2} + 2.\frac{m_f.dl_c}{\rho_f.e_c.{l_c}^3}\right).\frac{1}{t_f} \quad \textbf{IV-2}$$

Soit, en passant des variations infinitésimales aux variations finies :

$$\frac{\Delta t_f}{t_f} = \frac{\Delta m_f}{m_f} + \frac{\Delta \rho_f}{\rho_f} + \frac{\Delta e_c}{e_c} + 2.\frac{\Delta l_c}{l_c} \quad \textbf{IV-3}$$

L'incertitude de mesure de la masse est estimée à 0,1 g (précision de la balance), et celle des dimensions de la plaque à 0,02 mm (précision du pied à coulisse). L'incertitude de calcul de la densité a été estimée au paragraphe II.B.1 comme égale à 0,15. L'incertitude de calcul sur le taux réel de renforts est alors évaluée :

$$\frac{\Delta t_f}{t_f} = 4{,}5.10^{-3} + 106{,}4.10^{-3} + 11{,}4.10^{-3} + 2 * 0{,}2.10^{-3} = 0{,}12 \quad \textbf{IV-4}$$

Le paramètre le plus incertain est la densité de la farine de bois. Le calcul présentant une incertitude de 12%, les taux volumiques réels de renforts sont compris entre 18% et 23% pour le premier type de composite, 36% et 45% pour le second. Afin de connaître avec plus de précision le taux volumique réel de renforts, il serait donc nécessaire de mesurer plus précisément la densité de la farine de bois.

IV.A.2. Prise en compte de la porosité

La porosité d'un matériau composite peut modifier son comportement mécanique de façon non négligeable. Outre leur influence sur le taux volumique de renforts, la présence de

pores de taille importante peut provoquer une rupture précoce du matériau, ou encore diminuer sa rigidité. Afin d'évaluer le pourcentage de porosité dans les composites, une analyse par tomographie par rayon X est réalisée.

IV.A.2.a. Micro-tomographie

Le bois et le polyester possédant une densité absolue proche (1,4 et 1,2 respectivement), ils ne peuvent pas être distingués lors de la tomographie par rayons X. En effet, le tomographe associe un niveau de gris aux matériaux qu'il scanne en fonction de leur densité. Après reconstruction 3D de l'échantillon scanné, les renforts sont confondus avec la matrice polyester (même niveau de gris). Par contre, on observe clairement la présence de pores à l'intérieur des composites avec bois non-traité et fluoré (Figure IV-1). Ces pores, représentés par les volumes de couleur blanche, peuvent être quantifiés.

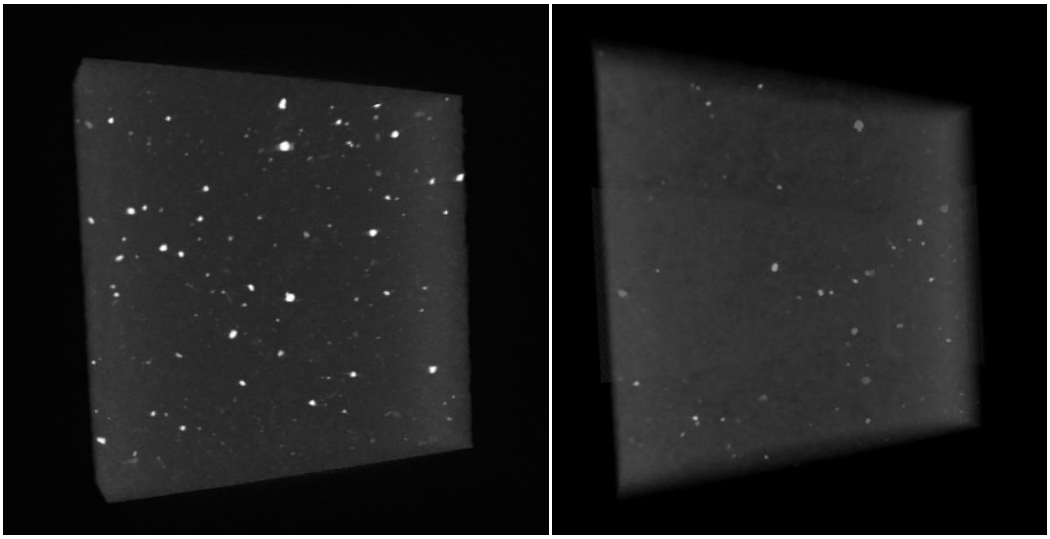

Figure IV-1 – Représentation 3D des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) après scan par tomographie par rayons X

IV.A.2.b. Calcul de porosité

Le calcul de porosité est réalisé sur les images en coupe (Figure IV-2) fournies par le tomographe après reconstruction 3D (Figure IV-3) dont la résolution est de 150 ppi. Les échantillons étudiés mesurent 100 mm de hauteur (équivalent à 590 pixels sur l'image) et 480 images sont analysées pour chaque échantillon, soit une image tous les 0,2 mm.

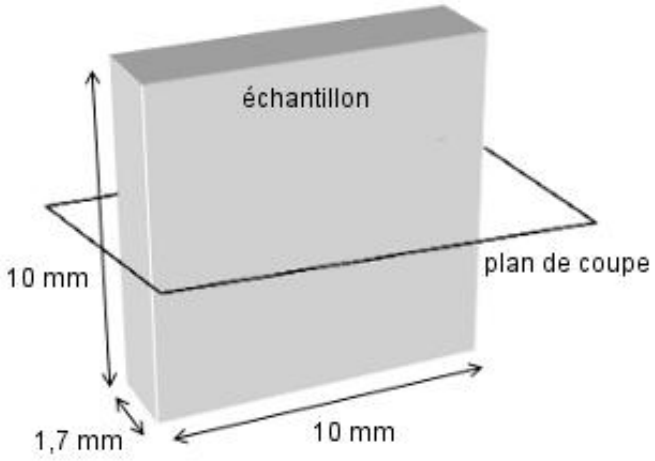

Figure IV-2 – Schématisation des coupes réalisées par le tomographe sur la reconstruction 3D

Un taux de porosité est d'abord calculé pour chaque image :

$$p = \frac{aire\ des\ pores}{aire\ du\ matériau} \qquad \textbf{IV-5}$$

Puis, un calcul de moyenne est réalisé pour déterminer la porosité du volume complet.

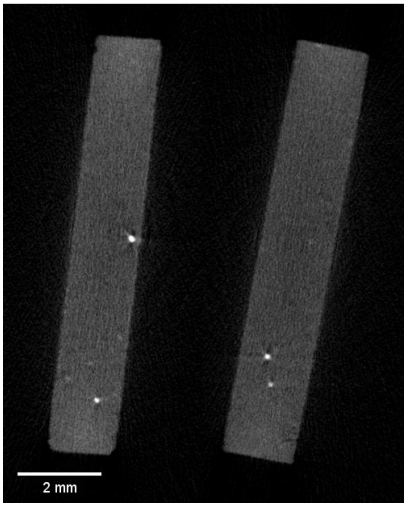

Figure IV-3 – Images en coupe des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) après scan par tomographie par rayons X

Détermination des seuils pour l'analyse d'images

La méthode de calcul reposant sur un seuillage des images étudiées (paragraphe II.C.4.b), la première difficulté est de déterminer les valeurs des deux seuils (entre 0 et 255 niveaux de gris). Le premier seuil permet de définir la zone d'analyse en excluant la région qui entoure l'échantillon (région noire). Il est fixé à 50 pour les trois matériaux analysés

(polyester, composite avec bois non-traité et composite avec bois fluoré). Le second seuil permet de différencier la matière des pores qui y sont incrustés. La définition de ce seuil est plus délicate et nécessite une analyse préalable. La valeur du seuil est réglée visuellement de manière à isoler les pixels correspondants aux pores présents dans le matériau. La Figure IV-4 donne un aperçu de deux images avant et après seuillage. Après seuillage, l'aire blanche correspond à la matière et les pixels de couleur noire aux pores. La valeur moyenne de seuil est fixée à 170 pour le polyester, 125 pour le composite avec bois non-traité et 115 pour le composite avec bois fluoré. Les valeurs de seuil diffèrent d'un matériau à l'autre en raison du réglage de contraste effectué automatiquement par le tomographe.

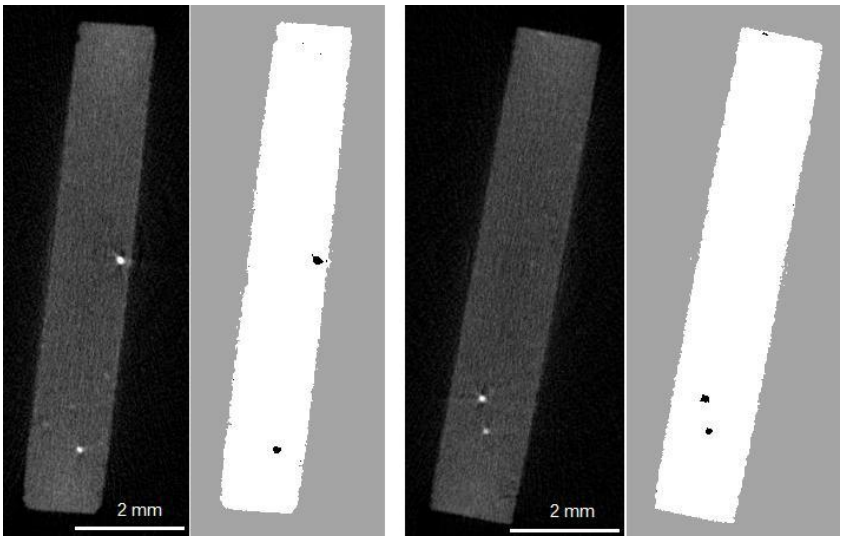

Figure IV-4 – Images en coupe des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) avant et après seuillage

Calcul de la porosité

Une fois les seuils d'étude déterminés, l'analyse d'images est automatisée sous le logiciel Matlab, permettant un traitement rapide des 480 images composant chacun des trois échantillons étudiés. Le calcul est répété pour trois seuils différents par échantillon afin de limiter l'incertitude due au choix du seuil. Les seuils d'étude sont [165 ; 170 ; 175] pour le polyester, [120 ; 125 ; 130] pour le composite avec bois non-traité et [110 ; 115 ; 120] pour le composite avec bois fluoré. Une moyenne est à nouveau faite sur les trois valeurs obtenues. Seuls les pores possédant une aire supérieure à 2 pixels (soit environ 8.10^{-4} mm^2) sont considérés de manière à éliminer le bruitage du tomographe. La valeur calculée correspond alors au taux de bulles d'air dont la taille est supérieure à la résolution des tomographies et non à la porosité réelle. La résolution du tomographe ne permet pas d'évaluer la microporosité des matériaux étudiés, ainsi les valeurs de porosité mesurée sont légèrement sous-estimées par rapport à la réalité.

Les valeurs moyennes et écart-types obtenus pour chaque matériau sont rassemblés dans le Tableau IV-1. L'ajout de bois augmente considérablement le nombre de pores piégés dans le matériau au moment de la mise en œuvre. Le taux de bulles d'air présentes dans les composites est 4 à 5 fois supérieur à celui du polyester non chargé. Cet effet était attendu en raison de l'air contenu dans les particules de bois qui ne peut être complètement expulsé lors de la mise en œuvre des composites. En effet, seule une mise en œuvre sous vide pourrait permettre un dégazage efficace du mélange farine de bois-résine polyester. On observe également une différence du taux de bulles d'air entre le composite avec bois non-traité et fluoré. Toutefois, cet écart est à nuancer en raison des écart-types importants constatés sur les mesures. En terme d'intervalle, le taux de pores contenus dans le composite avec bois non-traité est compris entre 0,11% et 0,19%, et celui du composite avec bois fluoré entre 0,11% et 0,15%.

Tableau IV-1 – Taux de bulles d'air piégées dans les différents matériaux étudiés

	Polyester	Composite polyester-bois non-traité 40%	Composite polyester-bois fluoré 40%
Moyenne (%)	0,03 ± 0,02	0,15 ± 0,04	0,13 ± 0,02

La porosité globale des composites est plus faible que ce qui était attendu, les bulles d'air étant visibles à l'œil nu. La répartition des pores selon leur diamètre est présentée en Figure IV-5. Pour les deux composites, 10% à 20% des pores ont une taille non négligeable, avec un diamètre supérieur ou égal à 1/20ème de l'épaisseur des échantillons. Ces pores peuvent influencer le comportement mécanique des composites, notamment leurs propriétés à rupture en causant une fissuration précoce.

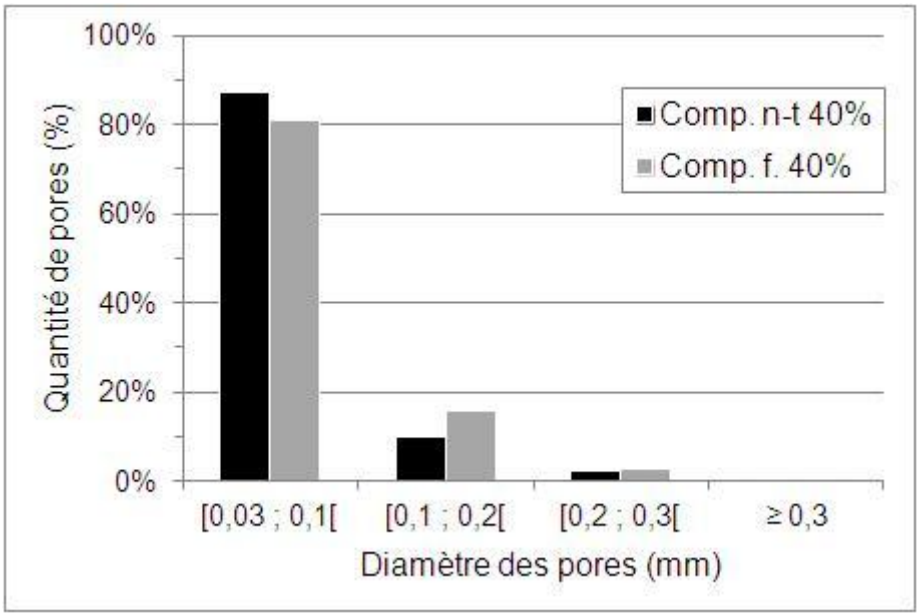

Figure IV-5 – Répartition des pores dans les composites avec renforts non-traité et fluoré en fonction de leur diamètre

Même si le taux de porosité des composites bois-polyester reste faible, la taille importante de certaines bulles d'air en font des points de fragilisation.

Calcul du taux volumique réel de renforts

Le taux volumique réel de renforts contenus dans les composites est évalué, en prenant en compte du taux de bulles d'air (p) calculé au paragraphe précédent. La formule IV-1 devient :

$$t_f = \frac{V_f}{(1-p).V_{tot}} \qquad \textbf{IV-6}$$

Pour les composites avec un taux volumique théorique de bois de 40%, le volume réel de renforts était estimé à 7,1 cm^3, et le volume total de la plaque à 17,4 cm^3. En prenant en compte le pourcentage de bulles d'air déterminé par tomographie, les taux volumiques réels sont évalués à 41,4% pour le bois non-traité et 41,3% pour le bois fluoré.

La forte incertitude sur la mesure de la densité absolue de la farine de bois (15%) ne permet pas un calcul précis du volume occupé par les renforts pour les différents composites. Ainsi l'estimation du taux volumique réel à partir du taux massique présente également une incertitude de l'ordre de 12%. Comparé à cette incertitude, la porosité des composites (de l'ordre de 0,14%) est négligeable. Le taux volumique réel de renforts est proche de celui calculé au paragraphe IV.A.1. Pour la suite de l'étude, les taux volumiques de farine de bois dans les composites seront considérés égaux à 20% et 40%.

IV.B. Comportement en traction et flexion

Le comportement en traction et en flexion des composites est étudié de manière à observer et quantifier l'effet du traitement sur l'interface particules-matrice, et par conséquent sur les propriétés mécaniques des composites.

IV.B.1. Traction

IV.B.1.a. Influence du taux de renforts

L'effet de l'ajout de farine de bois sur les propriétés mécaniques du polyester est d'abord étudié, avec les deux taux de renforts (20% et 40%).

Résultats expérimentaux

Les courbes contrainte-déformation obtenues en traction pour le polyester non chargé et les composites avec 20% et 40% de farine de bois non-traitée sont représentées à la Figure IV-6. La courbe du polyester montre un comportement élastique, puis, elle s'infléchit, signe de la déformation plastique du matériau. La limite élastique se situe aux alentours de 15 MPa et correspond à un allongement de 0,8%. La rupture survient tôt dans le domaine plastique et l'allongement à rupture varie grandement d'une éprouvette à l'autre (entre 2,9% et 4,9%). Les bulles d'air piégées lors de la mise en œuvre (paragraphe IV.A.2) peuvent engendrer des fissures accélérant la rupture du matériau.

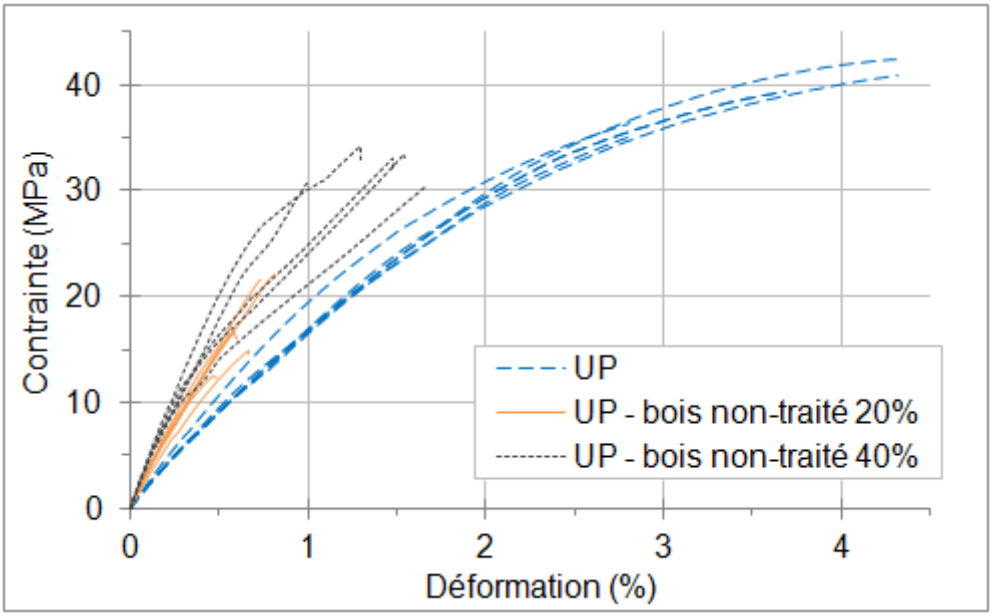

Figure IV-6 – Courbes contrainte-déformation en traction du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C

Les composites comportant 20% de farine de bois connaissent une rupture rapide, survenant dans le domaine élastique du matériau. Aucune variation de pente n'est observée et l'allongement à rupture est inférieur à 1%, caractéristique d'un comportement fragile. Les composites comprenant 40% de farine de bois présentent également un faible allongement à rupture (< 2%). Plusieurs variations de la pente de la courbe contrainte-déformation sont observées, indiquant des modifications successives de la rigidité du matériau au cours de l'essai. Ces variations peuvent être attribuées à la création et propagation de microfissures dans le matériau ou à un décollement des particules et de la matrice.

Avec l'ajout de la farine de bois, on observe un accroissement de la pente à l'origine des courbes, qui définit le module d'élasticité du matériau. Plus le taux de renforts est élevé, plus le module d'élasticité semble amélioré. Par ailleurs, la présence de bois diminue la déformation et la contrainte à rupture du polyester. Avec 20% de renforts, la contrainte à rupture est divisée par 2, toutefois, cet effet négatif est atténué avec l'augmentation du taux de renforts. Cette modification de la contrainte à rupture peut être expliquée d'une part par la présence d'un plus grand nombre de pores à l'intérieur du composite et d'autre part par une mauvaise interface fibre-matrice. Les pores présents dans les composites suite à la mise en œuvre (paragraphe IV.A.2) peuvent entrainer la création de fissures, provoquant une rupture du matériau pour une valeur de contrainte moins élevée. Par ailleurs, dans un composite, une mauvaise interface renforts-matrice est également cause d'un mauvais transfert des charges à l'interface. Les particules tendraient alors à fragiliser la matrice polymère au lieu de la renforcer. Les porosités des composites restant faibles (de l'ordre de 0,15%), leur fragilité peut être principalement attribuée à une mauvaise interface renforts-matrice.

Les propriétés mécaniques moyennes des trois matériaux étudiés sont répertoriées dans le Tableau IV-2. Pour chaque type de matériaux, cinq éprouvettes ont été testées de manière à pouvoir observer la variabilité des résultats. Pour le polyester, la rupture du matériau survient pour un allongement de 3,8% en moyenne. Cette valeur est légèrement supérieure à celle annoncé par le fournisseur (2,2%). La contrainte à rupture (39 MPa) est, par contre, faible par rapport à celle donnée par le fournisseur (70 MPa).

L'ajout de bois permet d'améliorer le module d'élasticité du polyester de 70% pour un taux de renforts de 20% et jusque 130% pour un taux de renforts de 40%. En contrepartie, les propriétés à rupture des composites sont inférieures à celles du polyester. On observe une réduction de 56% de la contrainte à rupture pour le composite avec 20% de bois par rapport au polyester. L'augmentation du taux de renforts permet toutefois de réduire cet effet non désiré et d'augmenter la contrainte et l'allongement à rupture. Ainsi, le composite avec 40% de renforts possède une contrainte à rupture de 32,4 MPa, soit 17% inférieure à celle du polyester non renforcé.

Tableau IV-2 - Propriétés mécaniques en traction du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C

	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
Polyester (UP)	1,9 ± 0,2	39,0 ± 2,8	3,8 ± 0,8
Composite UP-bois 20%	3,2 ± 0,2	17,4 ± 3,4	0,7 ± 0,1
Composite UP-bois 40%	4,4 ± 0,2	32,4 ± 1,5	1,4 ± 0,3

Les écart-types calculés pour les modules d'élasticité sont acceptables pour les trois matériaux étudiés (entre 5% et 10%) et montrent la reproductibilité de l'essai pour la détermination de cette propriété. Par contre, on observe une grande variation des allongements à rupture pour les trois matériaux (entre 15% et 21%). De même la contrainte à rupture pour le composite avec 20% de farine de bois fluctue grandement d'un essai à l'autre (écart-type relatif de 20%). Ces variations peuvent être en partie expliquées par la présence de défauts dans les éprouvettes. Le taux de porosité restant faible, il aura peu d'incidence sur le module d'élasticité du matériau. Toutefois, les bulles d'air de taille importante, peuvent modifier localement les contraintes et générer des fissures. Comme cela a été observé au paragraphe IV.A.2, les composites comportent des pores de diamètre conséquent, pouvant aller jusqu'à 1/10ème de l'épaisseur des plaques. La présence d'un tel défaut dans les éprouvettes testées peut modifier leur comportement à rupture.

L'ajout de particules de bois tend à augmenter la rigidité du polyester mais le rend d'autant plus fragile. Cette fragilité peut être attribuée à un manque d'adhésion entre la résine polyester et les particules de bois qui serait cause d'interface imparfaite dans le composite. Les défauts constatés lors de la mise en œuvre peuvent également avoir un impact négatif sur les propriétés des composites.

Les composites avec un taux de bois de 20% présentent des propriétés à rupture très faibles, probablement dues à un nombre de pores plus importants. La mise en œuvre avec un taux de bois de 40% semble mieux maitrisée. En effet, une plus grande quantité de bois permet un meilleur compactage dans le moule et diminue le déplacement des particules au moment de la mise sous pression. La dispersion des renforts est ainsi plus homogène. De plus, un taux de renforts plus élevé augmentera l'influence du bois sur les propriétés du composite et permettra ainsi une meilleure visibilité de l'effet de la fluoration. Par la suite, c'est donc le composite avec 40% de renforts qui sera étudié pour déterminer l'influence de la fluoration directe.

Comparaison au modèle théorique

Le module d'élasticité théorique des composites est estimé par l'adaptation de la loi des mélanges selon Cox (paragraphe I.B.2.a). Le fournisseur ne donnant pas de valeur pour le module d'élasticité en traction de la résine polyester Norsodyne® G703, la valeur déterminée pendant les essais est utilisée ($E_m = 1{,}9\ GPa$). Pour le bois, aucun essai de traction n'a pu être réalisé sur les particules en raison de leur petite taille et de leur forme non-conventionnelle. Le module des particules est considéré égal à celui du bois massif, trouvé dans la littérature : $E_f = 12\ GPa$ (paragraphe I.A.3.a). Il convient également de choisir le coefficient η du modèle qui est lié à l'orientation des renforts dans la matrice polymère (équation IV-7).

$$E_c = \eta E_f V_f + E_m V_m \qquad \textbf{IV-7}$$

La mise en œuvre par compression à chaud engendre une disposition aléatoire des particules de bois. Toutefois, en raison de la faible épaisseur des plaques, on peut supposer une répartition aléatoire dans un plan. Deux orientations sont alors considérées : tridimensionnelle ($\eta = 1/5$) et bidimensionnelle aléatoire ($\eta = 1/3$). Le modèle est appliqué pour ces deux coefficients et les valeurs obtenues pour le module sont données au Tableau IV-3. Le modèle de Cox, établi pour des fibres courtes et de forme cylindrique, semble inapproprié à la farine de bois. En effet, les valeurs estimées par le modèle sont très inférieures à celles obtenues expérimentalement.

Tableau IV-3 - Comparaison des modules d'élasticité théoriques et expérimentaux (GPa)

V_f	$\eta = 1/5$	$\eta = 1/3$	Expérimental
20%	2	2,3	3,2
40%	2,1	2,7	4,4

Les différences observées entre le modèle et la réalité peuvent être expliquées par les approximations et les hypothèses posées. Les particules de bois ont une géométrie non-conventionnelle (paragraphe III.D.1), leurs dimensions sont de l'ordre du micromètre et leur rapport longueur/largeur reste faible (paragraphe III.D.2). Leur forme suggérerait plutôt une modélisation par un volume élémentaire sphérique et l'utilisation de bornes telles que celles de Hashin et Shtrikman. Toutefois, ces modèles requièrent une bonne connaissance des matériaux constituant le composite, notamment leur module d'élasticité et leur coefficient de Poisson.

On peut alors s'interroger sur l'utilité d'appliquer des modèles aussi précis et complexes alors que les propriétés des renforts bois ne sont pas connues. En effet, l'approximation faite sur le module d'élasticité des particules reste grossière et peu fiable. Un calcul théorique plus précis des caractéristiques des composites nécessiterait une caractérisation mécanique complète des particules de bois. Enfin, les modèles théoriques considèrent généralement une interface parfaite entre les renforts et la matrice, ce qui est éloigné de la réalité dans le cas des composites bois-polymère étudiés ici.

IV.B.1.b. Effet de la fluoration du bois

La Figure IV-7 représente les courbes contrainte-déformation des composites comprenant 40% de farine de bois non-traitée ou fluorée. On remarque qu'après traitement de la farine de bois, le module d'élasticité des composites bois-polyester est légèrement augmenté. La rigidité des composites avec renforts traités semble également moins variée au cours de l'essai. La contrainte à rupture apparait améliorée par le traitement, alors que l'allongement à rupture est peu modifié.

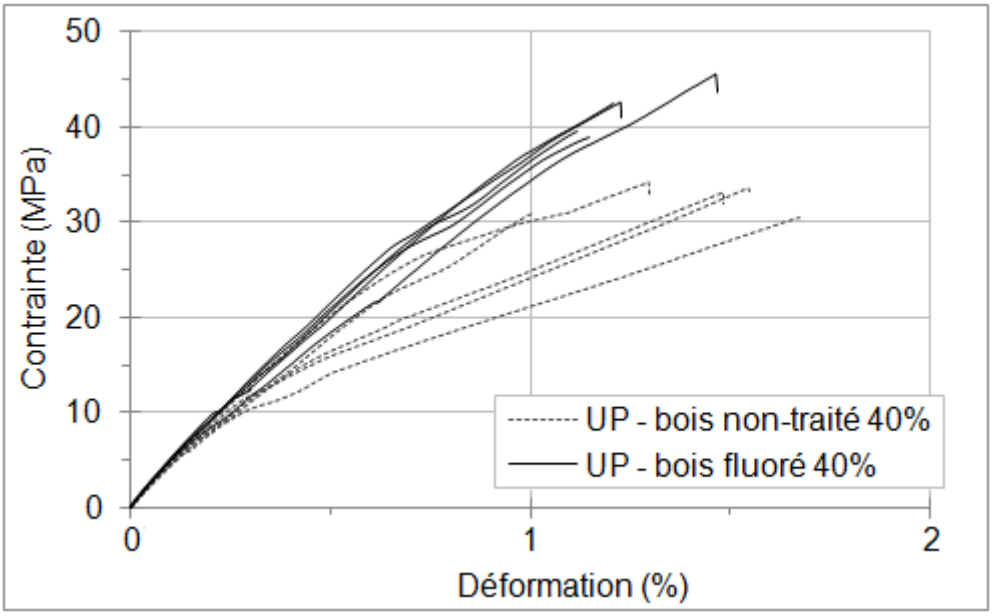

Figure IV-7 – Courbes contrainte-déformation en traction des composites avec renforts non-traités et fluorés

Les propriétés mécaniques en traction des composites bois-polyester sont globalement améliorées par la fluoration directe des renforts (Tableau IV-4). Le module d'élasticité est augmenté de 8%, alors que la contrainte à rupture connait une amélioration significative de 29%. L'allongement à rupture est diminué de 6% en moyenne, toutefois cette réduction est négligeable en raison des écart-types élevés observés pour cette propriété (10 à 20%). Le taux de pores présents dans les deux composites étant proche (paragraphe IV.A.2.b), l'amélioration de la contrainte à rupture peut être attribuée à une meilleure adhésion bois-polyester.

Tableau IV-4 - Propriétés mécaniques en traction des composites avec renforts non-traités et fluorés, à 20°C

	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
Composite UP-bois 40%	4,4 ± 0,2	32,4 ± 1,5	1,4 ± 0,3
Composite UP-bois fluoré 40%	4,8 ± 0,2	41,7 ± 2,4	1,3 ± 0,1

Les traitements utilisant l'anhydride maléique pour améliorer l'interface dans les composites bois-polypropylène (PP) permettent généralement une augmentation du module d'élasticité de l'ordre de 5% à 7%, et de la contrainte à rupture de l'ordre de 17% à 20% (paragraphe I.C.1). Ichazo *et al.* (2001) ont obtenu une amélioration du module d'élasticité de composites bois-PP de 5% en utilisant un traitement à base de silane. Godara *et al.* (2009) ont montré de meilleurs résultats avec l'acétylation des fibres de bois, obtenant une amélioration du module d'élasticité de composites bois-PP de 60% et de la contrainte à rupture de 90%. La fluoration directe de la farine de bois développée durant cette étude permet une amélioration des propriétés en traction des composites comparable aux traitements à base d'anhydride maléique ou de silane.

La mise en œuvre des composites n'a pas pu être optimisée en raison d'un manque de moyen technique. Les pores, dus à un mauvais dégazage du mélange bois-polyester au moment de la mise en œuvre, pourraient expliquer partiellement la rupture des composites pour des valeurs de contraintes assez faibles par rapport à celles du polyester. Une mise en œuvre sous vide pourrait permettre l'obtention de meilleurs résultats.

IV.B.2. Flexion

IV.B.2.a. Influence du taux de renforts

Comme pour les essais en traction, l'influence du taux de bois sur le comportement du composite est d'abord étudiée. Les courbes contrainte-déformation en flexion du polyester et des composites comprenant 20% et 40% de farine de bois non-traitée sont représentées à la Figure IV-8. Pour le polyester, un comportement ductile est observé. Après la phase d'élasticité linéaire, les courbes s'infléchissent pour une contrainte de 50-60 MPa environ, correspondant à une déformation de 3%. Puis, la contrainte maximale (70-80 MPa) dans le domaine plastique est atteinte pour une déformation d'environ 0,05. Enfin la contrainte diminue jusqu'à rupture du matériau pour une déformation allant de 0,07 à 0,09. Deux courbes montrent une rupture légèrement anticipée, probablement en raison de la présence d'une bulle d'air de grande taille dans le matériau.

Les composites comportant 20% et 40% de farine de bois non-traitée montrent un comportement fragile avec une rupture dans le domaine élastique. Comme en traction, une augmentation du module d'élasticité et une diminution de la contrainte maximale sont observées avec l'ajout de farine de bois. Toutefois, les composites avec un taux de farine de 20% présentent cette fois une déformation à rupture légèrement plus élevée que ceux avec 40% de bois.

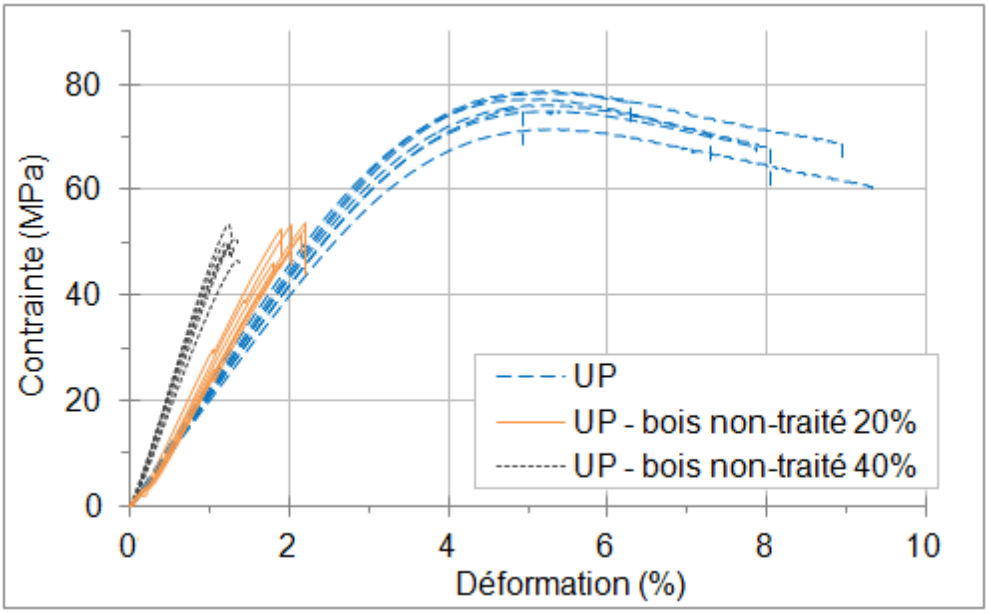

Figure IV-8 – Courbes contrainte-déformation en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C

Les propriétés mécaniques en flexion des trois matériaux sont répertoriées dans le Tableau IV-5. On constate une augmentation du module d'élasticité avec l'ajout de bois, allant jusqu'à 105% pour un taux de farine de 40%. Toutefois, cette amélioration s'accompagne d'une diminution de la contrainte maximale de 35%. La flèche maximale est la propriété la plus détériorée par l'ajout de farine de bois. Les écart-types, relativement faibles, confortent les observations faites.

Tableau IV-5 - Propriétés mécaniques en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, à 20°C

	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Flèche maximale 10^{-2}
Polyester (UP)	2,2 ± 0,1	76,0 ± 2,3	7,5 ± 1,4
Composite UP-bois 20%	2,9 ± 0,1	51,1 ± 2,5	2,1 ± 0,1
Composite UP-bois 40%	4,5 ± 0,3	50,1 ± 1,8	1,4 ± 0,1

Le même constat qu'en traction peut être fait : l'ajout de farine de bois augmente la rigidité du polyester mais le rend plus fragile. Le composite avec 40% de renforts présente un plus grand intérêt en raison de l'amélioration du module d'élasticité. De plus, un taux de renforts plus élevé permet une meilleure observation de l'influence du traitement. Aussi, l'étude de l'effet de la fluoration de la farine de bois sur les propriétés mécaniques des composites est à nouveau réalisée avec un taux de renforts de 40%.

IV.B.2.b. Effet de la fluoration du bois

Les courbes contrainte-déformation en flexion des composites comprenant 40% de farine de bois non-traitée ou fluorée sont représentées à la Figure IV-9. Comme pour l'étude en traction, le module d'élasticité et la contrainte à rupture des composites semblent être augmentés après traitement de la farine de bois. Toutefois les résultats apparaissent plus dispersés, notamment pour le composite avec farine fluorée. La rupture survient dans le domaine élastique pour les deux types de composites.

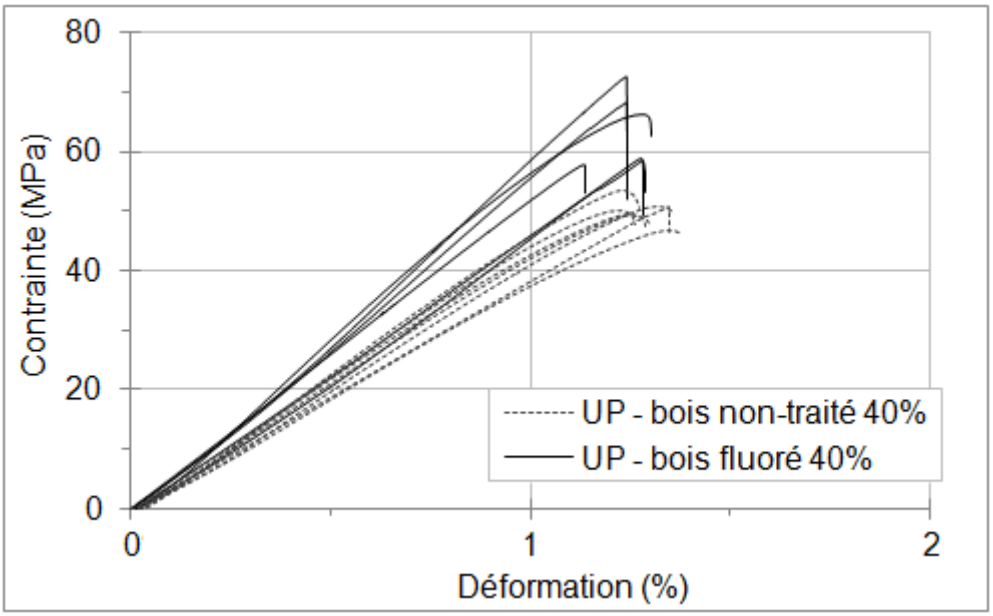

Figure IV-9 – Courbes contrainte-déformation en flexion des composites avec renforts non-traités et fluorés

Quantitativement, on constate bien une augmentation de 25% du module d'élasticité après traitement des renforts (Tableau IV-6). Toutefois, cette valeur est à nuancer en raison de la grande variation des résultats obtenus pour le composite avec farine de bois fluorée (de l'ordre de 10%). Deux des six éprouvettes testées présentent des propriétés proches du composite avec farine de bois non-traitée. C'est aussi valable pour la contrainte à rupture, dont la moyenne est augmentée de 27% après traitement. La flèche à rupture est, elle, diminuée de 7%, réduction identique à celle observée en traction, et peu significative en raison des écart-types relevés (7%).

Tableau IV-6 - Propriétés mécaniques en flexion des composites avec renforts non-traités et fluorés, à 20°C

	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Flèche maximale 10^{-2}
Composite UP-bois 40%	4,5 ± 0,3	50,1 ± 1,8	1,4 ± 0,1
Composite UP-bois fluoré 40%	5,6 ± 0,6	63,8 ± 5,7	1,3 ± 0,1

La fluoration directe de la farine de bois permet une amélioration des propriétés mécaniques en traction et en flexion des composites bois-polyester. En traction, il est constaté une amélioration du module d'élasticité de 8% et de la contrainte à rupture de 29%. En flexion le module d'élasticité est augmenté de 25% et la contrainte à rupture de 27%. Le

traitement de la farine de bois tend à rigidifier le composite, tout en augmentant sa contrainte à rupture. Cela pourrait s'expliquer par une amélioration de l'interface particules-matrice comme attendue. La fluoration directe, déjà utilisée pour renforcer l'interface de composites à fibres synthétiques, apparait également adaptée à l'amélioration de l'interface bois-polyester.

IV.C. Comportement en fluage

Le comportement en fluage du polyester et des composites bois-polyester est analysé pour trois températures ambiantes hautes : 20°C, 45°C, et 60°C. La mise en œuvre du polyester s'effectuant à 80°C, une analyse à plus haute température correspondrait à un recuit du polymère.

IV.C.1. Modèle de fluage

Ce premier paragraphe est dédié à la présentation du modèle théorique qui sera utilisé par la suite pour l'étude du fluage du polyester et des composites. La méthode de détermination des paramètres du modèle sera également détaillée ici.

IV.C.1.a. Modèle généralisé et modèle de Burgers

Modèle de Kelvin-Voigt généralisé

Sous certaines conditions de température, les matériaux polymères et leurs composites possèdent généralement un comportement viscoélastique qui peut être décrit par un modèle généralisé. Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé, en particulier, est constitué par l'association en série d'une cellule de Maxwell de viscosité η_0 et de raideur E_0, suivie de n cellules de Kelvin-Voigt de viscosité η_i et de raideur E_i (Figure IV-10).

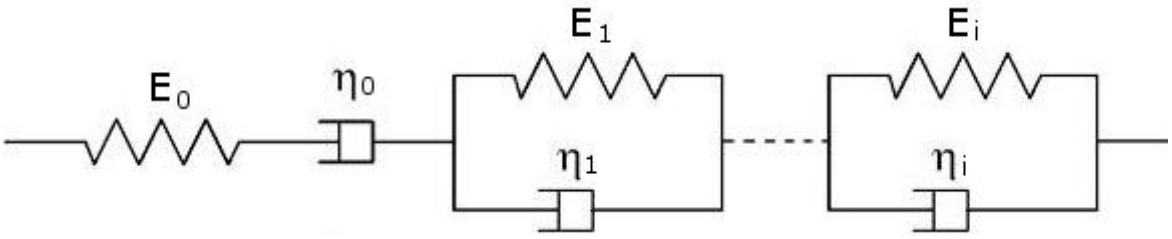

Figure IV-10 – Modèle de Kelvin-Voigt généralisé

La fonction fluage d'une association en série est la somme des fonctions des différents éléments la composant. La fonction fluage du modèle de Kelvin-Voigt généralisé peut alors s'écrire :

$$J(t) = \frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{E_i}\left(1 - \exp\left(-\frac{E_i t}{\eta_i}\right)\right) \quad \textbf{IV-8}$$

Le nombre de cellules de Kelvin-Voigt est variable d'un matériau à l'autre. Après une première analyse réalisée sur le polyester, il s'est avéré qu'une seule cellule de Kelvin-Voigt suffisait à modéliser son comportement. Ce modèle simplifié correspond à celui de Burgers.

Modèle de Burgers

Le modèle de Burgers (Figure IV-11) est composé d'une cellule de Maxwell et d'une cellule de Kelvin-Voigt en série.

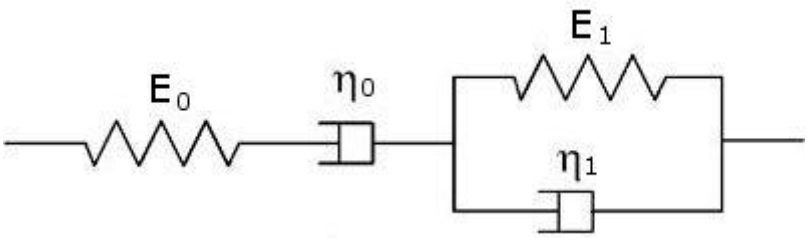

Figure IV-11 – Modèle de fluage de Burgers

Sous une sollicitation constante, chacun des trois éléments en série a une réponse différente :

- Le ressort de Maxwell subit une déformation élastique instantanée. Il s'allonge immédiatement et complètement ($\sigma = E_0 \varepsilon_r$)
- La déformation de l'amortisseur de Maxwell est directement proportionnelle au temps ($\sigma = \eta_0 \dot{\varepsilon_a}$)
- La cellule de Kelvin-Voigt subit une déformation viscoélastique ($\sigma = E_1 \varepsilon_{kv} + \eta_1 \dot{\varepsilon}_{kv}$)

Les éléments étant en série, ils sont tous soumis à la même contrainte et la déformation totale du matériau est obtenue par somme : $\varepsilon_{tot} = \varepsilon_r + \varepsilon_a + \varepsilon_{kv}$ dont la solution générale s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left(\frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{E_1}\left(1 - \exp\left(-\frac{E_1}{\eta_1} t\right)\right)\right) \quad \textbf{IV-9}$$

IV.C.1.b. Détermination des paramètres de fluage

Les courbes des souplesses $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$, obtenues lors d'un essai de fluage à contrainte imposée σ_0, ont pour équation :

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{E_1}\left(1 - \exp\left(-\frac{E_1}{\eta_1}t\right)\right) \qquad \textbf{IV-10}$$

Le modèle peut-être séparé en deux comportements distincts, intervenant l'un après l'autre au court de l'essai. Nous les nommerons : comportement aux temps courts et comportement aux temps longs. Tous deux peuvent être modélisés par une simple cellule de Maxwell.

Comportement aux temps courts

Aux temps courts des déformations, seuls les paramètres E_0, η_0 et η_1 interviennent dans la réponse viscoélastique du matériau. Le modèle de Burgers peut alors être simplifié en définissant une viscosité équivalente : $1/\eta_{éq} = 1/\eta_0 + 1/\eta_1$ (Figure IV-12).

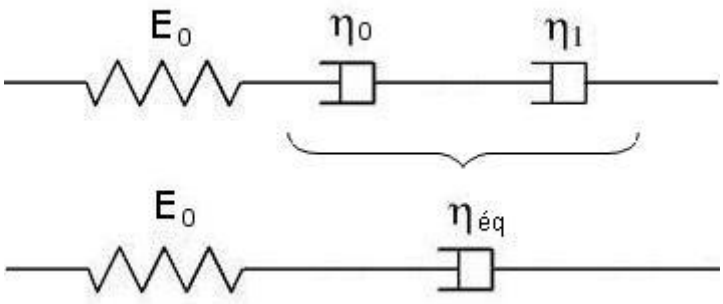

Figure IV-12 – Modèle de fluage équivalent aux temps courts

La souplesse $J(t)$ est assimilée à la tangente à sa tangente à l'origine et évolue alors selon l'équation suivante :

$$J(t) \approx \delta(t) = \frac{1}{E_0} + \left(\frac{1}{\eta_0} + \frac{1}{\eta_1}\right)t \qquad \textbf{IV-11}$$

On définit ainsi une première droite $\delta(t)$ qui permettra de déterminer les paramètres du modèle. La composante élastique E_0 est égale à l'inverse de la souplesse instantanée du matériau $J(0)$. La pente de $\delta(t)$ donne une première information sur les viscosités qui sera complétée par le comportement aux temps longs.

Comportement aux temps longs

De la même manière, les déformations aux temps longs sont définies par les paramètres E_0, E_1, et η_0. Le modèle est à nouveau simplifié en définissant la rigidité équivalente $1/E_{éq} = 1/E_0 + 1/E_1$ (Figure IV-13).

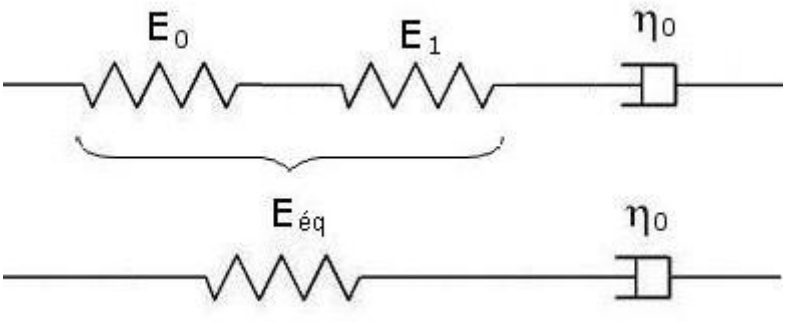

Figure IV-13 – Modèle de fluage équivalent aux temps longs

Dans cette région, la souplesse $J(t)$ peut être approchée par son asymptote ($\Delta(t)$) d'équation :

$$J(t) = \Delta(t) = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} + \frac{t}{\eta_0} \qquad \textbf{IV-12}$$

E_0 ayant été évalué précédemment, le paramètre élastique de la cellule de Kelvin-Voigt (E_1) est déterminé à partir de la valeur de l'asymptote pour $t = 0$ ($\Delta(0)$), et le paramètre de viscosité de Maxwell (η_0) est égal à l'inverse de la pente de $\Delta(t)$. Une fois la valeur de ce paramètre connu, il est possible d'en déduire celle de η_1 à partir de la pente de l'asymptote $\delta(t)$ définie au paragraphe précédent.

Le modèle global peut alors être simplifié par les droites $\delta(t)$ et $\Delta(t)$ (Figure IV-14).

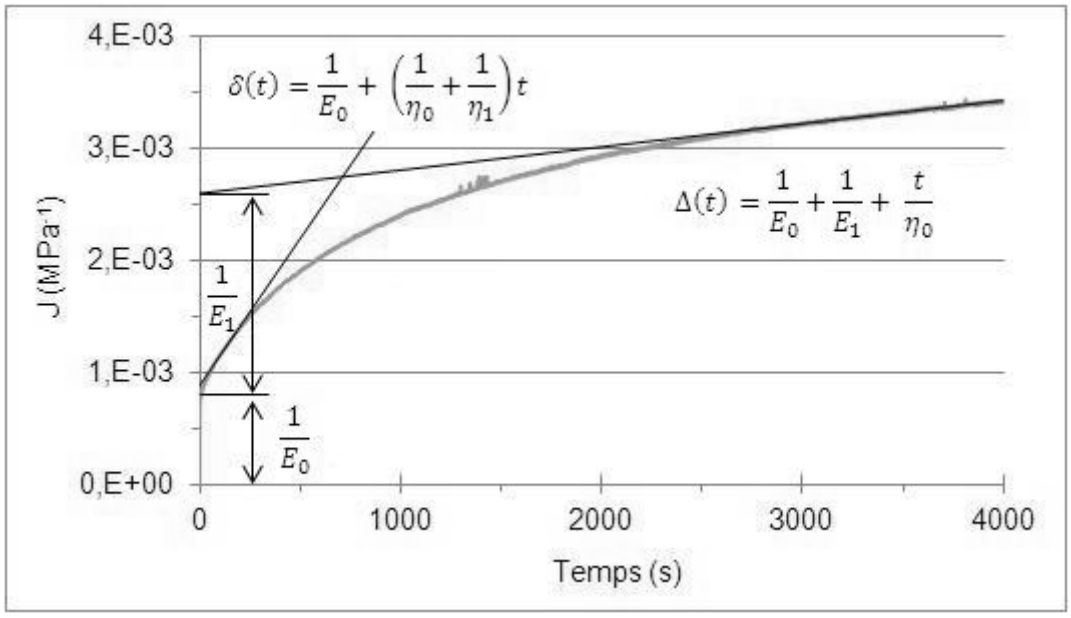

Figure IV-14 – Calcul des caractéristiques du modèle de Burgers et définition des droites $\delta(t)$ et $\Delta(t)$, exemple du polyester à 45°C

IV.C.2. Résultats expérimentaux

Pour chaque matériau, un échantillon est testé par température d'étude. Une contrainte $\sigma_0 = 1{,}65\ MPa$ est appliquée et la déformation est relevée au court du temps. Les données expérimentales sont retranscrites au travers des courbes de souplesse $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$.

IV.C.2.a. Polyester

Aucune donnée n'est fournie par le fabricant concernant le comportement en fluage de la matrice polyester utilisée lors de cette étude. Le fluage du polyester est étudié de manière à établir une référence pour l'analyse des composites, ainsi que pour valider le choix du modèle. Les courbes de souplesses du polyester non renforcé sont représentées à la Figure IV-15. Comme attendu, une déformation instantanée ($J(0)$) est d'abord observée, suivie de déformations viscoélastiques. On remarque une augmentation de la souplesse avec la température et par conséquent une diminution de la rigidité du matériau. Cette influence de la température peut être quantifiée par l'identification des paramètres de fluage avec le modèle de Burgers, décrit au paragraphe précédent.

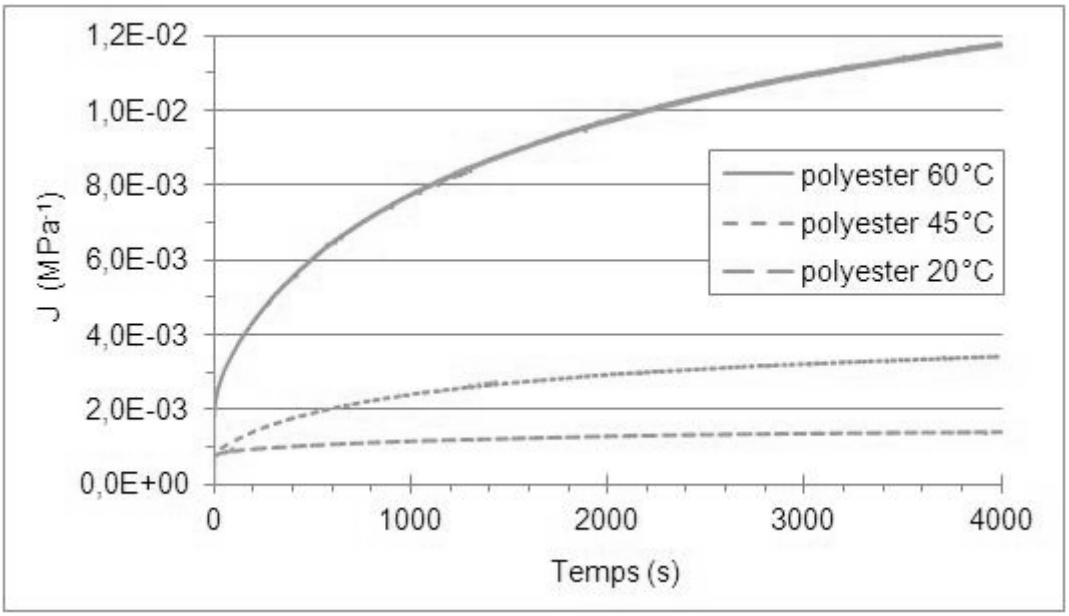

Figure IV-15 – Courbes de fluage du polyester à 20°C, 45°C et 60°C

Adéquation du modèle avec la réalité

Les courbes correspondant au modèle théorique sont tracées et superposées aux données expérimentales (Figure IV-16). L'allure des courbes expérimentales montre que le modèle de Burgers traduit bien le comportement en fluage du polyester.

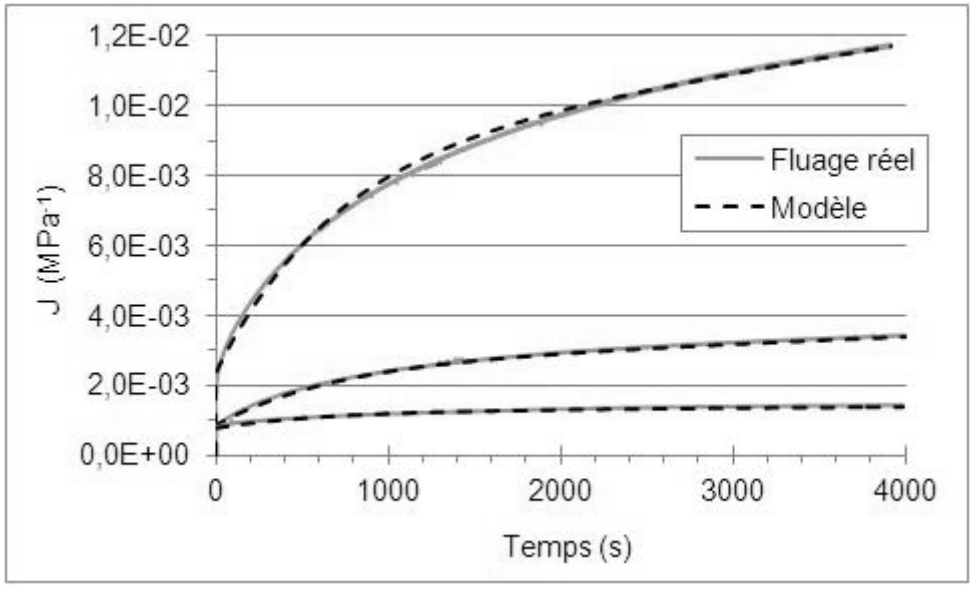

Figure IV-16 – Correspondance du modèle théorique avec les données expérimentales pour le fluage du polyester

L'identification des paramètres s'effectue par superposition de la courbe théorique sur les données expérimentales.

Calcul des paramètres de fluage du polyester

Les caractéristiques du modèle de Burgers calculées pour le polyester pour les trois températures d'essai sont répertoriées dans le Tableau IV-7. La déformation instantanée du polyester est triplée entre 20°C et 60°C, montrant une diminution importante de sa rigidité. La souplesse aux temps longs est également augmentée, avec un facteur 10 entre 20°C et 60°C. On observe par ailleurs une diminution des paramètres d'amortissement η_0 et η_1 avec l'augmentation de la température. L'augmentation de température diminue rapidement la rigidité du polyester et le rend plus visqueux.

Tableau IV-7- Caractéristiques du modèle de Burgers pour le fluage du polyester

Température (°C)	E_0 (GPa)	E_1 (GPa)	$E_{éq}$ (GPa)	η_0 (GPa.s)	η_1 (GPa.s)	$\eta_{éq}$ (GPa.s)
20	1,3	2,1	0,8	28170	1267	1212
45	1,2	0,6	0,4	4900	391	362
60	0,4	0,2	0,1	1244	109	100

IV.C.2.b. Composites bois-polyester

Le comportement en fluage du composite avec 40% de farine de bois non-traitée est étudié dans des conditions similaires à celles du polyester. Les courbes obtenues sont représentées à la Figure IV-17. Le composite montre une déformation, et par conséquent une souplesse, inférieure à celle du polyester non renforcé sur toute la durée de l'essai. Par ailleurs, le comportement aux temps longs du composite semble s'approcher d'une asymptote horizontale, ce qui devrait se traduire par un plus grand amortissement.

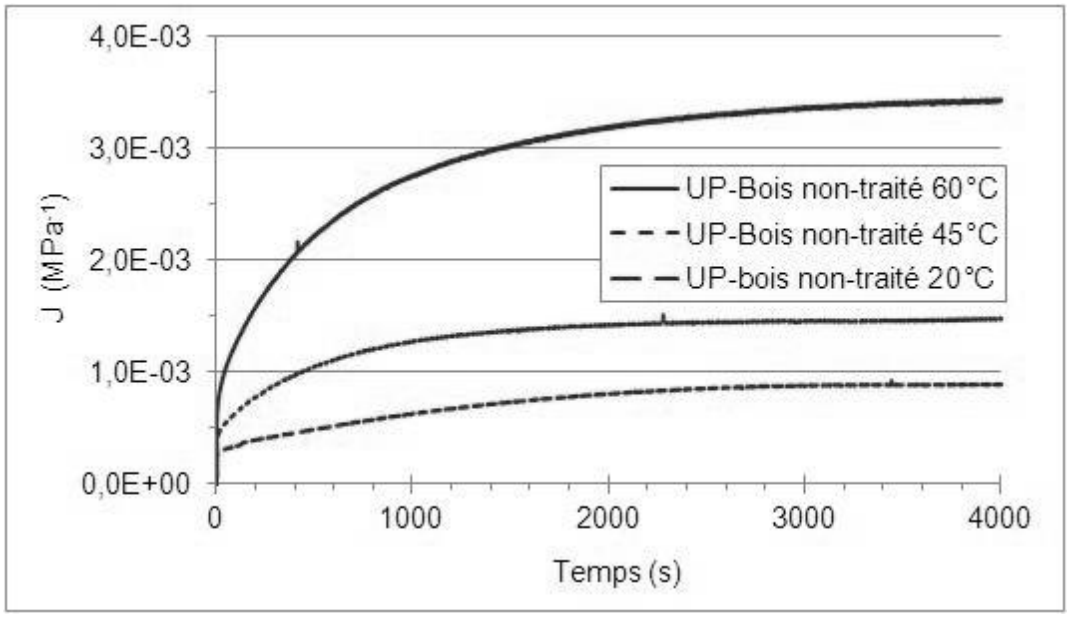

Figure IV-17 – Courbes de fluage des composites avec renforts non-traités à 20°C, 45°C et 60°C

Les paramètres du modèle, calculés de la même manière qu'au paragraphe précédent, sont répertoriés dans le Tableau IV-8. L'identification des caractéristiques vient confirmer les observations faites sur les courbes. Le composite est plus rigide que le polyester non renforcé pour les trois températures d'analyse, mise en évidence par des raideurs E_0 et E_1 plus grandes. L'augmentation du paramètre η_0 montre une diminution de l'écoulement visqueux aux temps longs du polyester.

Tableau IV-8- Caractéristiques du modèle de fluage pour le composite avec farine de bois non-traitée suivant le modèle de Burgers

Température (°C)	E_0 (GPa)	E_1 (GPa)	$E_{éq}$ (GPa)	η_0 (GPa.s)	η_1 (GPa.s)	$\eta_{éq}$ (GPa.s)
20	3,3	1,8	1,2	118000	1845	1817
45	2,1	1,0	0,7	136000	628	625
60	1,2	0,4	0,3	13800	257	252

L'ajout de bois diminue le fluage du polyester sous l'effet de la température, l'écoulement visqueux aux temps longs est également réduit.

IV.C.2.c. Composites avec renforts fluorés

Le composite avec renforts fluorés est analysé dans des conditions similaires aux autres matériaux. Les courbes obtenues pour la souplesse $J(t)$ sont représentées à la Figure IV-18. Pour les analyses à 45°C et 60°C, on observe des asymptotes horizontales pour le fluage aux temps longs, signe d'un comportement non-visqueux aux temps longs.

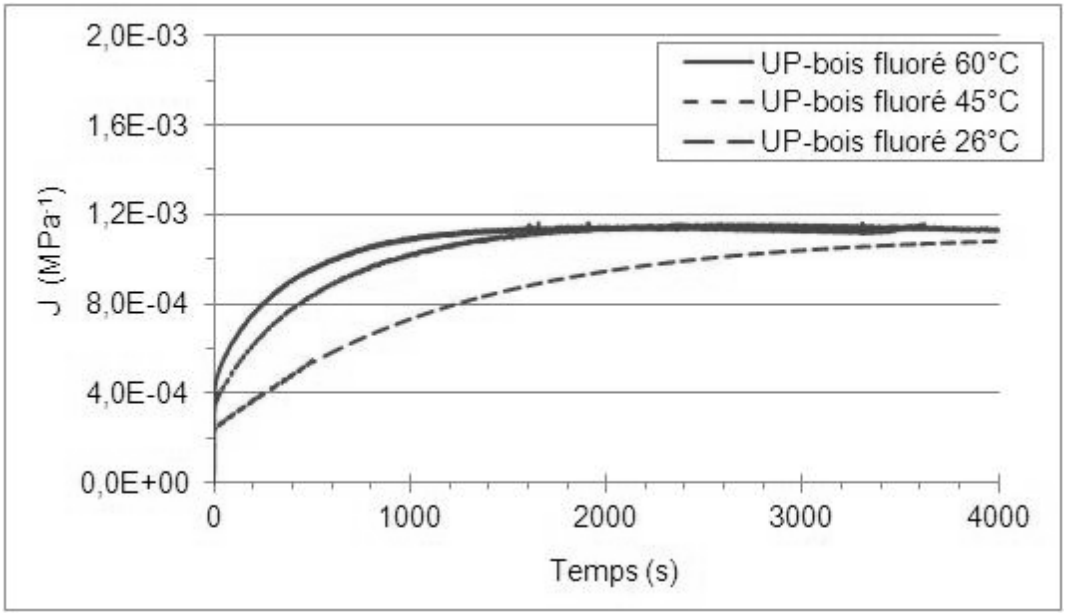

Figure IV-18 – Courbes de fluage des composites avec renforts fluorés à 20°C, 45°C et 60°C

Les caractéristiques du modèle sont calculées et répertoriées dans le Tableau IV-9. On remarque que la rigidité équivalente $E_{éq}$ ne varie pas avec la température. De plus, comme l'indiquaient les courbes, la viscosité η_0 tend vers l'infini pour les températures d'essai les plus élevées. A 45°C et 60°C, le comportement du composite avec renforts fluorés est non visqueux et ne varie pas entre les deux températures.

Tableau IV-9- Caractéristiques du modèle de fluage pour le composite avec farine de bois fluorée

Température (°C)	E_0 (GPa)	E_1 (GPa)	$E_{éq}$ (GPa)	η_0 (GPa.s)	η_1 (GPa.s)	$\eta_{éq}$ (GPa.s)
20	4,1	1,2	0,9	119000	1434	1417
45	3,0	1,3	0,9	∞	617	-
60	2,5	1,4	0,9	∞	512	-

L'influence du traitement des renforts sur le comportement en fluage des composites bois-polyester sera étudiée au paragraphe suivant par une étude comparative.

IV.C.3. Influence du traitement des renforts

Le comportement en fluage des composites est approché par les asymptotes définies par le modèle de Burgers de manière à simplifier l'étude et faciliter la comparaison avant et après traitement des renforts. L'analyse est séparée en deux parties : le comportement aux temps courts et aux temps longs.

IV.C.3.a. Comportement aux temps courts

Les asymptotes du modèle de Burgers appliqué aux composites avec renforts non-traités et fluorés pour des temps d'étude courts sont représentées à la Figure IV-19. On remarque qu'après traitement des renforts, la souplesse initiale ($J(0)$) varie moins avec l'augmentation de la température. La fluoration directe des renforts permet de mieux préserver la rigidité des composites bois-polyester sous l'effet de la température. Les pentes des asymptotes obliques sont proches entre les deux matériaux, et quasiment identiques à 45°C. Le traitement des renforts modifie peu les propriétés d'amortissement du composite aux temps courts.

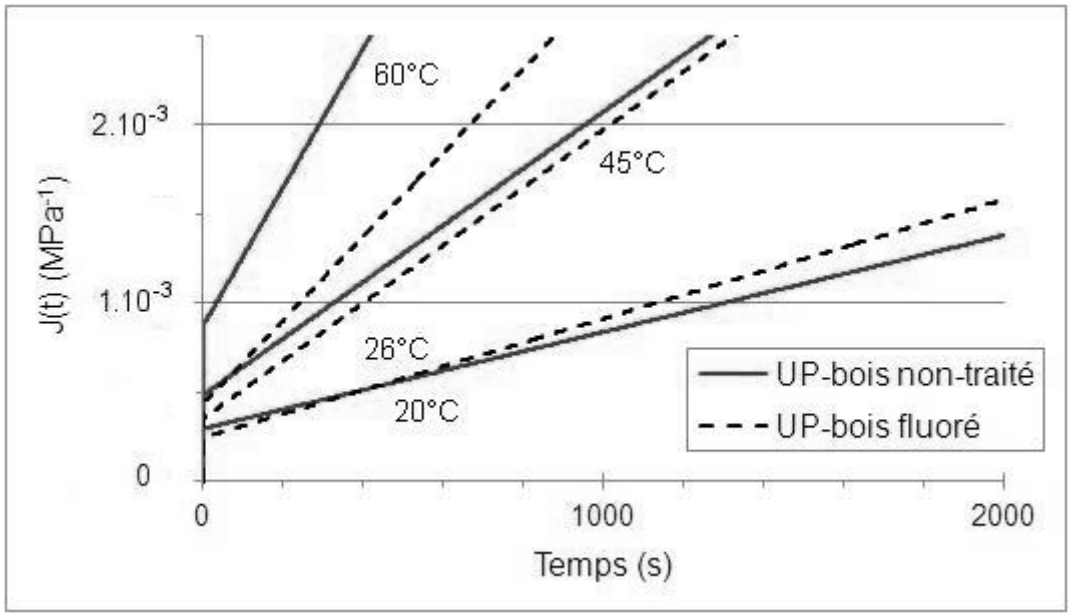

Figure IV-19 – Comportement asymptotique en fluage aux temps courts des composites avec renforts non-traités et fluorés

IV.C.3.b. Comportement aux temps longs

Aux temps longs, on observe également une réduction de la souplesse instantanée avec le traitement des renforts (Figure IV-20). La fluoration des renforts permet d'améliorer la rigidité des composites pour les plus hautes températures d'étude. L'écoulement visqueux est également supprimé pour ces températures. En effet, les asymptotes tracées pour les composites avec renforts fluorés sont horizontales, alors que leur pente est non nulle pour celui avec renforts non-traités.

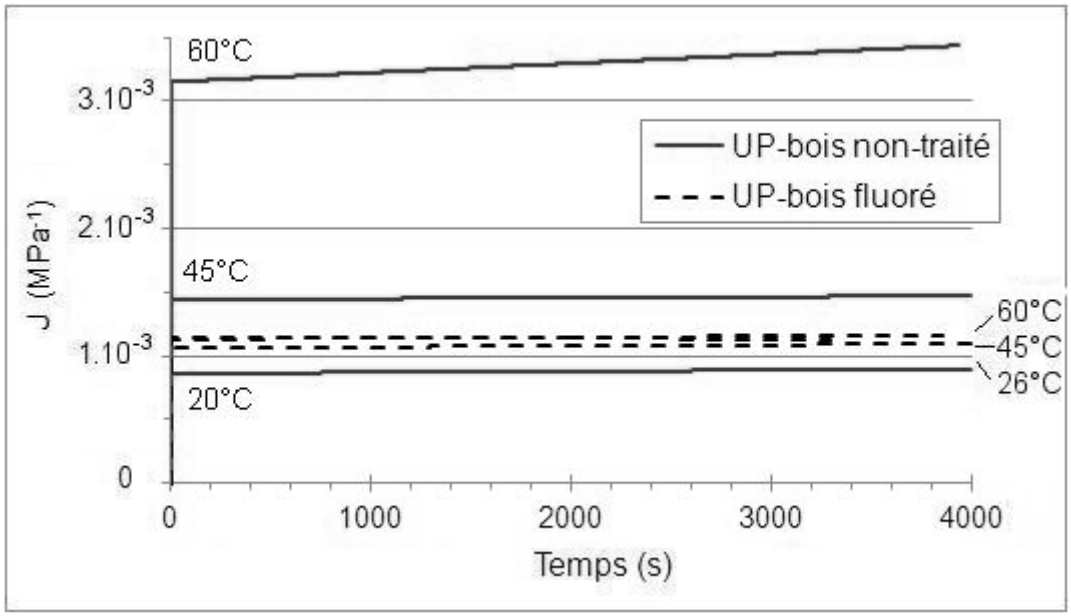

Figure IV-20 – Comportement asymptotique en fluage aux temps longs des composites avec renforts non-traités et fluorés

La fluoration directe des renforts permet de diminuer l'impact de la température sur la rigidité des composites bois-polyester. La rigidité des composites avec renforts traités est moins détériorée par l'augmentation de la température, aux temps courts comme aux temps longs de l'étude. Par ailleurs, l'écoulement visqueux aux temps longs des composites est supprimé par le traitement pour les températures d'études les plus élevées (45°C et 60°C).

IV.D. Comportements hygroscopique et hygromécanique

Afin d'étudier le comportement vis-à-vis de l'eau des composites, deux types d'essais sont réalisés. D'une part, la mouillabilité de la surface des matériaux est étudiée par mesure d'angle de contact. D'autre part, l'adsorption d'eau est relevée au cours du temps et des essais mécaniques sont réalisés sur les éprouvettes conditionnées.

IV.D.1. Mesure d'angle de contact

L'angle de contact entre l'eau et le matériau étudié est mesuré au moyen du dispositif décrit au paragraphe II.E.3.a. Cinq microgouttes d'eau sont déposées à la surface de chaque échantillon et deux mesures d'angle de contact sont effectuées pour chaque goutte. Une moyenne est réalisée sur les dix mesures d'angle de contact effectuées pour chaque type de matériaux. La Figure IV-21 donne un aperçu des images obtenues lors de la mesure des angles de contact à la surface du polyester et des composites comportant de la farine de bois non-traitée ou fluorée. On observe une variation de l'angle d'un matériau à l'autre : il semble diminuer avec l'ajout de bois non-traité. De plus, l'angle de contact du composite parait plus grand après traitement des renforts.



Figure IV-21 – Images d'angles de contact obtenus pour le polyester, le composite avec 40% de farine de bois non-traitée et le composite avec la farine fluorée

Les valeurs moyennes et écart-types mesurés sont répertoriés dans le Tableau IV-10. Avec l'ajout de farine de bois, on observe une diminution progressive de l'angle de contact. Plus le taux de bois est élevé, plus l'angle est diminué. De cette observation, on peut déduire que la résine ne recouvre pas parfaitement la farine de bois. Des particules de bois doivent affleurer en surface et certains angles de contact ont dû être mesurés sur ces particules et non sur la résine. Après fluoration des renforts, l'angle de contact moyen entre l'eau et le composite est augmenté de 10%.

Tableau IV-10 - Angles de contact moyens (°) avec l'eau mesurés à la surface du polyester et des composites comportant de la farine de bois non-traitée ou fluorée

Polyester (UP)	Composite UP-bois 20%	Composite UP-bois 40%	Composite UP-bois fluoré 40%
87,3 ± 8,1	78,4 ± 7,7	75,9 ± 13,1	83,6 ± 8,6

Les écart-types importants (10% à 17%) relevés pour les différents types de matériaux viennent nuancer les résultats. Ils peuvent être expliqués par la présence de pores en surface influençant les mesures. Malgré cette dispersion, la fluoration de la farine de bois semble permettre une amélioration des propriétés de surface des composites bois-polyester face à l'eau.

IV.D.2. Absorption d'eau en condition humide

Quatre éprouvettes de chacun des matériaux étudiés sont séchées puis conditionnées pendant 20 jours, sous 80% d'humidité relative et à 20°C. Les éprouvettes sont pesées toutes les 24h de manière à évaluer l'évolution de leur teneur en eau au cours du conditionnement.

IV.D.2.a. Influence du taux de renforts

L'évolution de la teneur en eau du polyester et des composites avec renforts non-traités est représentée à la Figure IV-22. Le polyester atteint un équilibre hygroscopique en 2 jours et absorbe 0,6% d'eau en moyenne. Les composites absorbent une quantité d'eau largement supérieure et n'atteignent un équilibre qu'après 16 jours de conditionnement. L'ajout de farine de bois dans le polyester augmente considérablement la quantité d'eau qu'il peut absorber. Le composite comportant 20% de farine de bois non-traitée contient 3,4% d'eau à l'équilibre et celui avec 40% de farine en absorbe 5,5%, soit une augmentation de 62%.

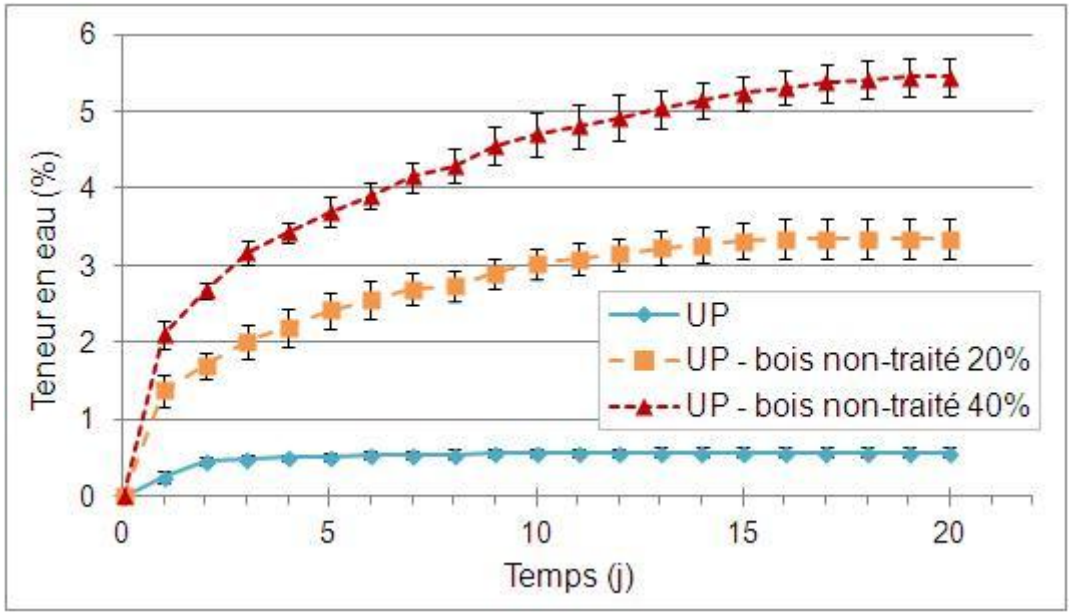

Figure IV-22 – Évolution de la teneur en eau du polyester et des composites avec farine de bois non-traitée sous un conditionnement à 80% d'humidité relative et 20°C

Les écart-types sont importants dans le cas des composites, de l'ordre de 0,25% d'eau à l'équilibre hygroscopique. Toutefois, l'écart observé entre les deux types de composites reste significatif. Comme on pouvait s'y attendre, plus le taux de renforts est élevé, plus le composite bois-polyester absorbe d'eau.

Comme pour les autres propriétés, l'étude de l'effet du traitement des renforts est réalisée sur le composite comportant 40% de bois.

IV.D.2.b. Effet de la fluoration des renforts

L'évolution de la teneur en eau des composites bois-polyester comportant 40% de renforts non-traité ou fluorée est représentée à la Figure IV-23. Avec le traitement des renforts, on observe une diminution de la teneur en eau du composite pour tous les temps de conditionnement. A l'équilibre hygroscopique, cette réduction se chiffre à 23%, soit un passage de 5,5% à 4,2% d'eau. Le composite avec renforts fluorés atteint également son équilibre hygroscopique plus rapidement (14 j contre 16 j).

La réduction de la teneur en eau des composites après fluoration directe des renforts peut être rapprochée de celle observée sur la quantité d'eau adsorbée par le bois. En effet, au paragraphe III.C.1.b, il était constaté une diminution de l'EMC du bois de l'ordre de 30% pour une humidité relative de 85%.

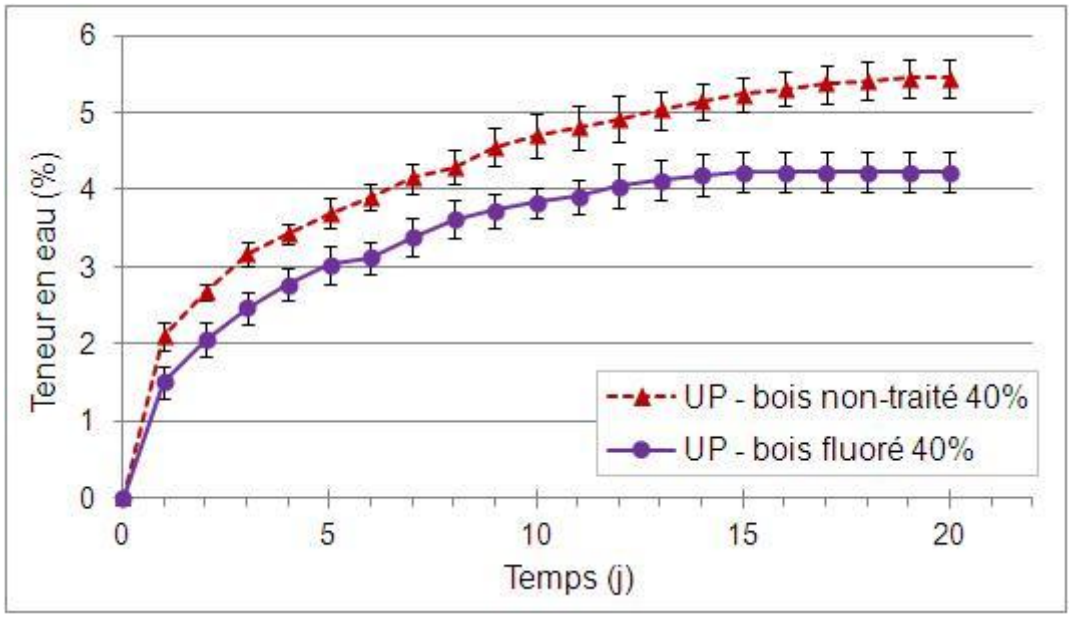

Figure IV-23 – Évolution de la teneur en eau des composites avec farine de bois non-traitée et fluorée sous un conditionnement à 80% d'humidité relative et 20°C

Ichazo *et al.* (2001) obtenait une réduction de l'absorption d'eau pour des composites bois-polypropylène (50/50 % vol.) de 10% avec un traitement à base de silane et de 15% avec l'utilisation d'agent couplant MAPP, lors d'une immersion dans une eau déionisée. La fluoration directe de la farine de bois permet ici de réduire la teneur en eau de composites bois-polyester (40/60 % vol.) de 23% lors d'un conditionnement à 80% d'humidité relative.

IV.D.3. Comportement hygromécanique

Les échantillons précédemment conditionnés pendant 20 jours à 80% HR et 20°C sont ensuite soumis à un essai en flexion de manière à observer l'effet de l'humidité sur le comportement mécanique du polyester et des composites.

IV.D.3.a. Influence du taux de renforts

Les courbes contrainte-déformation en flexion du polyester et des composites avec renforts non-traités sont représentées à la Figure IV-24. Après conditionnement, la rupture du polyester semble survenir plus rapidement, et dans le domaine élastique. Le module d'élasticité des composites reste supérieur à celui de la matrice non renforcée, et d'autant plus grand que le taux de renforts est élevé. Comme pour les essais à température ambiante, la rupture des composites survient dans le domaine élastique et pour une déformation inférieure à 2%.

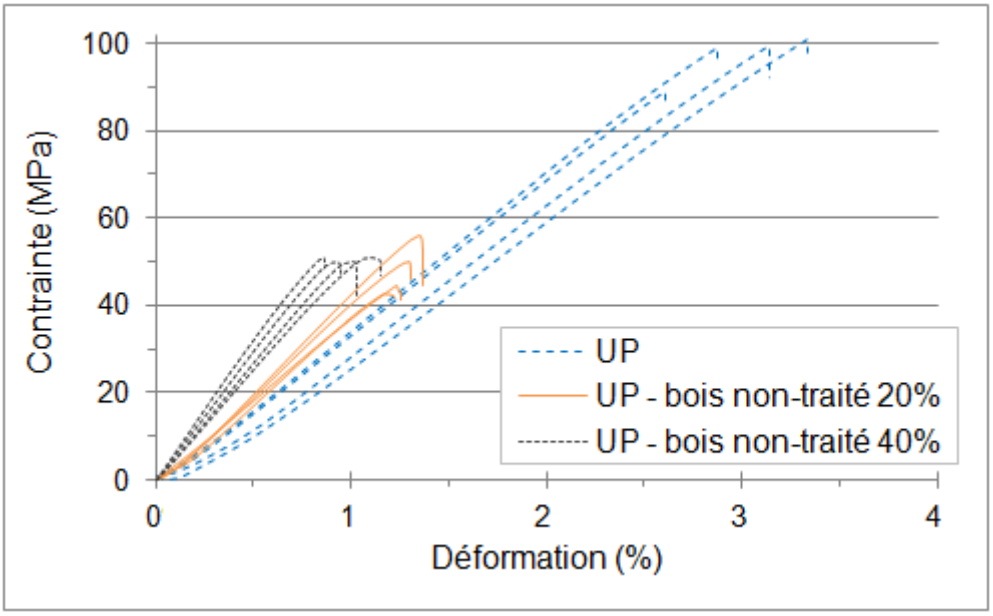

Figure IV-24 – Courbes contrainte-déformation en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C

Les propriétés mécaniques des trois matériaux sont déterminées et comparées à celles évaluées à humidité ambiante (Tableau IV-11). Malgré l'absorption d'une plus grande quantité d'eau (paragraphe IV.D.2.a), les composites restent plus rigides que le polyester. Leurs propriétés à rupture sont, par contre, inférieures à celles du polyester non-renforcé. Les données à humidité ambiante (environ 40% HR) sont celles recueillies au paragraphe IV.B.2. Après conditionnement, on observe une augmentation de 60% du module d'élasticité et de 28% de la contrainte à rupture du polyester. La présence d'eau semble rigidifier la matière plastique. Cela rend aussi son comportement fragile, diminuant sa flèche maximale de 60%. Un effet similaire est constaté sur le module d'élasticité et la flèche des composites bois-polyester. Toutefois, la contrainte à rupture des composites n'est pas modifiée.

Tableau IV-11 - Propriétés mécaniques en flexion du polyester seul et renforcé de farine de bois non-traitée, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C

	Équilibre à	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Flèche maximale 10^{-2}
Polyester (UP)	Amb. (40%)	2,2 ± 0,1	76,0 ± 2,3	7,5 ± 1,4
	80%	3,5 ± 0,1	97,1 ± 4,9	3,0 ± 0,3
Composite UP-bois 20%	Amb. (40%)	2,9 ± 0,1	51,1 ± 2,5	2,1 ± 0,1
	80%	4,1 ± 0,4	50,3 ± 4,7	1,3 ± 0,1
Composite UP-bois 40%	Amb. (40%)	4,5 ± 0,3	50,1 ± 1,8	1,4 ± 0,1
	80%	5,8 ± 0,5	50,6 ± 0,4	1,0 ± 0,1

L'augmentation du module d'élasticité et la diminution de l'allongement à rupture constatées pour le polyester en présence d'eau sont cohérentes avec les données trouvées dans la littérature (Perrot, 2006). Ces deux phénomènes peuvent être attribués à un effet réticulant de l'eau sur la résine. Il en est de même pour les composites bois-polyester.

IV.D.3.b. Effet de la fluoration des renforts

Les courbes contrainte-déformation obtenues pour les composites avec 40% de renforts non-traités et fluorés en conditions humides (80%) sont représentées à la Figure IV-25. Les composites avec renforts traités possèdent un module d'élasticité et une contrainte à rupture plus élevés, en accord avec les observations faites à humidité ambiante. L'allongement à rupture est, par contre, plus grand pour les composites avec renforts non-traités. Les données paraissent assez dispersées, pour les trois propriétés.

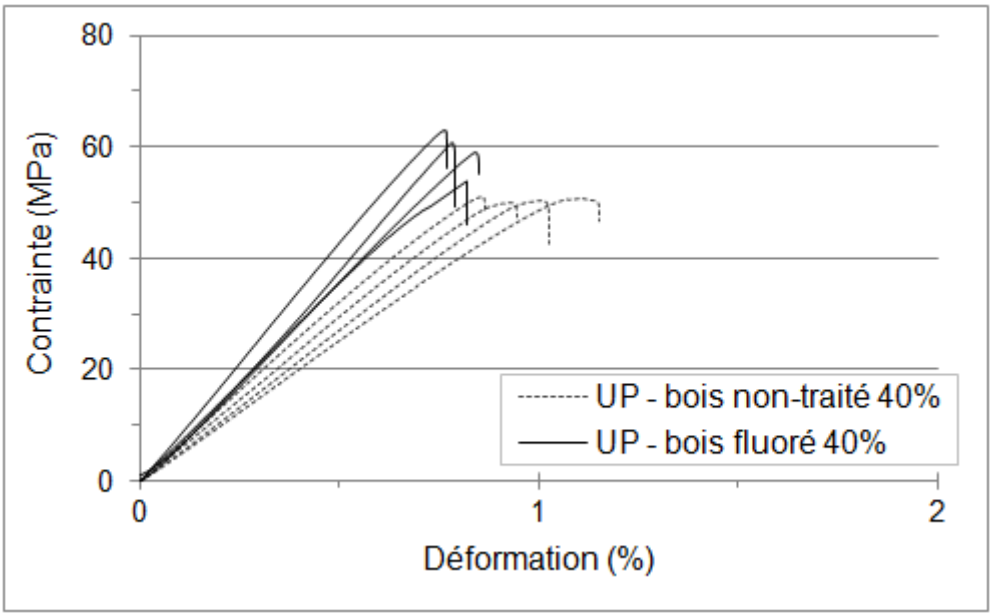

Figure IV-25 – Courbes contrainte-déformation des composites avec renforts non-traités et fluorés, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C

Les propriétés mécaniques des composites avec renforts non-traités et fluorés sont répertoriées dans le Tableau IV-12 pour les deux conditions d'humidité étudiées. Le conditionnement sous humidité relative de 80% a augmenté le module d'élasticité des composites avec renforts fluorés de 40%, contre 29% pour les composites non-traités. Les faibles écart-types relevés pour cette propriété (8% à 10%) viennent conforter cette augmentation de la rigidité. Les propriétés à rupture ont, par contre, été détériorées, notamment la flèche qui subit une réduction de 60%. La diminution de la contrainte à rupture de 7% est peu significative au regard des écart-types élevés (6% à 9%).

Tableau IV-12 - Propriétés mécaniques en flexion des composites avec renforts non-traités et fluorés, après conditionnement à 80% d'humidité relative, à 20°C

	Équilibre à	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Flèche maximale 10^{-2}
Composite UP-bois 40%	Amb. (40%)	4,5 ± 0,3	50,1 ± 1,8	1,4 ± 0,1
	80%	5,8 ± 0,5	50,6 ± 0,4	1,0 ± 0,1
Composite UP-bois fluoré 40%	Amb. (40%)	5,6 ± 0,6	63,8 ± 5,7	1,3 ± 0,1
	80%	7,8 ± 0,6	59,2 ± 3,4	0,8 ± 0,0

Les composites polyester-bois fluoré conservent un module d'élasticité supérieur (+35%) à celui des composites avec bois non-traité après conditionnement à 80% d'humidité relative.

La fluoration de la farine de bois permet de diminuer l'énergie de surface et la teneur en eau des composites bois-polyester. Elle améliore également le module d'élasticité en flexion des composites, même après conditionnement à forte humidité. Toutefois, elle ne semble pas aider à la préservation des propriétés mécaniques à rupture, contrainte et allongement, des composites en conditions humides.

IV.E. Conclusions du chapitre

L'analyse par tomographie à rayon X a montré la présence de bulles d'air de taille non négligeable à l'intérieur des composites bois-polyester, même si leur porosité globale reste faible. Le taux de pores dans les composites ne semble pas impacté par le traitement de la farine de bois.

En traction comme en flexion, l'ajout de farine de bois non-traitée dans le polyester augmente sa rigidité mais diminue ses propriétés à rupture. La fluoration des renforts tend à améliorer le module d'élasticité et la contrainte maximale des composites bois-polyester, bien que l'allongement à rupture reste inchangé. Le traitement montre ainsi un effet positif sur les propriétés mécaniques des composites, en flexion comme en traction.

La présence de farine de bois diminue la déformation en fluage du polyester sous l'effet de la température. Le traitement de la farine accentue cet effet en diminuant encore la déformation du composite sous une même sollicitation. La fluoration directe des renforts permet une augmentation de la rigidité des composites bois-polyester et une diminution de l'influence de la température sur leur comportement mécanique. En outre, le facteur d'amortissement des composites est également amélioré.

Les propriétés hygroscopiques des composites bois-polyester sont améliorées par la fluoration des renforts : tant leur énergie de surface que leur teneur en eau sont diminuées. Toutefois, le traitement ne présente pas de réelle amélioration au niveau du comportement hygromécanique des composites.

La fluoration directe des renforts a permis une amélioration des propriétés mécaniques en traction, flexion et fluage, ainsi que des propriétés hygroscopiques (en

surface et en volume) des composites bois-polyester. Ces améliorations sont quantifiées à la Figure IV-26.

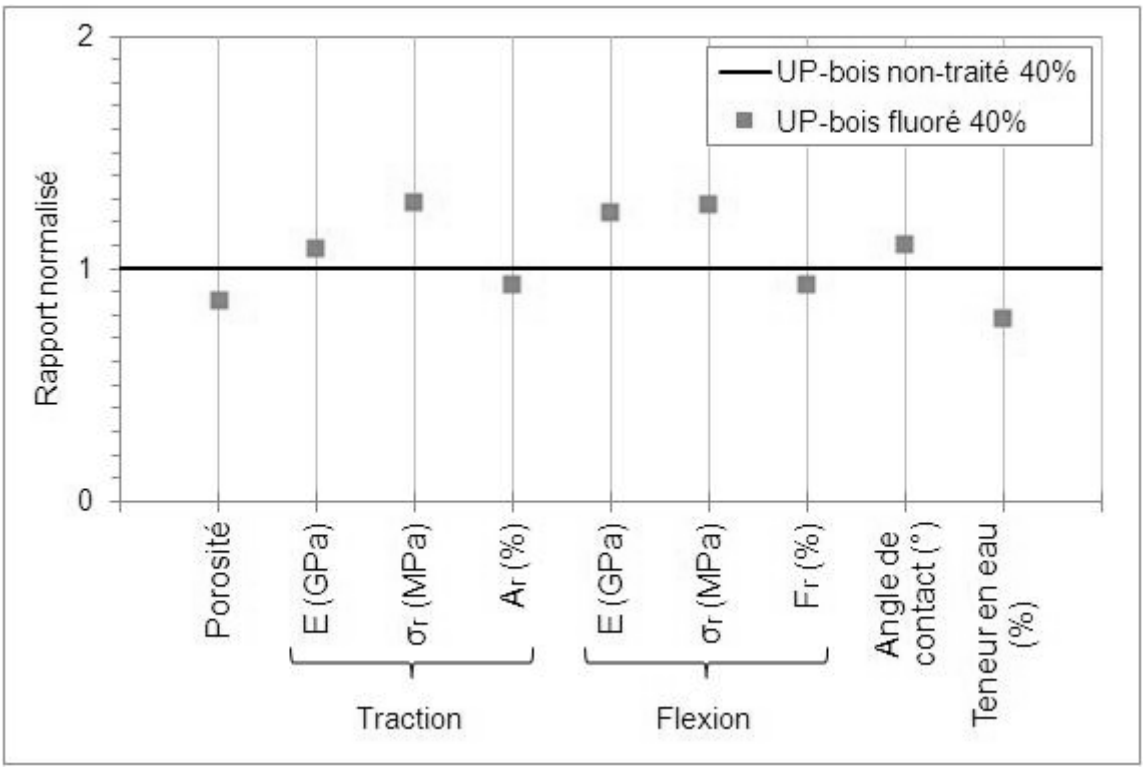

Figure IV-26 – Bilan de l'évolution des propriétés des composites bois-polyester avec la fluoration des renforts

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce projet était de valoriser les produits connexes de scierie de la région Auvergne, sous forme de farine de bois, comme renforts efficaces de matrices polymères. La recherche bibliographique, détaillée au chapitre I, a mis en évidence un verrou scientifique majeur dans la réalisation de cet objectif : le manque de compatibilité entre le bois et les polymères. Les solutions proposées dans la littérature se sont avérées insuffisantes ou inadaptées aux matrices utilisées ici. En effet, les traitements développés par le passé pour améliorer l'interface des composites bois-polymère sont souvent restreints aux matrices polypropylène ou polyéthylène. Un axe principal de recherche fut alors défini : le développement d'un traitement permettant de diminuer le caractère hydrophile du bois et d'améliorer son adhésion avec d'autres matrices polymères, sans détériorer ses propriétés structurales et mécaniques. A la difficulté principale d'incompatibilité bois-polymère, s'est ajoutée la nécessité d'adapter les procédés de mise en œuvre classique à des fibres végétales de forme non-conventionnelle, établissant un second axe de recherche.

L'étude fut d'abord développée vers la fabrication d'un composite majoritairement biosourcé, utilisant une matrice thermoplastique, le polyamide 11, et un agent couplant, l'huile de ricin, tous deux d'origine végétale. Les difficultés de mise en œuvre et de mélange des composants n'ayant pu être surmontées, un second traitement, moins écologique mais plus prometteur, fut envisagé. La fluoration directe présentait en outre un avantage certain de par l'absence de contrainte sur le choix du polymère. L'étude de ce second traitement fut conduite à la fois à l'échelle de la farine de bois et à l'échelle d'un composite bois-polyester. Pour la première partie, l'effet de la fluoration directe sur la farine fut étudié au niveau de la structure chimique, du comportement hygroscopique, mais aussi des propriétés physiques. Pour la seconde partie, des composites bois-polyester furent mis en œuvre et l'influence du traitement des renforts sur leurs propriétés fut analysée d'un point de vue mécanique et hygroscopique.

L'effet de la fluoration directe sur les propriétés physico-chimiques de la farine de bois a été étudié au chapitre III de ce mémoire. Il fut mis en évidence le succès du greffage de fluor sur les constituants du bois lors des analyses par spectroscopie infrarouge et RMN du fluor. Une homogénéité de la fluoration sur la totalité de l'échantillon traité fut également obtenue après l'application d'un gradient de température lors du traitement. A partir des

différentes analyses réalisées par spectroscopie sur les farines de bois non-traitées et fluorées, des mécanismes réactionnels furent proposés. Il ressort principalement de cela une modification de la cellulose amorphe, des hémicelluloses et de la lignine, avec un remplacement d'atomes hydrogène par des atomes fluor. La modification chimique des constituants du bois a également permis de diminuer le nombre de sites de sorption de l'eau (groupements hydroxyles), comme cela a été confirmé par l'analyse hygroscopique. Le bois fluoré possédant moins de sites de liaison hydrophile, sa teneur en eau d'équilibre fut diminuée de façon comparable, et ce sur toute la plage d'humidité relative de l'air étudiée (9-98%). Il fut ainsi montré que la fluoration permet de réduire efficacement la teneur en eau du bois, avec des résultats comparables, voire meilleurs, que ceux des traitements actuellement utilisés. Après deux cycles de sorption, la réduction de la teneur en eau du bois par le traitement apparaissait diminuée. L'étude des propriétés physiques de la farine de bois après fluoration a mis en évidence une préservation de sa structure superficielle, de sa granulométrie, ainsi que de son comportement thermique. Il fut montré que la farine de bois fluorée reste stable thermiquement jusque 140°C, permettant son utilisation avec les polymères dont la mise en œuvre s'effectue à basse et moyenne température.

L'étude du comportement des composites bois-polyester a montré une amélioration des propriétés mécaniques avec la fluoration directe des renforts. Les modules d'élasticité et les contraintes à rupture en traction et en flexion étaient particulièrement améliorés. En outre, le traitement des renforts permet de diminuer l'influence de la température sur les propriétés en fluage des composites. Pour des températures variant de l'ambiante à 60°C, les propriétés d'amortissement des composites étaient également améliorées. Par ailleurs, après traitement des renforts, de meilleures propriétés hygroscopiques des composites furent observées en surface comme en volume, avec une augmentation de l'angle de contact superficiel avec l'eau et une diminution de la teneur globale en eau. La fluoration directe des renforts présente ainsi une amélioration des propriétés mécaniques et hygroscopiques des composites bois-polyester.

L'étude a montré que la fluoration directe peut être appliquée à la farine de bois pour renforcer sa compatibilité avec une matrice polyester et améliorer les propriétés des composites. L'avantage principal de ce type de traitement réside dans sa possible application à d'autres types de polymères. En effet, le polyester ne possédant pas d'affinité particulière avec le fluor, on peut supposer que les résultats établis ici peuvent être reproduits avec une autre matrice. Par ailleurs, si les améliorations constatées sur les

propriétés mécaniques des composites sont similaires à celles des autres traitements proposés dans la littérature, le procédé de fluoration peut encore être optimisé. En effet, l'étude préliminaire a montré qu'il était possible d'atteindre un degré de fluoration plus élevé pour le bois. Cela nécessiterait une nouvelle optimisation des réglages effectués en température, qui n'a pas été effectuée dans cette première étude.

Afin d'envisager une éventuelle application industrielle du traitement, deux points restent à étudier : l'adaptation du procédé de fluoration à plus grande échelle et le recyclage des composites avec bois fluoré. En effet, pour une utilisation à grande échelle du traitement par fluoration, il faudra aussi envisager une modification des réglages des paramètres du procédé (température, pression des gaz, durée, *etc.*). Par ailleurs, la dégradation ou le recyclage du produit fini n'a pu être abordée lors de cette première étude. Il serait nécessaire d'étudier la fin de vie des composites bois fluoré-polyester. Il pourrait également être utile de développer ce point en envisageant l'utilisation de matrices biodégradables ou recyclables.

Afin de diminuer l'impact environnement, l'utilisation d'une matrice biosourcée serait une autre voie d'amélioration. Des matrices thermoplastiques telles que le poly(lactique acide), l'Ecoflex (copolyester aliphatique aromatique), ou encore l'Ecovio (mélange de PLA et Ecoflex) pourraient être intéressantes d'un point de vue écologique. Au niveau du traitement, l'impact environnemental doit encore être estimé. Il pourrait aussi être réduit en optimisant les températures et durées des différentes étapes. Par exemple, les données fournies par la littérature permettent en effet d'envisager une température de séchage moindre (aux alentours de 105°C).

Par ailleurs, l'étude a montré que la fluoration directe peut être utilisée pour diminuer la teneur en eau du bois sous forme de farine. Une application à du bois massif pourrait être envisagée, nécessitant toutefois une adaptation du procédé et une vérification de la tenue du traitement dans le temps. L'étude du comportement hygroscopique du bois fluoré devrait aussi être approfondie sur un plus grand nombre de cycles de sorption pour vérifier la stabilité du traitement sous l'effet de l'eau.

Bibliographie

Abe, H., Funada, R., 2005. The orientation of cellulose microfibrils in the cell walls of tracheids in conifers. *Journal of Wood Science*, 51, 334-338.

Ando, I., Asakura, T., 1998. Solid State Nmr Of Polymers. Elsevier.

Avram, M., 1970. Spectroscopie infrarouge applications en chimie organique. Dunod, Paris.

Ayrilmis, N., Jarusombuti, S., Fueangvivat, V., Bauchongkol, P., 2011. Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 818-822.

Batchelor, W.J., Conn, A.B., Parker, I.H., 1997. Measuring the fibril angle of fibres using confocal microscopy. *Appita Journal*, 50, 377-380.

Batchelor, W.J., Conn, A.B., Parker, I.H., 1999. Comparison of techniques to measure the fibril angle. *Appita Journal*, 53, 432-437.

Bathias, C., Collectif, 2009. Matériaux composites, 2e édition. Dunod.

Bigg, D.M., 1985. Effect of compounding on the properties of short fiber reinforced injection moldable thermoplastic composites. *Polymer composites*, 6, 20-28.

Bismarck, A., Tahhan, R., Springer, J., Schulz, A., Klapötke, T.M., Zeil, H., Michaeli, W., 1997. Influence of fluorination on the properties of carbon fibres. *Journal of Fluorine Chemistry*, 84, 127-134.

Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J., 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1329–1336.

Bledzki, A.K., Faruk, O., 2006. Injection moulded microcellular wood fibre-polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1358–1367.

Bodîrlău, R., Teacă, C.A., Resmeriță, A.M., Spiridon, I., 2012. Investigation of structural and thermal properties of different wood species treated with toluene-2,4-diisocyanate. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46, 381-387.

Bouafif, H., 2009. Effets des caractéristiques intrinsèques des fibres de bois et des procédés de mise en forme sur la performance des matériaux composites bois/thermoplastique, *Thèse*, AgroParistech, France.

Bourgois, J., Bartholin, M.C., Guyonnet, R., 1989. Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Science and Technology*, 23, 303-310.

Bouza, R., Marco, C., Naffakh, M., Barral, L., Ellis, G., 2011. Effect of particle size and a processing aid on the crystallization and melting behavior of iPP/red pine wood flour composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 935-949.

Brändström, J., 2002. Morphology of Norway spruce tracheids with emphasis on cell wall organisation, *Thesis*, Swedish University of Agricultural Sciences, Sweden.

Cave, I.D., 1997. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood. Part 1: The condition for reflection X-ray diffraction by materials with fibre type symmetry. *Wood Science Technology*, 31, 143-152.

Chassagne, P., 2006. Contribution à la prédiction des conséquences mécaniques des phénomènes thermo-hydriques couplés : Application au bois, *Thèse*, INSA, France.

Clemons, C., Young, R., Rowell, R., 1992. Moisture sorption properties of composite boards from esterified aspen fiber. *Wood and Fiber Science*, 24, 353-363.

Collectif CTBA, 1999. Essentiel sur le bois. Centre Technique du Bois et de l'Ameublement (CTBA).

Côté, W.A., 1968. Chemical Composition of Wood, in: Principles of Wood Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg, pp. 55–78.

Cousins, W.J., 1976. Elastic modulus of lignin as related to moisture content. *Wood Science and Technology*, 10, 9-17.

Cousins, W.J., 1978. Young's modulus of hemicelluloses as related to moisture content. *Wood Science and Technology*, 12, 161-167.

Cox, H.L., 1952. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3, 72.

Crank, J., 1975. The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press.

Cui, Y., Lee, S., Noruziaan, B., Cheung, M., Tao, J., 2008. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 655-661.

Dányádi, L., Janecska, T., Szabo, Z., Nagy, G., Móczó, J., Pukánszky, B., 2007. Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion. *Composites science and technology*, 67, 2838-2846.

Dányádi, L., Móczó, J., Pukánszky, B., 2010. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 199-206.

David, C., Capsal, J.-F., Laffont, L., Dantras, E., Lacabanne, C., 2012. Piezoelectric properties of polyamide 11/NaNbO3 nanowire composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 415305.

Dent, R.W., 1977. A multilayer theory for gas sorption Part I: Sorption of a single gas. *Textile Research Journal*, 47, 145-152.

Dinwoodie, J.M., Metals, I., 1989. Wood, nature's cellular, polymeric, fibre-composite. Institute of Metals.

Dominkovics, Z., Dányádi, L., Pukánszky, B., 2007. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 1893-1901.

Donaldson, L., 2008. Microfibril angle: measurement, variation and relationships. *IAWA Journal*, 29, 345-386.

Dong, S., Sapieha, S., Schreiber, H.P., 1993. Mechanical properties of corona-modified cellulose/polyethylene composites. *Polymer Engineering & Science*, 33, 343-346.

DRAAF Auvergne, 2013, http://www.draaf.auvergne.agriculture.gouv.fr/ (consulté le 14/04/2013)

Dubois, M., Guérin, K., Giraudet, J., Pilichowski, J.-F., Thomas, P., Delbé, K., Mansot, J.L., Hamwi, A. (2005). Direct fluorination of poly(p-phenylene). *Polymer*, 46, 6736–6745.

Dumeignil, F., 2012. Propriétés et utilisation de l'huile de ricin. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 19, 10-15.

Ehrenstein, G.W., Montagne, F., 2000. Matériaux polymères - Structure, propriétés et applications. Hermes.

El-Hosseiny, F., Page, D.H., 1975. The mechanical properties of single wood pulp fibres: Theories of strength. *Fibre Science and Technology*, 8, 21-31.

Fengel, D., Wegener, G., 1983. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter.

Garcia, R.A., 2005. Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitements physico-chimiques, *Thèse*, Université de Laval, Québec.

Garcia, R.A., Cloutier, A., Riedl, B., 2005. Dimensional stability of MDF panels produced from fibres treated with maleated polypropylene wax. *Wood Science and Technology*, 39, 630-650.

Gaudin, S., 2008. Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymère biodégradables, *Thèse*, Université Blaise Pascal, France.

Godara, A., Raabe, D., Bergmann, I., Putz, R., Müller, U., 2009. Influence of additives on the global mechanical behavior and the microscopic strain localization in wood reinforced polypropylene composites during tensile deformation investigated using digital image correlation. *Composites Science and Technology*, 69, 139-146.

Godin, B., 2010. Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 14, 549-560.

Guitard, D., 1987. Mécanique du matériau bois et composite. Capadues.

Harper, D., Wolcott, M., 2004. Interaction between coupling agent and lubricants in wood-polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 385-394.

Harrington, J.J., Astley, R.J., Booker, R., 1998. Modelling the elastic properties of softwood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56, 37-41.

Hietala, M., Samuelsson, E., Niinimäki, J., Oksman, K., 2011. The effect of pre-softened wood chips on wood fibre aspect ratio and mechanical properties of wood-polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 2110-2116.

Ho, K.K.C., Beamson, G., Shia, G., Polyakova, N.V., Bismarck, A., 2007. Surface and bulk properties of severely fluorinated carbon fibres. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 1359-1368.

Hsu, D.W.E., Schwald, D.W., Schwald, M.J., Shields, M.J.A., 1988. Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites. *Wood Science and Technology*, 22, 281-289.

Ichazo, M.N., Albano, C., González, J., Perera, R., 2001. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composite Structures*, 54, 207-214.

Jamayol, J., Sreekala, M.S., Sabu, T., 2001. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering & Science*, 41, 1471-1485.

Jang, H.F., 1998. Measurement of fibril angle in wood fibres with polarization confocal microscopy. *Journal of pulp and paper science*, 24, 224-229.

Jannot, Y., 2003. Isothermes de sorption : modèles et détermination.

Jeske, H., Schirp, A., Cornelius, F., 2012. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). *Thermochimica Acta*, 543, 165-171.

Karmarkar, A., Chauhan, S.S., Modak, J.M., Chanda, M., 2007. Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with

isocyanate functional group. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 227-233.

Kausch, H.H., Heymans, N., PLUMMER, C.J., Decroly, P., 2001. Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques. PPUR presses polytechniques.

Kawai, S., 1980. Moisture movement and drying stresses in wood, *Thesis*, Japan.

Kazayawoko, M., Balatinecz, J.J., Matuana, L.M., 1999. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *SpringerLink - Journal of Materials Science*, 34, 6189-6199.

Kelly, A., Tyson, W.R., 1965. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, 329-350.

Kharitonov, A.P., 2008. Direct Fluorination of Polymers. Nova Publishers.

Kharitonov, A. P., et Moskvin, Y. L. (1998). Direct fluorination of polystyrene films. *Journal of Fluorine Chemistry*, 91, 87–93.

Kharitonov, A.P., Taege, R., Ferrier, G., Teplyakov, V.V., Syrtsova, D.A., Koops, G.-H., 2005. Direct fluorination--Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126, 251-263.

Kim, U.-J., Eom, S. H., & Wada, M., 2010. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 778-781.

Klyosov, A.A., 2007. Wood-Plastic Composites. John Wiley & Sons.

Kouchade, C. (2004). Détermination en routine de la diffusivité massique dans le bois par méthode inverse à partir de la mesure électrique en régime transitoire. ENGREF, Nancy.

Kröll, K., 1951. Die Bewegung der Feuchtigkeit in Nadelholz während der Trocknung bei Temperaturen um 1000. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 9, 176-181.

Li, G., Kaneko, K., Ozeki, S., Okino, F., Touhara, H., 1995. Water rejective nature of fluorinated microporous carbon fibers. *Langmuir*, 11, 716-717.

Liu, S., Yu, Y., Cui, Y., Zhang, H., Mo, Z., 1998. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon-11. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 2371-2380.

Long, J.M., Conn, A.B., Batchelor, W.J., Evans, R., 2000. Comparison of methods to measure fibril angle in wood fibres. *Appita Journal*, 53, 206-209.

Lu, J.Z., Wu, Q., Negulescu, I.I., 2005. Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 93-102.

Maity, J., Jacob, C., Das, C.K., Alam, S., Singh, R.P., 2008a. Direct fluorination of Twaron fiber and the mechanical, thermal and crystallization behaviour of short Twaron fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 825-833.

Maity, J., Jacob, C., Das, C.K., Alam, S., Singh, R.P., 2008b. Homocomposites of chopped fluorinated polyethylene fiber with low-density polyethylene matrix. *Materials Science and Engineering: A*, 479, 125-135.

Maity, J., Jacob, C., Das, C.K., Kharitonov, A.P., Singh, R.P., Alam, S., 2007. Fluorinated aramid fiber reinforced polypropylene composites and their characterization. *Polymer Composites*, 28, 462-469.

Manson, J.-A.-E., Carlsson, L., Mercier, J.-P., Bourban, P.-E., 2004. Traité des matériaux : Tome 15, Matériaux composites à matrices organiques: constituants, procédés, propriétés. PPUR.

McMurry, J., Simanek, E., 2007. Chimie organique : Les grands principes, 2e édition. Dunod.

Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Wolcott, M.P., 2009. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 80-85.

Mistri, E., Routh, S., Ray, D., Sahoo, S., Misra, M., 2011. Green composites from maleated castor oil and jute fibres. *Industrial Crops and Products*, 34, 900-906.

Mouchot, N. (2002). Etude expérimentale et modélisation des transports diffusionnels de l'eau dans le domaine hygroscopique des bois de hêtre et d'épicéa. *Thèse*, Nancy 1

Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M., & Zöbl, H., 2003. Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 69, 97-105.

Nachtigall, S.M.B., Cerveira, G.S., Rosa, S.M.L., 2007. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polymer Testing*, 26, 619-628.

Navi, P., Heger, F., 2005. Comportement thermo-hydromécanique du bois: applications technologiques et dans les structures. PPUR presses polytechniques.

Navi, P., Rastogi, P.K., Gresse, V., Tolou, A., 1995. Micromechanics of wood subjected to axial tension. Wood Sci. Technol. 29, 411–429.

NF EN ISO 178. Plastiques - Détermination des propriétés en flexion, 2011.

NF EN ISO 483. Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses pour maintenir l'humidité relative à une valeur constante, 2006.

NF EN ISO 527. Plastiques - Détermination des propriétés en traction, 2012.

NF EN ISO 899-1. Plastiques - Détermination du comportement au fluage - Partie 1 : fluage en traction, 2003.

Nigen, S., 2006. Technologie de l'extrusion. Dunod.

Nygard, P., Tanem, B.S., Karlsen, T., Brachet, P., Leinsvang, B., 2008. Extrusion-based wood fibre-PP composites: Wood powder and pelletized wood fibres - a comparative study. *Composites Science and Technology*, 68, 3418-3424.

O.Castro, D., Ruvolo-Filho, A., Frollini, E., 2011. Hydroxyl-terminated polybutadiene and castor oil: impact modifier and coupling agents in biopolyethylene Curua fibers composites. Presented at the ICCS 16, Porto.

Ogunniyi, D.S., 2006. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97, 1086–1091.

Perrot, Y., 2006. Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène. Thèse. Université de Bretagne Sud.

Persson, K., 2000. Micromechanical modeling of wood and fibre properties, *Thesis*, Lund University, Sweden.

Pham, Q. T., 2006. Effets de la désaturation et de la resaturation sur l'argilite dans les ouvrages souterrains, *Thèse*, Ecole Polytechnique, France.

Pickering, K.L., Abdalla, A., Ji, C., McDonald, A.G., Franich, R.A., 2003. The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34, 915-926.

Pleasants, S., Batchelor, W.J., Parker, I.H., 1998. Measuring the fibril angle of bleached fibres using micro-Raman spectroscopy. *Appita Journal*, 51, 373-376.

Podgorski, L., Chevet, B., Onic, L., Merlin, A., 2000. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 20, 103-111.

Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.M.C., Santana, R.M.C., 2012. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 109, 148-153.

Popescu, M.-C., Froidevaux, J., Navi, P., Popescu, C.-M., 2013. Structural modifications of Tilia cordata wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 1033, 176-186.

Price, C.D., 1997. Rapra Collection of Dsc Thermograms of Semi-Crystalline Thermoplastic Materials. iSmithers Rapra Publishing.

Rabasso, N. (2006). Chimie organique: 1. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques. De Boeck Supérieur.

Reyne, M., 1998. Technologie des plastiques, 3e édition. Hermes Sciences Publication.

Ricou, P., Pinel, E., Juhasz, N., 2005. Temperature experiments for improved accuracy in the calculation of polyamide-11 crystallinity by X-ray diffraction. Advances in X-ray Analysis 48, 170–175.

Rosen, H. N. (1976). Exponential dependency of moisture diffusion coefficient. *Wood science*, 8, 174-179.

Rousset, P., 2004. Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la micro-particule au bois massif, *Thèse*, Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, France.

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

Sahlberg, U., Salmén, L., Oscarsson, A., 1997. The fibrillar orientation in the S2-layer of wood fibres as determined by X-ray diffraction analysis. *Wood Science and Technology*, 31, 77-86.

Salmén, L., 2004. Micromechanical understanding of the cell-wall structure. *Comptes Rendus Biologies*, 327, 873-880.

Salmén, L., and Burgert, I., 2009. Cell wall features with regard to mechanical performance. A review. Holzforschung, 63, 121-129.

Sapieha, S., Verreault, M., Klemberg-Sapieha, J.E., Sacher, E., Wertheimer, M.R., 1990. X-Ray photoelectron study of the plasma fluorination of lignocellulose. *Applied Surface Science*, 44, 165-169.

Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H., Hinterstoisser, B., 2004. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36, 23-40.

Shebani, A. N., van Reenen, A. J., et Meincken, M. (2008). The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochimica Acta*, 471, 43-50.

Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., 1998. Identification spectrométrique des composés organiques. De Boeck Supérieur.

Simpson, W. T., & Liu, J. Y. (1991). Dependence of the water vapor diffusion coefficient of aspen (Populus spec.) on moisture content. *Wood Science and Technology*, 26, 9-21.

Singh, S., Mohanty, A.K., 2007. Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation. *Composites Science and Technology*, 67, 1753-1763.

Sjöström, E., 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Gulf Professional Publishing.

Skaar, C., 1988. Wood-water relations. Springer-Verlag.

Socrates, G., 1994. Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Books on Demand.

Stamm, A.J., 1928, Density of Wood Substance, Adsorption by Wood, and Permeability of Wood, Journal of Physical Chemistry, 33, 398-414

Stamm, A.J., 1960, Combined bound-water and water-vapour diffusion into Sitka *Spruce. Forest Products Journal*, 10, 644-8.

Stamm, A.J., 1964. Wood and Cellulose Science. Ronald Press.

Tashiro, K., Kobayashi, M., 1991. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. *Polymer*, 32, 1516-1526.

Tressaud, A., Durand, E., Labrugère, C., Kharitonov, A.P., Kharitonova, L.N., 2007. Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 378-391.

Trouy-Triboulot, M.C., Triboulot, P., 2001. Matériau bois - Structure et caractéristiques. Techniques de l'ingénieur.

Tserki, V., Zafeiropoulos,, N.E., Simon,, F., Panayiotou, C., 2005. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 1110-1118.

Wertz, J.L., Bédué, O., Mercier, J.P., 2010. Cellulose Science and Technology. EPFL Press.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788.