
Effet de la modification chimique des fibres végétales sur les propriétés des biocomposites biosourcés

**Carine Mangeon¹, Xavier Samain¹, Erica Gea Rodi^{1,2},
Etienne Dessauw¹, Vittorio Sansalone², Thibault Lemaire²,
Estelle Renard¹, Valérie Langlois¹**

1. Université Paris Est, institut de chimie et des matériaux Paris Est, UMR 7182,
2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais, France
langlois@icmpe.cnrs.fr

2. Laboratoire de modélisation et simulation multi-échelle, UMR 8208, CNRS,
61, avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil, France
lemaire@u-pec.fr

RÉSUMÉ. Nous avons développé deux techniques de modifications chimiques des fibres végétales : une méthode utilisant les réactions d'estérification entre les fonctions hydroxyles de la cellulose et les fonctions chlorures d'acide des oligoesters, ou directement les fonctions ester des polyesters. Ce procédé a été optimisé à des réactions sans solvant et sans catalyseur. La deuxième technique consiste à modifier directement les fibres végétales entières sans extraire la cellulose. Il s'agit de faire réagir les groupements réactifs de la lignine avec un dérivé multifonctionnel polysiloxane permettant de coupler de façon covalente la matrice et le renfort lignocellulosique. Cette chimie radicalaire simple peut se faire directement en extrudeuse. L'étude des propriétés mécaniques a montré une amélioration des propriétés mécaniques des biocomposites due à la compatibilisation entre les fibres et la matrice.

ABSTRACT. We have developed two techniques for chemical modification of plant fibers: a method using the esterification reactions between the hydroxyl functions of cellulose and the acid chloride functions of oligoesters, or transesterification reaction. This process has been optimized to provide solvent-free and catalyst-free reactions. The second technique consists in directly modifying the whole vegetable fibers. It is a question of reacting the reactive groups of the lignin with a multifunctional polysiloxane derivative making it possible to covalently couple the matrix and the lignocellulosic reinforcement. This simple radical chemistry can be carried out directly as an extruder. The study of the mechanical properties showed an improvement in the mechanical properties of the biocomposites.

MOTS CLÉS : biocomposites, matériaux biosourcés, fibres végétales, modifications chimiques.

KEYWORDS: biocomposites, biosourced materials, plant fibers, chemical modifications.

DOI: 10.3166/rcma.2017.00001 © 2017 Lavoisier

Extended abstract

A composite is defined as the mixture of two or more phases, which leads to properties superior to those of the constituents taken individually. A biocomposite is frequently composed of a continuous matrix in which is dispersed a rigid reinforcement phase, often in the form of plant fibers. The role of the matrix is to transfer the external stresses to the fibers and to protect the reinforcement. The properties of composites depend initially on their constituents, their chemical natures and their structures. But the interface between the fibers and the matrix also plays a very important role on the mechanical properties. The interface must allow the transfer of stress from the matrix to the fibers through a shear stress in order to lead to an effective reinforcement. The hydrophilic nature of the naturally occurring fibers is often a cause of incompatibility with the hydrophobic nature of the polymers. A number of studies have already been carried out on this subject, but a great research effort is still needed to improve the surface characteristics of biocomposites. In our work, we have chosen to study the development of biocomposites based on aliphatic polyesters such as poly (lactic acid) PLA, polycaprolactone (PCL) and poly(3-hydroxyalkanoate)s, PHAs. Our objective has been to improve the compatibility between these two partners by modifying the surface of the fibers, which are hydrophilic in nature.

We have developed two methods to improve the compatibility of cellulosic fibers and hydrophobic polyester matrices. The first method consists in using the esterification and direct transesterification reactions between the hydroxyl functions of the cellulose and the acid chloride or ester functions of the polyesters. A very small amount of polyester on the surface of the cellulose mats suffices to make them hydrophobic and to ensure a good interface between the two phases, matrix and reinforcement. This chemical modification was demonstrated by XPS. Another strategy is to treat the plant fibers directly without removing the cellulose. For this purpose, the Miscanthus fibers were reacted using the double bonds of lignin. By thiol-ene reaction of these reactive functions with a polysiloxane functionalized with thiol groups, under photochemical activation, we have developed a rapid method of functionalization of plant fibers. Biocomposites were carried out by extrusion and the results obtained show that this technique makes it possible to improve the mechanical properties of biocomposites.

1. Introduction

Un composite est défini comme le mélange de deux ou plusieurs phases qui conduit à des propriétés supérieures à celles des constituants pris individuellement (Matthews et Rawlings, 1994). Un composite est fréquemment composé d'une matrice continue dans laquelle est dispersée une phase de renfort rigide. Le rôle de la matrice est de transférer les contraintes extérieures vers les fibres et de protéger le renfort. Les propriétés des composites dépendent tout d'abord de leurs constituants, de leurs natures chimiques et de leurs structures mais également de l'interface entre les fibres. L'interface doit permettre le transfert de contrainte de la matrice vers les fibres à travers une contrainte de cisaillement afin de conduire à un renfort efficace (Dutschk *et al.*, 1998). Quand le

renfort est constitué par des fibres de verre, la difficulté pour séparer les fibres de la matrice pose de sérieux problèmes de recyclage et de valorisation des composites (Fowler *et al.*, 2006). Ces contraintes ont provoqué un intérêt croissant pour les matériaux composites d'origine renouvelable. Ces matériaux sont, en eux-mêmes, intéressants du point de vue du cycle du carbone. Les biocomposites sont des matériaux qui contiennent au moins une phase issue de la biomasse, ou alors sont totalement issus de la biomasse. Les polymères renouvelables potentiellement utilisables comme matrice thermoplastique incluent le poly(acide lactique) (PLA), les poly(3-hydroxyalcanoate)s (PHA), l'amidon plastifié, quelques dérivés cellulosiques et certaines protéines. Le renfort peut être assuré par des fibres végétales comme les fibres de cellulose. La problématique de l'interface se pose également avec les biocomposites. La nature hydrophile des fibres d'origine naturelle est souvent une cause d'incompatibilité avec la nature hydrophobe des polymères. Un certain nombre d'études ont déjà été menées sur ce sujet, mais un grand effort de recherche est encore nécessaire pour améliorer les caractéristiques de surface des biocomposites.

Au cours de nos travaux, nous avons choisi d'étudier l'élaboration de biocomposites à base de polyesters aliphatiques tels que le PLA, la polycaprolactone (PCL) et les PHA (figure 1). Notre objectif a consisté à améliorer la compatibilité entre ces deux partenaires en modifiant la surface des fibres qui sont de nature hydrophile. Dans un premier temps, nous avons masqué quelques fonctions hydroxyle de la cellulose en greffant directement des oligoesters de même nature que la matrice elle-même afin de ne pas rajouter d'autres partenaires dans le milieu.

Pour cela, nous avons préparé des oligoesters par des traitements adaptés (Timbart, 2005). Les oligoesters ont ensuite été fonctionnalisés en chlorure d'acide pour réagir plus aisément avec les hydroxyles de la cellulose par des réactions classiques d'estérification. Puis, nous avons développé une méthode simple permettant de faire réagir directement les biopolyesters et la cellulose sans avoir besoin de préparer des oligomères. Cette réaction réalisée à haute température procède par des réactions de transestérification. Les biocomposites ont ensuite été préparés par thermocompression.

Dans un second temps, nous avons développé une autre technique de greffage des polyesters sur des fibres de *Miscanthus* en utilisant non plus les fonctions hydroxyles de la cellulose mais les groupements insaturés de la lignine. Ces doubles liaisons réactives ont réagi sous activation photochimique par réaction thiol-ène avec les fonctions thiols du poly(mercaptopropyl)méthylsiloxane (PMMS) pour obtenir un greffage de surface des fibres de *Miscanthus*. Par extrusion, nous avons ensuite élaboré des biocomposites avec une matrice PCL. Les deux méthodes présentées ici font appel à deux types de chimies différentes. Les propriétés mécaniques des biocomposites ont été testées par des tests de traction afin d'évaluer l'influence de la modification chimique des fibres.

2. Matériel et méthodes

La cellulose utilisée ici est un mélange de fibres de bois contenant 71 % de résineux et 29 % (m/m) de feuillu. Il est réalisé sur une machine à papier en continu. Son

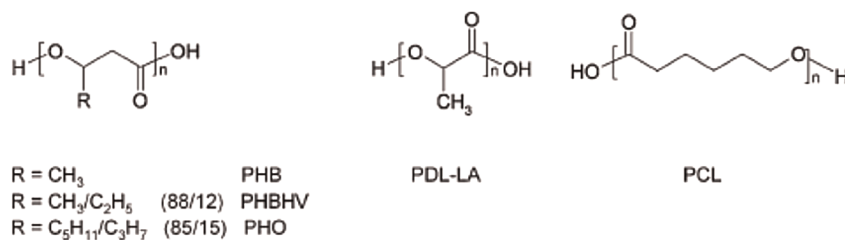


Figure 1. Polyesters utilisés

grammage est de 90 g.m⁻² et son épaisseur de 0,32 mm. La PCL (Capa 6400, Solvay) a une masse molaire de 37 000 g.mol⁻¹. Le PMMS, le peroxyde de benzoyle et le DMPA proviennent respectivement de abcr GmbH Co, Acros organics et BASF. Le PLA provient de Cargill et les PHB, PHBHV et PHO de Biomer, Goodfellow et EMPA respectivement. Le *Miscanthus x giganteus* a été donné par la société Miscanplus (France).

2.1. Greffage de polyesters sur la cellulose

Les oligomères ont été préparés suivant une méthode précédemment décrite (Timbart *et al.*, 2004, 2005, 2007). 3,0 g d'oligomères de PHB M_n = 10 000 (3,10⁻⁴ mol) sont dissous dans 10 mL de CHCl₃ anhydre (séché 12 h sur CaCl₂), en chauffant à 60 °C sous bullage d'argon jusqu'à dissolution. 30 mL de chlorobenzène puis 40 μL de SOCl₂ (6,10⁻⁴ mol, soit 2 équivalents) sont ajoutés puis le mélange est porté à 60 °C pendant 2 h sous bullage d'argon en coupant l'eau du réfrigérant pour permettre l'évaporation du CHCl₃. La formation de la fonction chlorure d'acide est contrôlée par FTIR. 5 mL de cette solution sont introduits dans un pilulier 30 mL. Un papier 1,5 × 2 cm pré-séché une nuit à 105 °C est ensuite introduit dans le pilulier. Une ou trois équivalents de pyridine anhydre sont ajoutés au mélange, puis le pilulier est fermé par un bouchon en bakélite et mis à l'étuve à 60 °C pour la réaction dans le chloroforme ou à 100 °C dans le cas du chlorobenzène. Après réaction, le papier est trempé quelques secondes dans 50 mL de CH₂Cl₂ puis le chlorure de PHB n'ayant pas réagi est extrait du papier par 2 × 30 mL de CH₂Cl₂ à 60 °C sous pression pendant 30 min.

2.2. Greffage du PMMS sur les fibres de Miscanthus

La méthode consiste à imprégner les fibres dans une solution de PMMS (200 à 40 g/L dans le chloroforme) durant 1 h. Les fibres sont récupérées par simple filtration sur un frotté de porosité 3. La seconde méthode consiste à imprégner les fibres brutes dans une solution de PMMS (40 g/L) contenant 0,76 g de DMPA. Les fibres sont récupérées par filtration, puis irradiées durant 5 minutes à T° ambiante à l'aide d'une unité d'irradiation Hamamatsu Lightning LC8 (L8251). Cette unité d'irradiation est équipée d'une lampe mercure-xénon (200 W) couplée à un guide d'onde flexible. Ce guide d'onde est placé à 11 cm de l'échantillon, ce qui correspond à une intensité lumineuse de 180 mW.cm⁻².

Après irradiation, les fibres traitées sont extraites trois fois dans du dichlorométhane sous pression à 50 °C afin d'extraire le PMMS non greffé.

2.3. Techniques expérimentales

Les spectres FTIR ont été réalisés avec un spectromètre Bruker Tensor 27 DTGS en mode réflexion totale atténuée (ATR). Ils ont été enregistrés entre 4 000 et 450 cm^{-1} en considérant une moyenne de 32 balayages consécutifs avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres de RMN ^1H ont été réalisés avec un spectromètre Bruker possédant un champ magnétique d'une fréquence de 400 MHz. Les échantillons sont préparés dans des tubes de verre de 4 mm de diamètre. Le solvant utilisé est le chloroforme deutérié (CDCl_3). Les propriétés mécaniques sont testées sur une machine Instron 5965 équipée d'une cellule de 2kN avec une vitesse de traction de 50 mm/min. Les spectres XPS sont réalisés avec un spectromètre thermo Fischer K-alpha (source monochromatique Al $\text{K}\alpha$).

3. Résultats et discussion

3.1. Biocomposites polyesters/fibres de cellulose

3.1.1. Estérification en phase solide

Différents oligoesters de PHB, PHBHV, PHO, P(DL-LA) et de PCL possédant une fonction acide carboxylique terminale ont été préparés (Samain *et al.*, 2011) et convertis en chlorure d'oligoester par réaction avec le chlorure de thionyle. Ces oligoesters ont ensuite été greffés sur des mats de cellulose par estérification sans solvant ni catalyseur, c'est-à-dire en phase solide (tableau 1). Nous avons utilisé la chimie décrite par Ustariz-Peyret *et al.* (1999) pour introduire une fonction chlorure d'acide sur l'extrémité acide carboxylique des oligomères de PHAs.

Les oligoesters fonctionnalisés ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C (figure 2). Les deux protons du CH_2 (notés 6') en alpha du chlorure d'acide ne sont pas équivalents et présentent des signaux caractéristiques à 3,1-3,2 ppm. La comparaison de l'intégration de ces signaux avec ceux correspondant à la résonance des protons H_{10} de la liaison $\text{C}=\text{C}$ terminale montre que la réaction est quantitative après une heure. Sur le spectre RMN ^{13}C , les signaux à 123 ppm, notés ($\text{C}=\text{CH}_{10}$) et à 145 ppm notés ($\text{C}=\text{CH}_{11}$) sont attribués aux fins de chaînes insaturées. Le signal du groupe $\text{CH}_2\text{-COCl}$, noté (6'), est présent à 52 ppm et atteste bien de la réaction. Différents pics sont observés entre 169,7 et 174 ppm. Le signal du groupe ester du squelette du PHB est présent à 169,7 ppm. Le pic à 174 ppm est attribué aux fonctions acide carboxylique terminales du PHB n'est plus présent mais par contre un pic centré à 170,5 ppm, noté 7', montre la formation du chlorure d'acide.

Les réactions en phase solide présentent des avantages par rapport aux réactions en solution. En effet, l'absence de solvation permet un accès plus direct aux fonctions chimiques. De plus, en solution les polymères gonflent et occupent un volume

Tableau 1. Caractérisation des oligoesters utilisés

| Polymères | Mn (g.mol ⁻¹) | T _g (°C) | T _f (°C) |
|-----------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| PHB | 144 000 | 8 | 176 |
| | 17 100 | 6 | 172 |
| | 1 100 | -6 | 149 |
| PHBHV | 87 000 | 8 | 158 |
| | 11 000 | -4 | 147 |
| PHO | 67 000 | -40 | 55 |
| | 21 900 | -40 | 51 |
| PCL | 6 000 | -60 | +63 |
| PDL-LA | 1 000 | 16 | - |

hydrodynamique bien supérieur à leur volume à l'état solide, ce qui augmente l'encombrement. Une réaction sans solvant peut être également plus simple à réaliser et a plus de chance de susciter un intérêt de la part du monde industriel. La mise en contact de la cellulose avec le chlorure de PHB est réalisée par dépôt d'une solution de chlorure de PHB dans le dichlorométhane. Le solvant est ensuite évaporé et le mélange est soumis à un traitement thermique. Cette méthode a été utilisée sur plusieurs polyesters, les PHA, le PLA et la PCL avec notamment différentes longueurs de chaînes pour les PHA (1 100 à 22 000 g.mol⁻¹). Bien que la masse de la cellulose greffée soit du même ordre de grandeur que les échantillons de cellulose non greffée, les caractéristiques de surface sont totalement différentes.

La faible quantité d'oligoesters greffée est suffisante pour modifier la surface et la rendre hydrophobe. Le succès du greffage a été confirmé par une combinaison d'analyses complémentaires. Afin d'optimiser cette réaction, nous avons fait varier des paramètres telles que la concentration de la solution de dépôt, la température et la durée de réaction. Les oligoesters possédant une fonction chlorure d'acide sont solubilisés dans du chloroforme anhydre, puis un volume précis de cette solution est déposé avec une seringue sur des papiers préalablement séchés à l'étuve à 105 °C. Les papiers sont ensuite mis à l'étuve et différentes conditions de durée (1 à 12 heures) et de température (25 à 105 °C) ont été étudiées. L'influence de la concentration (2 à 100 g.L⁻¹) et du nombre de dépôts (1 à 3) ont également été étudiés.

Pour étudier l'importance de la présence de la fonction chlorure d'acide sur la réaction de greffage entre l'oligoester de PHAs et les fonctions hydroxyle de la cellulose, nous avons fait réagir un oligoester de PHB, noté PHB-COOH (M_n = 6 600)

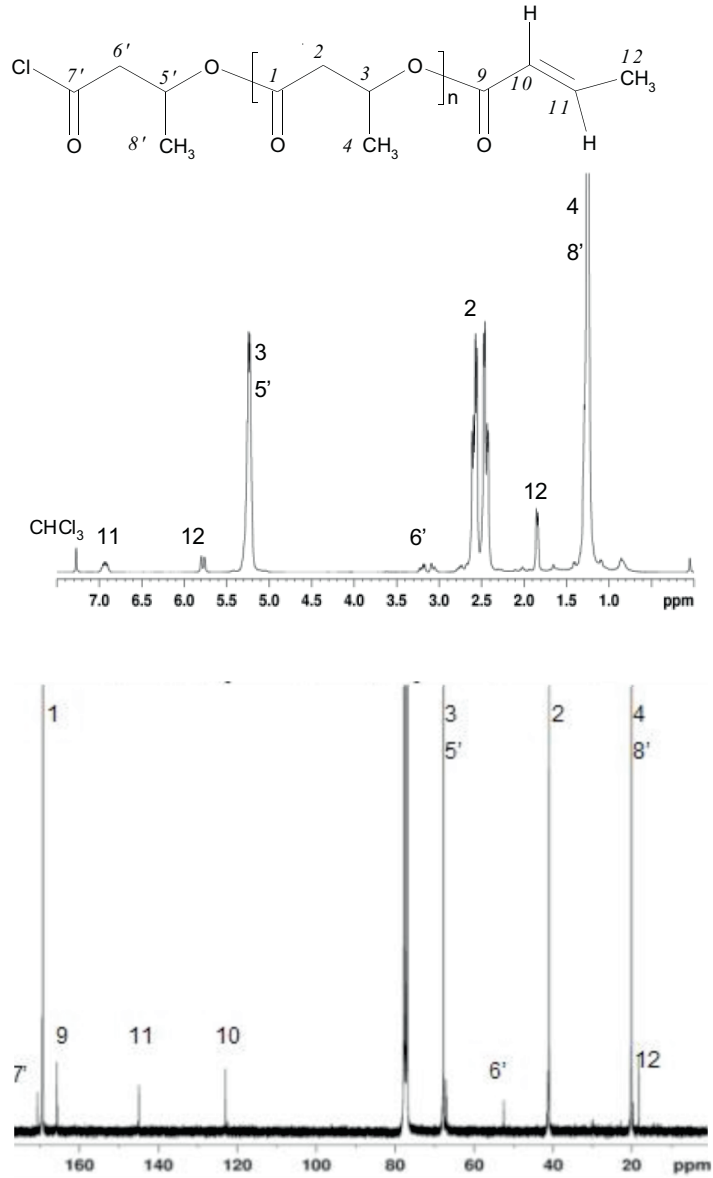


Figure 2. Spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C (CDCl_3) des oligoesters PHB-COCl ($M_n = 1\ 100$)

avec la cellulose à 105 °C. Après 3 extractions avec du CH_2Cl_2 , l'oligoester est totalement éliminé de la surface de la cellulose. Aucune réaction de greffage n'est donc possible dans ces conditions. Par contre, lorsque les oligoesters possèdent une extrémité chlorure d'acide, les extractions ne permettent pas d'éliminer les oligoesters greffés par

Tableau 2. Conditions expérimentales pour le greffage de PHB-COCL 6 600 sur la cellulose

| Concentration (g.L ⁻¹) | T (°C) | t (heures) | Nombre de dépôts | A ₁₇₄₀ /A ₁₆₄₅ | Angle de contact (°) |
|------------------------------------|--------|------------|------------------|--------------------------------------|----------------------|
| 2 | 105 | 12 | 1 | 0,13 | 0 |
| 5 | 105 | 12 | 1 | 0,16 | 121 |
| 10 | 25 | 12 | 1 | 0,07 | 0 |
| | 45 | 1 | 1 | 0,13 | 0 |
| | 65 | 1 | 1 | 0,21 | 130 |
| | 105 | 1 | 1 | 0,21 | 132 |
| 50 | 105 | 12 | 1 | 0,22 | 132 |
| | 105 | 12 | 3 | 0,25 | 131 |
| 100 | 105 | 12 | 1 | 0,15 | 134 |

estérification. Bien que la masse de la cellulose greffée soit du même ordre de grandeur que les échantillons de cellulose non greffée, les caractéristiques de surface sont totalement différentes. La faible quantité d'oligoesters greffée est suffisante pour modifier la surface et la rendre hydrophobe.

Sur le film de cellulose initial, le rapport A déterminé par FTIR est de l'ordre de 0,07 (tableau 2, figure 3). Même à une très faible concentration de la solution de dépôt d'oligoesters (2 g.L⁻¹), le rapport A est légèrement supérieur à cette valeur, mais la surface est toujours hydrophile. Nous pouvons donc en conclure que la quantité d'oligoesters greffés doit être suffisante pour rendre la surface hydrophobe et cette valeur correspond à un rapport A supérieur à 0,13. Le greffage doit donc être réalisé à des températures supérieures à 65 °C.

La figure 4 représente une goutte d'eau déposée à la surface des films :

- de PHB préparé par évaporation de solvant ;
- d'un film de cellulose greffée ;
- de cellulose microcristalline greffée.

Pour analyser la poudre de cellulose greffée, des films ont été préparés en chauffant la poudre à 100 °C à une pression de 150 bars pendant 1 minute.

L'angle de contact de l'eau sur une surface de PHB est de l'ordre de 78°, ce qui est en accord avec la littérature (Mas *et al.*, 1997) alors que cet angle atteint une valeur de 130°

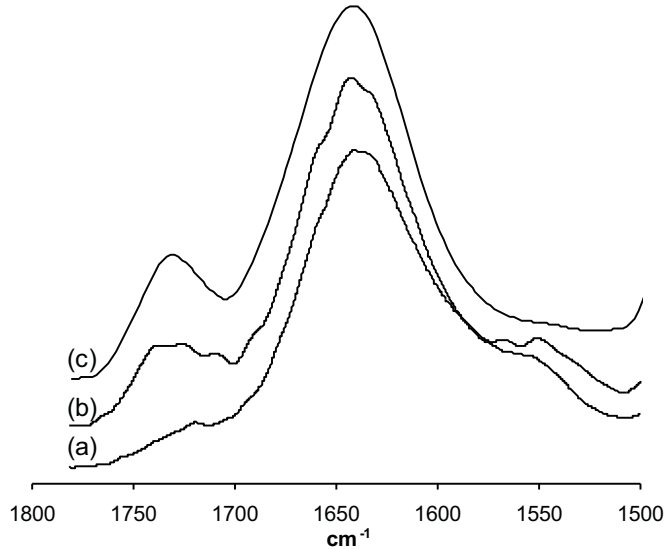


Figure 3. Spectre FT-IR de la cellulose (a), de la cellulose-graftée-PHB 6 600 (b), de la cellulose microcristalline-graftée-PHB 6 600 (c)

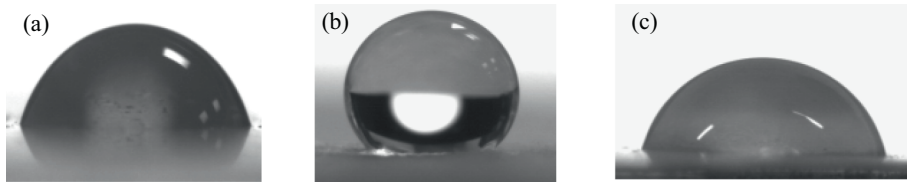


Figure 4. Goutte d'eau déposée sur la surface d'un film de PHB (a), de cellulose-graftée-PHB (b), cellulose microcristalline-graftée-PHB (c)

sur une surface de cellulose greffée (tableau 3). Cette différence peut s'expliquer par la rugosité des films de cellulose greffée. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons testé différents films de cellulose de rugosités différentes. Les résultats du tableau 3 montrent que l'angle de contact diminue (132 à 125°) avec la rugosité ($10,8$ à $3,7 \mu\text{m}$) mais cette valeur reste supérieure à la valeur de l'angle de contact sur un film de PHB. Les différentes études menées ont permis de montrer que les conditions optimales du greffage étaient les suivantes : avec une concentration d'oligomères de 10 g.L^{-1} le greffage est effectif après une heure de traitement à 65°C .

Pour augmenter la quantité de polyester greffé, nous avons immergé directement le film de cellulose dans une solution à 10 g.L^{-1} pendant un temps compris entre 1, 3, 6 et 12 heures puis le papier a été placé dans une étuve à 105°C pendant 12 heures. Dans ce cas, le papier devient hydrophobe et le rapport de bande A est de 0,14. Ce procédé ne

Tableau 3. Mesures d'angles de contact de films de cellulose greffée ayant différentes rugosités

| | Épaisseur (μm) | Densité | Rugosité (μm) | Angle de contact (°) |
|------------------------|----------------|---------|---------------|----------------------|
| PHB greffé – cellulose | 323 | 0,28 | 10,8 | 131 |
| PHB greffé – cellulose | 123 | 0,74 | 4,7 | 128 |
| PHB greffé – cellulose | 109 | 0,83 | 3,7 | 125 |

Tableau 4. Greffage de PHB 6 600 sur la cellulose microcristalline

| | T (°C) | t (heures) | A ₁₇₄₀ /A ₁₆₄₅ | Angle de contact (°) |
|-----------------------|--------|------------|--------------------------------------|----------------------|
| Cellulose-greffée-PHB | 65 | 1 | 0,25 | 79 |
| | 85 | 1 | 0,29 | 80 |
| | 105 | 1 | 0,34 | 81 |
| | 105 | 12 | 0,32 | 79 |

permet donc pas d'augmenter la quantité de PHB greffée par rapport au simple dépôt par une seringue.

Par contre, la quantité de PHB greffé sur la poudre de cellulose est bien plus importante ($A = 0,34$), et la valeur de l'angle de contact est bien plus proche de celle du PHB. Ceci montre bien l'importance de la porosité du substrat qui tend à surestimer la valeur de l'angle de contact (tableau 4). Ici le substrat est beaucoup plus homogène et moins rugueux et, par conséquent, nous retrouvons bien une valeur de l'angle de contact de 80°.

L'analyse XPS a révélé la présence du polyester à la surface de la cellulose (figure 5). La déconvolution du spectre de carbone C1S de la cellulose donne 3 pics distincts. Le spectre XPS d'un film de PHB présente un rapport 1:1:1 de C=O:C-O:C-(C=O) comme attendu d'après la structure et ceci est en accord avec les études précédentes (Vaca-Garcia *et al.*, 2000 ; Lao, 2009). Le pic C1s résulte de 3 composants avec 3 niveaux d'énergie : le premier à 285 eV correspond aux liaisons C-C ou C-H ; le second à 286,8 eV est attribué à la liaison C-O ; le troisième à 288 eV correspond à la liaison C=O. Après greffage, le spectre de la cellulose montre quelques modifications, et comporte alors 4 composants. Un nouveau pic à 289 eV correspondant à la liaison O-C=O du PHB est détecté et atteste de la présence du PHB à la surface de la cellulose.

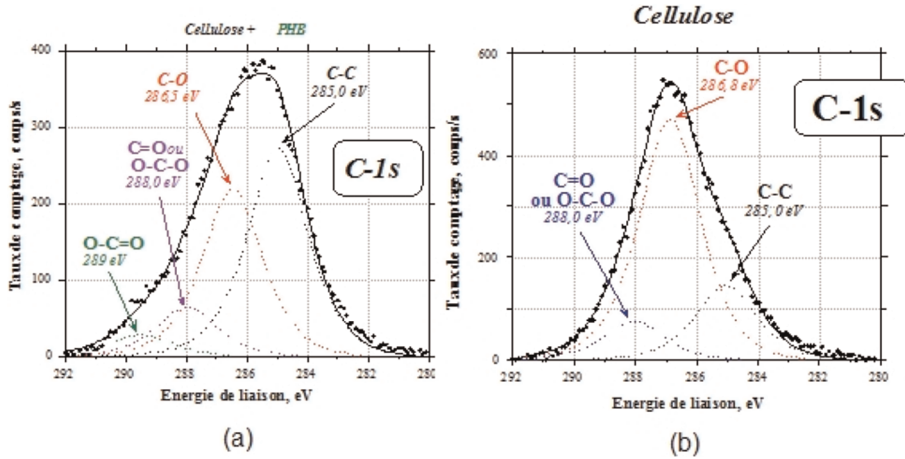


Figure 5. Spectres XPS de la cellulose non greffée (a), et cellulose greffée par le PHB-COCL 6 600 (b)

3.1.2. Transestérification directe

Nous avons étudié ici la transestérification par alcoolyse de polyesters aliphatiques par les hydroxyles de la cellulose sans utiliser de catalyseur (Langlois *et al.*, 2011). La réaction est effectuée en immergeant un papier Ahlstrom pendant 15 minutes dans une solution à 50 g.L^{-1} de polyester dans le dichlorométhane. Le papier est ensuite sorti et le solvant est évaporé en laissant l'échantillon à température ambiante sous la hotte pendant 1 heure. La réaction s'effectue en masse sans catalyseur à des températures de 170 et 190 °C, pendant des durées allant de 15 à 60 minutes. Les polyesters étudiés sont le PHB, le PHO et le PLA. Après réaction, les polyesters non greffés sont éliminés par trois extractions successives au CH_2Cl_2 . Le rapport A défini par FTIR (figure 6) atteste bien de la présence des polyesters à la surface de la cellulose greffée par le PHO et le PLA. En effet, le rapport A est supérieur à 0,15 et il augmente linéairement avec le temps réactionnel. Cette augmentation s'accroît avec la température. Par contre, pour le PHB, le rapport de bande est toujours inférieur à ceux obtenus pour le PHO et le PLA.

3.1.3. Élaboration des biocomposites et propriétés mécaniques

Les composites sont préparés par thermocompression en introduisant un mat de cellulose, entre deux films de polyester puis en pressant au-delà de la température de fusion du polyester (figure 7). Ce procédé permet de diminuer au maximum le temps d'exposition aux températures élevées et également d'avoir une bonne dispersion des fibres (car elle est assurée lors de la fabrication du mat). Le mouillage est également contrôlé par la pression exercée. La compatibilisation est assurée par l'utilisation de cellulose greffée.

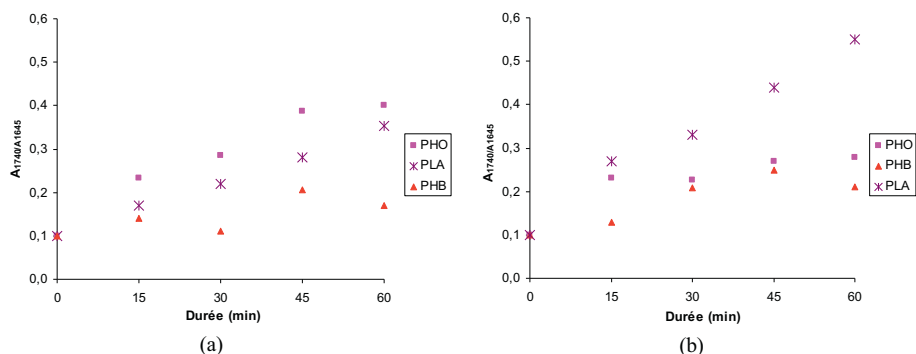


Figure 6. Rapports d'absorbance de la cellulose après transestérification par le PHO le PLA et le PHB à 170°C (a) et à 190°C (b)

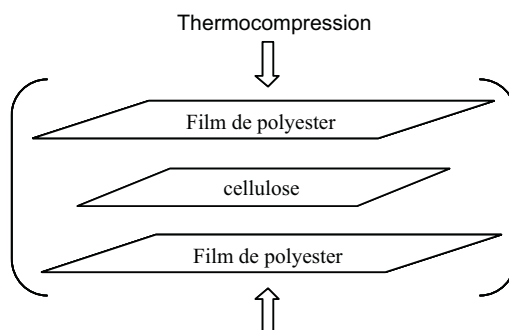


Figure 7. Schéma d'élaboration des biocomposites par thermocompression

Les conditions de mise en œuvre ont été ajustées afin d'élaborer des composites contenant environ 30 % en masse de cellulose. Nous avons analysé les comportements des composites en traction, où le comportement du matériau est davantage dépendant de l'interface. Différents greffages ont été réalisés. Des composites PHB/cellulose ont été élaborés avec des fibres de cellulose dont la surface a été greffée par des groupements valérate ou des chaînes de PHB 1 500 et 17 000. Des fibres de cellulose greffées par des chaînes de PHBHV 10 000 et 26 000 ont été incorporées dans des matrices PHBHV. Pour le PHO et le PLA, la surface des fibres de cellulose a été modifiée par transestérification des chaînes de polyesters, ce qui permet de greffer des chaînes de grandes longueurs en une seule étape (38 000 et 92 000 respectivement).

L'analyse des propriétés mécaniques (figures 8–10) montre que l'ajout de cellulose a entraîné une augmentation importante du module et de la résistance à la traction pour tous les polyesters. L'augmentation est la plus forte pour le PHO, puis viennent le PHB,

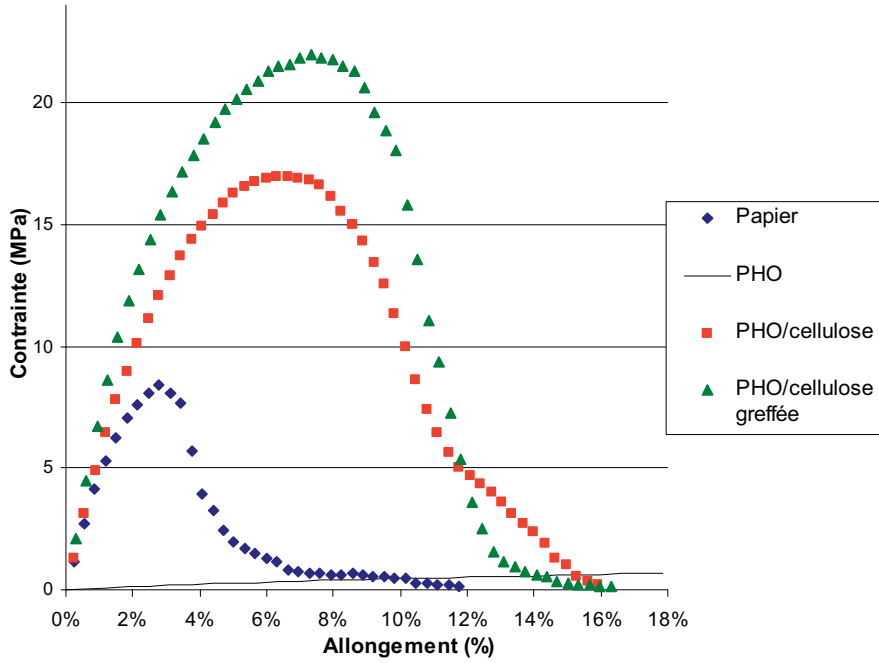


Figure 8. Courbes de traction des composites PHO/cellulose

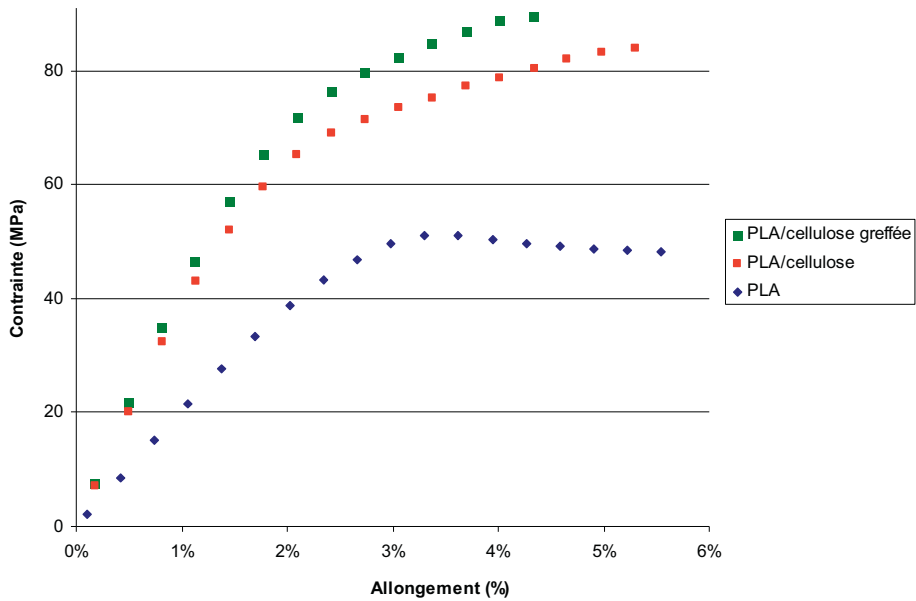


Figure 9. Courbes de traction des composites PLA/cellulose

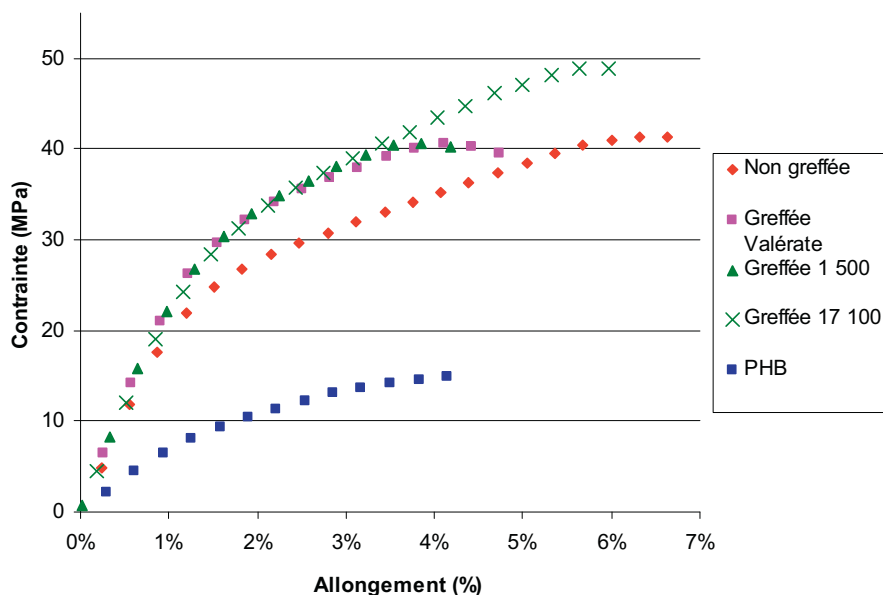


Figure 10. Courbes de traction des composites PHB/cellulose

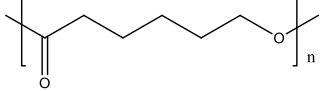
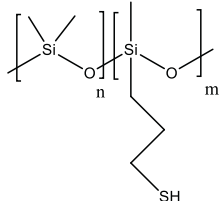
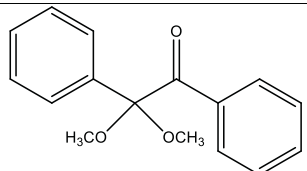
le PHBHV et le PLA. L'influence du greffage de polyester est faible sur le module de traction. Ce phénomène est attribué au bon mouillage des fibres par la matrice même en l'absence de greffage. Le greffage a une plus forte influence sur la zone d'élasticité linéaire et la résistance à la traction. Cet effet augmente avec la longueur de chaînes des polyesters greffés. Dans le cas du PLA, l'augmentation de la résistance à la traction grâce au greffage est modeste, alors qu'elle est spectaculaire pour les biocomposites PHO/cellulose-greffée PHO. Ces résultats montrent que l'amélioration de l'adhésion à l'interface est fonction de la longueur de chaîne greffée. De plus, nous observons que l'influence de l'adhésion varie avec la différence de rigidité : plus le polymère est souple, plus l'adhésion est importante.

3.2. Biocomposites polyesters/fibres de *Miscanthus*

3.2.1. Greffage par thiol-ène

L'approche novatrice consiste à fonctionnaliser non pas des fibres celluloses traitées, mais directement des fibres végétales, évitant ainsi une étape de fabrication de pâte de cellulose, extrêmement consommatrice de solvant et d'énergie. Parmi toutes les fibres végétales, nous avons retenu les fibres brutes de *Miscanthus*. Le *Miscanthus* est une variété pérenne de la famille des graminées (Fischer *et al.*, 2005 ; Collura *et al.*, 2006). Il produit une canne ressemblant au bambou et peut atteindre jusqu'à 4 m de hauteur. Il présente l'un des rendements de biomasse par hectare les plus élevés sous nos latitudes tempérées, et cela pendant au moins 15 ans. Le *Miscanthus Sinensis Giganteus*, utilisé

Tableau 5. Produits utilisés pour l'élaboration des biocomposites PCL/Miscanthus

| Produit | Structure |
|--|--|
| Polycaprolactone PCL |  |
| Poly(mercaptopropyle) méthyle siloxane PMMS (m : 0.14) |  |
| 2,2-Diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one (DMPA) |  |

pour la production de fibres et d'énergie, est un hybride naturel stérile. Il se développe à partir de rhizomes et ne présente pas de risque de propagation incontrôlée. Il capte plus de CO₂ dans ses rhizomes, qu'il n'en restitue lors de sa combustion. C'est donc un puits à carbone très intéressant à valoriser sur le marché du crédit carbone. Le Miscanthus peut également croître sur des terrains industriels ou agricoles pollués et peut aussi servir de protection naturelle pour les captages d'eau potable.

Les modifications chimiques des fibres végétales sont pour la plupart fondées sur la réactivité des fonctions hydroxyles de la partie cellulosiques.

Nous avons choisi de faire réagir les doubles liaisons présentes sur la lignine qui est un constituant essentiel des fibres végétales. La lignine contient des insaturations présentes dans les unités stilbène, cinnamyle et cinnamaldéhyde (Adler, 1977 ; Nimz, 1974 ; Piló-Veloso, 1993 ; Aoyama *et al.*, 1979 ; Santana et Bieber, 2013). La réaction consiste à faire réagir ces doubles liaisons avec un polysiloxane, PMMS, comportant plusieurs fonctions thiols (tableau 5) par un procédé de chimie click sous activation photochimique en présence d'un photoamorceur (DMPA) (Mangeon *et al.*, 2015). Le PMMS a été greffé en présence de DMPA sur les fibres de Miscanthus. Les spectres FTIR sont représentés sur la figure 11.

Le PMMS présente des pics à 760, 1 000-1 100, 1 258 et 2 540 cm⁻¹ correspondant respectivement aux groupements Si-CH₃, Si-O-Si, Si-CH₃ et SH. La présence des pics à 760 et 1 258 cm⁻¹ sur le Miscanthus MIS-g-PMMS confirme que le PMMS a bien été greffé sur le Miscanthus.

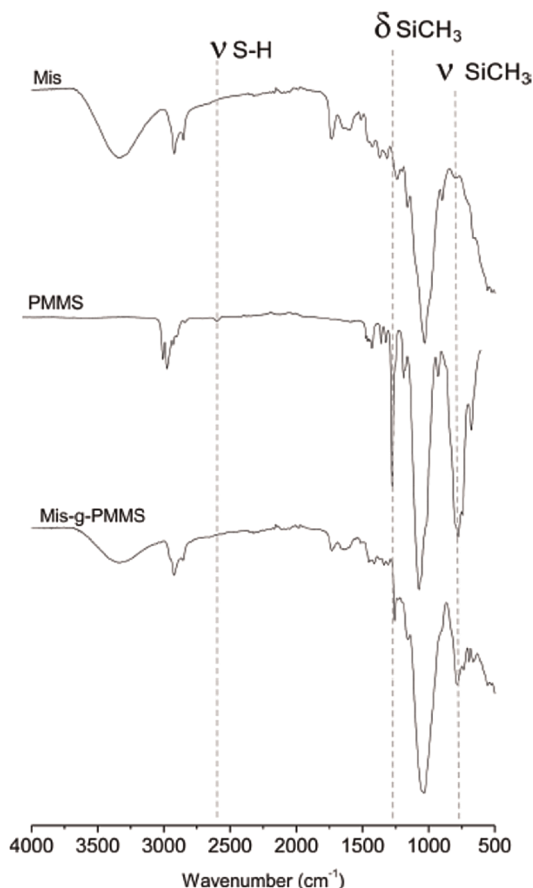


Figure 11. Spectres FTIR du Miscanthus, du PMMS et du Miscanthus greffé par du PMMS, Mis-g-PMMS

3.3. Propriétés des biocomposites PCL/Miscanthus

Différents composites (tableau 6) ont été préparés avec 20 % de fibres de Miscanthus. La PCL a été choisie comme matrice, car c'est un polymère semi cristallin, facile à mettre en œuvre. Les propriétés mécaniques ont été déterminées par des essais de traction (figure 12). L'addition de 20 % de fibres améliore nettement le module d'Young de la PCL qui passe de 322 à 819 MPa mais aussi d'importantes variations de l'allongement à la rupture de 906 à 5,7 % et de la contrainte à la rupture (26 à 13 MPa). Le Miscanthus agit comme un véritable renfort de la PCL, qui se traduit par une augmentation du module. Cependant, le manque d'adhésion entre les fibres et la matrice explique la diminution de la contrainte à la rupture. La modification chimique de l'interface en présence de PMMS permet d'améliorer la compatibilité des deux phases, et de mieux transférer les contraintes (figure 12, tableau 6).

Tableau 6. Propriétés mécaniques des composites PCL/Miscanthus

| Polymère | Méthode | POB (%) | E (MPa) | ε_r (%) | σ_r (MPa) |
|---|---------|---------|--------------|---------------------|------------------|
| PCL | | | 322 ± 7 | $906 \pm 22,6$ | 26 ± 6 |
| PCL ₈₀ MIS ₂₀ | Mélange | | 819 ± 35 | $5,7 \pm 0,6$ | $13,7 \pm 0,6$ |
| PCL ₇₈ MIS _{19,8} PMMS _{2,2} | | 5 | 708 ± 4 | $13,6 \pm 1,2$ | $26,0 \pm 0,8$ |
| PCL ₇₈ MIS _{19,8} PMMS _{2,2} | A | 0 | 812 ± 49 | $5,3 \pm 0,6$ | $13,6 \pm 0,8$ |
| PCL _{79,5} MIS ₂₀ PMMS _{0,5} | B | 5 | 344 ± 33 | $11,8 \pm 0,4$ | $19,5 \pm 2,1$ |
| PCL _{79,5} MIS ₂₀ PMMS _{0,5} | B | 0 | 360 ± 28 | $4,7 \pm 0,6$ | $12,0 \pm 1,0$ |

E : module d'Young ; ε_r : élongation à la rupture ; σ_r : contrainte à la rupture.

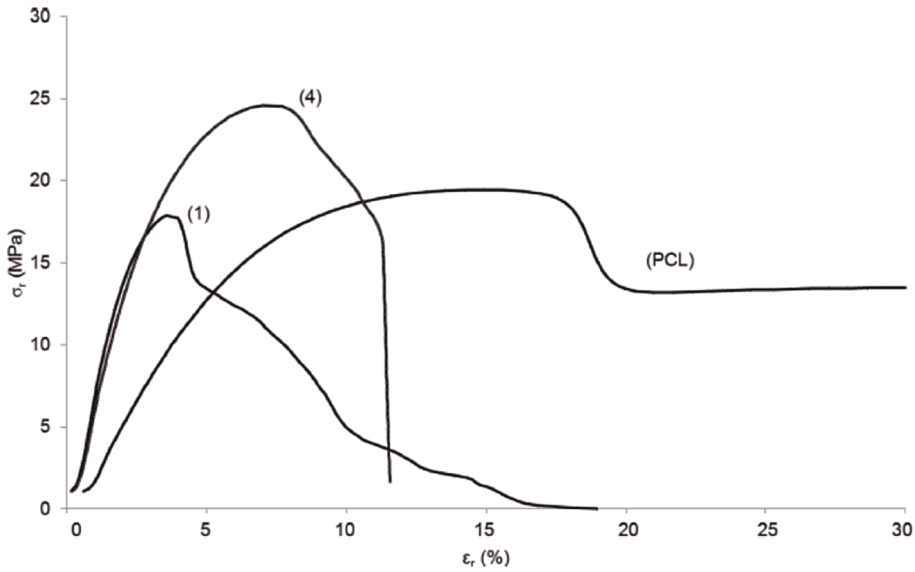


Figure 12. Courbes de traction de la PCL et des composites PCL₈₀MIS₂₀ (1) et PCL_{79,5} MIS₂₀PMMS_{0,5} (4)

4. Conclusion

Nous avons développé deux méthodes de fonctionnalisation, basées sur des chimies différentes, pour améliorer la compatibilité des fibres cellulosiques et les matrices polyesters hydrophobes.

La première méthode consiste à utiliser les réactions d'estérification et de transestérification directe entre les fonctions hydroxyles de la cellulose et les fonctions chlorure d'acide ou esters des polyesters. Il suffit d'une très faible quantité de polyester à la surface des mats de cellulose pour les rendre hydrophobes et assurer une bonne interface entre les deux phases, matrice et renfort. Cette modification chimique a été mise en évidence par XPS. Les biocomposites formés par thermocompression possèdent d'excellentes propriétés mécaniques.

Une autre stratégie consiste à traiter directement les fibres végétales sans extraire la cellulose. Pour cela, nous avons fait réagir les fibres de *Miscanthus* en utilisant les doubles liaisons de la lignine. Par réaction de type thiol-ène de ces fonctions réactives avec un polysiloxane fonctionnalisé par des groupements thiols, sous activation photochimique, nous avons développé une méthode rapide de fonctionnalisation des fibres végétales. Des biocomposites ont été mis en œuvre par extrusion et les résultats obtenus montrent que cette technique permet non seulement d'améliorer les propriétés mécaniques mais également de préparer en une seule étape des biocomposites biosourcés à haute performance.

Bibliographie

- Adler E. (1977). Lignin Chemistry-Past, Present and Future, *Wood Sci. Technol.*, vol. 11 n° 3, p. 169-218.
- Aoyama M., Sakakibara S., Hokkaido U. (1979). Hydrolysis of lignin with dioxane-water, 18: Isolation of a new lignol from hardwood lignin, *J. Jpn. Wood Res. Soc. Jpn.*, vol. 10, n° 25, p. 644-646.
- Collura S., Azambre B., Finquenesiel G., Zimny T., Weber J.-V. (2006). *Miscanthus* × *Giganteus* straw and pellets as sustainable fuels combustion and emission tests, *Environ. Chem. Lett.*, vol. 4, p. 75-78.
- Dutschk V., Pisanova E., Zhandarov S., Lauke B. (1998). Fundamental and practical adhesion in polymer-fiber systems, *Mech. Compos. Mater.*, vol. 34, n° 4, p. 309-320.
- Fischer G., Prieler S., Van Velthuizen H. (2005). Biomass potentials of miscanthus, willow and poplar: results and policy implications for Eastern Europe, Northern and Central Asia, *Biomass Bioenergy*, vol. 28, n° 2, p. 119-132.
- Fowler P.A., Hughes J.M., Elias R.M. (2006). Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces, *J. Sci. Food Agric.*, vol. 86, p. 1781.
- Lao H.K. (2009). *Modification de biopolymère pour l'étude des interactions bactéries-surface abiotique*. Thèse de doctorat, Lorient.
- Langlois V., Renard E., Samain X. (2011). *Procédé de préparation de biomatériaux hydrophobisés, matériaux hydrophobisés tels qu'obtenus et leurs utilisations*. WO2011/104482 A2.
- Mangeon C., Renard E., Langlois V. (2015). *Fonctionnalisation de fibres lignocellulosiques par thiol-ène par voie photochimique*. Brevet n° 1551715.

- Mas A., Jaaba H., Schue F., Belu A.M., Kassis C., Linton R.W., Desimone J.M. (1997). Surface modification of poly(hydroxybutyrate-co-9% hydroxyvalerate) by allyl alcohol plasma polymerization, *Eur. Polymer J.*, vol. 33, p. 331-337.
- Matthews F.L., Rawlings R.D. (1994). *Composite materials: engineering and science*. Chapman & Hall, London.
- Nimz H., Beech. (1974). Beech lignin—proposal of a constitutional scheme, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 13, n° 5, p. 313-321.
- Piló-Veloso D., Morais S.A.L. (1993). Isolamento e Análise Estrutural de Ligninas. *Quimica Nova*, vol. 16 n° 5, p. 435-448.
- Samain X., Langlois V., Renard E., Lorang G. (2011). Grafting biodegradable polyesters onto cellulose, *J. Appl. Polymer Sci.*, vol. 121 n° 2, p. 1183.
- Santana A.L., Bieber L. (2013). Phenolic extractives and natural resistance of wood. In : Chamy R. ed. *Biodegradation – Life of science*. InTech.
- Timbart L., Renard E., Langlois V., Guerin P. (2004). Novel Biodegradable Copolyesters Containing Blocks of Poly(3-hydroxyoctanoate) and Poly(ϵ -caprolactone): Synthesis and Characterization, *Macromol. Biosci.*, vol. 4, p. 1014-1020.
- Timbart L. (2005). *Élaboration de copolymères à base de biopolyesters pour la libération contrôlée de principes actifs*. Thèse de doctorat, université Paris Est.
- Timbart L., Renard E., Tessier M., Langlois V. (2007). *Biomacromolecules*, vol. 8, n° 4, p. 1255-1265.
- Ustariz-Peyret C., Coudane J., Vert M., Kaltsatos V., Boisramé B. (1999). *J. Microencapsul.*, vol. 16, p. 181.
- Vaca-Garcia C., Borredon M.E., Gaset A. (2000). *Procédé de fabrication d'un ester gras de cellulose ou d'amidon par estérification ou transestérification*. Brevet WO 0050493 (A1).

