

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

13

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A. LA CELLULOSE 19

A.1. Généralités 19

A.2. Structure de la cellulose native..... 21

A.2.1. Structure cristalline 21

A.2.2. Structure microfibrillaire..... 21

A.2.3. Les microcristaux de cellulose 23

A.2.4. Les liaisons hydrogène de la cellulose native 25

A.2.4.1. Quelques caractéristiques de la liaison hydrogène 25

A.2.4.2. Les liaisons hydrogène dans la microfibrille cristalline de cellulose 26

A.2.5. Etude de la surface du microcristal de cellulose 26

A.3. Les propriétés mécaniques d'une microfibrille de cellulose 30

A.4. Conclusions 32

B. LES MATERIAUX COMPOSITES POLYMERES RENFORCES PAR DES FIBRES DE CELLULOSE 33

B.1. Généralités 33

B.2. Les renforts cellulosiques..... 34

B.3. Les composites thermoplastiques renforcés par des fibres de cellulose..... 36

B.3.1. Problème de dispersion des fibres de cellulose dans une matrice polymère..... 37

B.3.2. Amélioration de la compatibilité entre les fibres de cellulose et les matrices polymères 37

B.3.3. Utilisation d'un latex 38

C. GENERALITES SUR LES LATEX.....	39
C.1. Introduction	39
C.2. La polymérisation en émulsion.....	39
C.3. Filmification des latex.....	40
D. CHOIX DES SYSTEMES ETUDIES.....	41
E. MODELISATION MECANIQUE DES COMPOSITES.....	42
E.1. Introduction	42
E.2. Les bornes	44
E.3. Les approches phénoménologiques	47
E.4. Les méthodes d'homogénéisation	48
E.4.1. Principe de l'homogénéisation	48
E.4.2. Détermination du tenseur de localisation.....	53
E.4.2.1. Problème de l'inclusion - Méthode d'Eshelby [1957].....	53
E.4.2.2. Méthode de l'inclusion équivalente	54
E.4.3. Homogénéisation en solution diluée.....	56
E.4.4. Méthode autocohérente	56
E.4.5. Modèle de Mori - Tanaka [1973] [Benveniste, 1987].....	58
E.4.6. Comparaisons des modèles	59
E.4.7. Modèle du "cluster" [Molinari & El Mouden, 1995].....	60
E.5. Les autres modèles spécifiques des composites à fibres courtes	63
E.5.1. Modèles basés sur l'approche de Cox	63
E.5.1.1. Approche de Cox [Cox, 1952 ; Dow, 1963].....	64
E.5.1.2. Notion de longueur critique	67
E.5.1.3. Conclusions	70
E.5.2. Les approches basées sur les équations d'Halpin-Tsai	70
E.5.2.1. Les équations d'Halpin-Tsai.....	70
E.5.2.2. L'approche de Tsai et Pagano	71

E.5.2.3. L'approche de Halpin et Kardos.....	71
E.5.2.4. Conclusions et approche de Lewis-Nielsen.....	73
E.6. Les modèles issus du concept de percolation.....	75
E.6.1. Généralités sur la percolation.....	75
E.6.1.1. Percolation de contact.....	75
E.6.1.2. Généralisation au concept mécanique.....	75
E.6.2. Modèle Série-Parallèle adapté au concept de percolation [Ouali <i>et al</i> , 1992].....	77
E.6.3. Cas des composites particulières [Albérola <i>et al</i> , 1994].....	78
E.6.4. Cas des structures poreuses (feuille de papier).....	81
E.7. Conclusions	82

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

A. LE RENFORT CELLULOSIQUE.....	87
A.1. Origine de la cellulose.....	87
A.2. Préparation des monocristaux (whiskers) de tunicine.....	88
B. LA MATRICE	89
B.1. Préparation du latex	89
B.2. Répartition de l'acide acrylique dans les phases du latex	90
B.3. Température de transition vitreuse des copolymères (styrène-acrylate de butyle).....	91
C. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE	92
C.1. Caractérisation par microscopie optique et électronique.....	92
C.1.1. Caractérisation par microscopie optique	93
C.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à transmission.....	93

C.1.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	94
C.2. Diffraction des rayons X.....	95
C.2.1. Principe.....	95
C.2.2. Dispositif expérimental	95
D. CARACTERISATION DES WHISKERS DE TUNICINE	96
D.1. Analyse du mode d'élaboration des whiskers cellulósiques.....	96
D.2. Les whiskers de tunicine.....	101
D.3. Les autres types de renfort cellulósiques utilisés	102
D. 4. Conclusions	103
E. LES FILMS COMPOSITES.....	107
E.1. Mélange "latex-suspension de whiskers de cellulose"	107
E.2. Mise en film des matériaux composites	108
E.2.1. Les films "évaporés" (E)	108
E.2.2. Les films "poudres pressées" (PP)	109
E.2.3. Les films "extrudés pressées" (XP)	109
F. TECHNIQUES DE CARACTERISATION MECANIQUE	111
F.1. Spectrométrie mécanique.....	111
F.1.1. Généralités.....	111
F.1.2. Dispositif expérimental.....	114
F.2. Essais mécaniques aux grandes déformations.....	117
 <u>CHAPITRE III : ANALYSE MECANIQUE ET</u> <u>CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE</u>	
A. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE	121

A.1. Détermination des modules vitreux.....	122
A.1.1. Méthodologie.....	122
A.1.2. Analyse des résultats	122
A.1.2.1. Influence du taux de renfort	122
A.1.2.2. Influence du facteur de forme	126
A.2. Comportement mécanique aux faibles déformations au passage de la transition vitreuse.....	126
A.2.1. Méthodologie.....	126
A.2.2. Analyse des résultats	127
A.2.2.1. Influence du taux de renfort.....	127
A.2.2.2. Influence du facteur de forme des whiskers.....	133
A.2.2.3. Influence de la mise en oeuvre	133
A.2.3. Modélisation mécanique	136
A.3. Conclusions	137
 B. MORPHOLOGIE DES COMPOSITES	 138
B.1. Observations en microscopie électronique.....	138
B.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	138
B.1.2. Microscopie électronique à transmission	139
B.1.3. Conclusions.....	142
B.2. Observation des films composites en lumière polarisée.....	142
B.3. Analyse par diffraction de rayons X	145
B.3.1. Méthodologie.....	145
B.3.2. Analyse des résultats	145
B.3.2.1. Films "Evaporés"	145
B.3.2.2. Films "Extrudés Pressés"	148
B.3.2.3. Les films "Poudres Pressées"	150
B.4. Conclusions	150

CHAPITRE IV : APPROCHE BASEE SUR LE CONCEPT DE PERCOLATION

A. SEUIL DE PERCOLATION	155
A.1. Généralités	155
A.2. Description du modèle	157
A.2.1. Définitions.....	157
A.2.2. Algorithme.....	158
A.3. Validation du modèle.....	159
A.4. Influence du facteur de forme	161
A.5. Influence de la distribution en orientation	165
A.6. Conclusions	167
B. MODELE SERIE-PARALLELE AVEC UN CONCEPT DE PERCOLATION.....	168
B.1. Rappel des équations	168
B.2. Détermination de G_r	169
B.2.1. Comparaison structurale entre le réseau de whiskers et une feuille de papier	169
B.2.2. Propriétés mécaniques du réseau de whiskers	171
B.2.2.1. Propriétés mécaniques d'une feuille de papier	171
B.2.2.2. Propriétés mécaniques d'une feuille de whiskers de tunicine.....	173
B.2.2.3. Conclusions	176
B.3. Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de l'approche basée sur la percolation	176
B.3.1. Influence de la mise en oeuvre	176
B.3.2. Influence du facteur de forme	178
B.3.3. Etude de la fraction volumique percolante ψ	179
B.3.3.1. Principe du calcul	180

B.3.3.2. Résultats du calcul	181
B.4. Conclusions	184
C. APPROCHE PAR LA METHODE DES ELEMENTS FINIS	184
C.1. Généralités	184
C.2. Rappel des principes de la méthode	185
C.3. Etude de structures composites aléatoires et percolantes	188
C.3.1. Le maillage	188
C.3.1.1. Les éléments	188
C.3.1.2. Le maillage	190
C.3.1.3. Les conditions aux limites	194
C.3.2. Résultats de la simulation	195
C.3.2.1. Cas d'une matrice rigide ($T < T_g$; $E_{11f}/E_m < 1000$)	195
C.3.2.2. Cas d'une matrice souple ($T > T_g$; $E_{11f}/E_m >> 1000$)	196
C.3.3. Discussion	196
C.3.4. Conclusions	200
D. UN MODELE UNITAIRE	201
D.1. Description du modèle	201
D.2. Résultats	203
 <u>CHAPITRE V : COMPORTEMENT DES COMPOSITES</u>	
<u>SOUMIS A DE GRANDES DEFORMATIONS - RESULTATS ET</u>	
<u>ANALYSES PRELIMINAIRES</u>	
A. ESSAIS MECANIQUES A $T < T_g$	209
A.1. Comportement en traction	209
A.1.1. Conditions expérimentales	209

A.1.2. Description des courbes contrainte-déformation	211
A.1.3. Analyse des résultats	211
A.1.3.1. Effet de renfort.....	211
A.1.3.2. Non-linéarité des courbes	215
B. ESSAIS MECANIQUES A $T > T_g$.....	215
B.1. Conditions expérimentales.....	215
B.2. Comportement en traction	216
B.2.1. Instabilités de déformations	216
B.2.1.1. Observations.....	216
B.2.1.2. Analyse des résultats.....	218
B.2.2. Description des courbes contrainte-déformation.....	219
B.2.3. Cycles : allongement et relâchement de la déformation.....	221
B.2.3.1. Matrice pure.....	221
B.2.3.2. Film renforcé avec 6% (g/g) de whiskers.....	223
B.3. Analyse des résultats.....	225
B.3.1. Effet de renfort.....	225
B.3.2. Non-linéarité et rupture des éprouvettes	226
C. COMPORTEMENT MECANIQUE A $T > T_g$ APRES ETIREMENT A	
$T < T_g$.....	226
C.1. Conditions expérimentales	226
C.2. Influence du pré-étirage	227
C.2.1. La matrice non renforcée.....	227
C.2.2. Les films renforcés avec 1% (g/g) de whiskers.....	227
C.2.3. Les films renforcés avec 6% (g/g) de whiskers.....	227
C.3. Evolution des propriétés mécaniques en fonction du taux du pré-étirage à froid	228
C.3.1. Essais à 23°C après recouvrance.....	228
C.3.2. Essais à 23°C sans recouvrance	233

C.4. Conclusions	234
D. DISCUSSION	234
D.1. Comportement mécanique à $T < T_g$	234
D.2. Comportement mécanique à $T > T_g$	238
D.2.1. Influence du pré-étirage à froid.....	238
D.2.2. Comportement à "chaud" sans pré-étirage	238
D.3. Conclusions	240
E. GONFLEMENT DES FILMS COMPOSITES	240
E.1. Objectif.....	240
E.2. Le gonflement.....	241
E.3. Méthode expérimentale.....	241
E.4. Résultats	243
E.5. Discussion	246
E.6. Conclusions	247
 <u>CONCLUSION GENERALE</u>	 253
 <u>ANNEXE A : L'HOMOGENEISATEUR GAULIN</u>	 259
<u>ANNEXE B : ESSAIS DE BIPOINCONNEMENT</u>	261
<u>ANNEXE C : COMPARAISON DES RESULTATS DE MECANIQUE DYNAMIQUE OBTENUS EN TORSION ET EN TRACTION</u>	265
<u>ANNEXE D : MAILLAGES POUR ELEMENTS FINIS</u>	267
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	 279