
Effet de l'acétylation en masse sur la mouillabilité et la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques

Meriem El Boustani^{1,2,3}, François Brouillette^{2,3}, Gilbert Lebrun^{2,3}, Ahmed Belfkira¹

1. Laboratoire de Chimie Bioorganique et Macromoléculaire (LCBM)

Université Caddi Ayyad, Faculté des Sciences et Techniques

Av. Abdelkarim Elkhatabi, B.P 549 Marrakech, Maroc

Meriem.El.Boustani@uqtr.ca

2. Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques (CRML)

Université du Québec à Trois-Rivières

P.O. Box 500, Trois-Rivières, QC G9A 5H7 Canada

3. Laboratoire de Mécanique et Eco-matériaux (LMEM)

Université du Québec à Trois-Rivières

P.O. Box 500, Trois-Rivières, QC G9A 5H7 Canada

RÉSUMÉ. L'acétylation est l'un des traitements chimiques les plus répandus qui visent l'amélioration de l'affinité des fibres lignocellulosiques avec les matrices polymériques dans les matériaux composites. Dans cette étude, des fibres de lin et des pâtes de bois (pâte kraft blanchie et pâte thermomécanique) ont été acétylées dans des conditions respectueuses de l'environnement et convenables pour un usage industriel. Ces fibres ont fait l'objet d'une étude concernant leur stabilité thermique. Le passage de l'hydrophilie à l'hydrophobie des fibres a été étudié par la mesure de l'angle de contact que forme une goutte d'eau avec la surface des fibres. La mouillabilité des fibres à la résine époxy a été également évaluée pour confirmer l'amélioration de l'affinité des fibres acétylées envers la matrice époxy. Les résultats ont montré que l'hydrophilie des fibres diminue avec la durée de la réaction et cette évolution devient de plus en plus faible à des taux d'acétylation élevés. Il en ressort que les fibres acétylées peuvent concurrencer les renforts d'origine fossile dans les matériaux composites.

ABSTRACT. Acetylation is one of the most widespread chemical treatments to improve the affinity of lignocellulosic fibers with polymeric matrices for the elaboration of several types of composites. In this study, the acetylation of flax and wood pulp (bleached softwood kraft pulp and thermomechanical pulp) fibers was carried out in conditions that respect the environment and are suitable for industrial use. The thermal stability of acetylated fibers was evaluated. The evolution of the hydrophobic/hydrophilic character of fibers was determined by contact angle measurements. The wettability of fibers by liquid epoxy resin was also evaluated to confirm the improvement of the affinity of acetylated fibers with the epoxy matrix. It was

found that the hydrophilic character of fibers decreases with increasing reaction time, whereas the trend was less pronounced beyond specific reaction times. Acetylated fibers can therefore be potential candidates for replacing non-biodegradable reinforcing materials in composite applications.

MOTS-CLÉS : fibres lignocellulosiques, traitement chimique, compatibilité, mouillabilité, stabilité thermique.

KEYWORDS: lignocellulosic fibers, chemical treatment, compatibilization, wettability, thermal stability.

DOI:10.3166/RCMA.26.331-347 © Lavoisier 2016

Extended abstract

Acetylation of lignocellulosic fibers has been extensively studied. However, few studies have investigated the cost-effectiveness of the process and the possibility of a scale-up to industrial conditions. In this regard, the present work investigates the effect of acetylation, using a simple, economical and environmentally friendly process, on the thermal stability and wettability of lignocellulosic fibers. For this purpose, kraft and thermomechanical (TMP) pulp and flax fibers were acetylated in a heterogeneous medium, without solvent, using acetic anhydride as esterifying agent and sulfuric acid as catalyst. Acetylation was conducted at room temperature (22 °C) without stirring, for 30 min, 1, 2, 3, 4, 11 and 24 h. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to confirm the presence of acetyl groups. The acetylation yield reflected by the degree of substitution shows that kraft pulp fibers are more acetylated with very fast kinetic compared to TMP and flax. This result is related to the chemical composition of fibers and the reactivity of hydroxyl groups present in the structure of each fiber. As for flax fibers, the DS remains relatively low even after 24 hours of treatment. This result may be related to the removal of extractable substances during the chemical reaction and the presence of residual spinning oil that further reduces the accessibility of acetic anhydride to hydroxyl groups of fibers.

Furthermore, the thermogravimetric analysis shows that structural changes in acetylated fibers reduces their thermal stability probably due to the variation of their crystalline structure caused by the substitution of hydroxyl groups by bulky and less polar acetyl groups.

Moreover, the presence of acetyl groups significantly affected the wettability of the all types of fibers. Indeed, the contact angle at equilibrium formed by a drop of water on fiber pellet as a function of reaction time shows a gradual decrease in the hydrophilic character of fibers due to the substitution of hydroxyl groups with less polar acetyl groups. These results suggest that acetylated fibers will be more compatible with non-polar polymeric matrices used to produce composite materials. The evolution of the epoxy-fiber contact angle as a function of reaction time shows that the higher surface density of acetyl groups, the better the potential affinity of the fibers with epoxy matrix.

1. Introduction

Les impératifs écologiques, sociaux et économiques ont orienté la recherche scientifique vers le développement des matériaux verts. Depuis plus d'une décennie, de nombreux laboratoires et centres techniques à travers le monde réalisent des travaux afin de combiner les matériaux d'origine naturelle avec les matières plastiques d'origine fossile (Tripathy *et al.*, 2000). En outre, les progrès récents dans le génie génétique, la science des composites et le développement des renforts naturels offrent d'importantes possibilités en matière d'élaboration de nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables (Li *et al.*, 2009).

La biomasse riche en cellulose acquiert une grande importance comme matière première de l'industrie chimique, et particulièrement les fibres cellulosiques utilisées comme renfort des matériaux composites, en raison de leurs multiples atouts : faible coût, densité peu élevée, biodégradabilité et propriétés mécaniques intéressantes (Tripathy *et al.*, 2000). Malgré leurs avantages, la faible affinité des fibres avec les matrices hydrophobes constitue la principale limite à leur utilisation à l'état naturel comme renfort dans une grande classe de polymères. Il est à noter que la présence d'interfaces multiples peut également avoir un effet significatif sur les propriétés des composites. Ce problème d'interface peut être surmonté par un traitement chimique de la fibre naturelle. Les voies de modification chimique des fibres cellulosiques sont multiples, à savoir l'acylation, l'éthérisation, le greffage par copolymérisation, le traitement alcalin, le traitement au silane, le traitement aux isocyanates, etc. Ces traitements ont atteint divers niveaux de succès dans l'amélioration de l'adhésion fibre-matrice des composites à base de fibres lignocellulosiques. L'acétylation est parmi les réactions d'acylation les plus simples et les plus étudiées permettant de modifier ou d'améliorer les propriétés des fibres naturelles (Kalia *et al.*, 2009 ; Khalil *et al.*, 2007 ; Zafeiropoulos *et al.*, 2002). La réaction d'acétylation des fibres lignocellulosiques peut être effectuée aussi bien en phase hétérogène qu'en phase homogène. Une variété de solvants pour des polysaccharides spécifiques a été rapportée dans la littérature. Néanmoins, leur utilisation dans les procédés de modification est limitée à l'échelle du laboratoire.

Dans la littérature scientifique, l'acétylation des substrats cellulosiques en phase hétérogène a fait l'objet de nombreuses études en masse et en présence de solvant. Bien que le solvant augmente la réactivité du substrat cellulosique, son utilisation exige des procédures de séparation compliquées pour récupérer les produits chimiques après la réaction, ce qui rend le processus indésirable en augmentant le coût de production. En outre, les solvants organiques sont souvent nocifs pour les opérateurs et l'environnement. Par conséquent, la modification chimique en masse est recommandée. Les réactifs de l'acétylation des fibres cellulosiques sont respectivement, dans l'ordre croissant de la réactivité, l'acide acétique, l'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle. Bien que l'acylation soit possible avec le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique est en général le réactif le plus utilisé (Heinze *et al.*, 2006). Dans certains cas, un catalyseur s'ajoute au milieu réactionnel pour augmenter davantage la réactivité de l'anhydride acétique. Plusieurs catalyseurs ont été utilisés par les équipes de recherche, principalement, le diiode, l'acide

sulfurique, l'acide perchlorique et la pyridine et ses dérivés (Sun *et al.*, 2004 ; Rana *et al.*, 1994). En fonction des conditions expérimentales, des taux d'acétylation élevés peuvent être obtenus. Certains chercheurs ont opté pour une acétylation sans catalyse. Cependant, la réaction a été effectuée à haute température (Tserki *et al.*, 2005). Les études antérieures ont montré que ce traitement chimique peut avoir un effet positif sur la résistance à la traction des bio-composites. En effet, Baiardo *et al.* (2004) ont observé une amélioration du module de Young, de la contrainte à la rupture du composite lin/biopolyester respectivement de 31 % et 45 % grâce à une amélioration de l'adhésion interfaciale. Une amélioration de 18 % de la résistance à la traction du composite lin/polypropylène a été observée par Bledzki *et al.* (2008). De même une augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture du composite kenaf/poudre de soja/PEHD respectivement de 9 %, 19 % a été relevée par Ismail *et al.* (2011).

Certes, l'acétylation des fibres lignocellulosiques par voies écologiques a été largement étudiée par les équipes de recherche. Cependant, peu d'études se sont intéressées au rapport coût-efficacité des procédés et la possibilité d'industrialisation. C'est dans ce contexte que notre étude trouve son intérêt. Nous présentons ainsi un procédé d'acétylation respectueux de l'environnement et économiquement viable en termes d'énergie et d'équipement utilisé tout en laissant présager une amélioration de la compatibilité des fibres avec les matrices polymériques. L'effet de ce procédé sur la stabilité thermique et la mouillabilité des fibres de bois et des fibres de lin a été étudié afin d'évaluer leur affinité avec les résines époxy fréquemment utilisées dans les matériaux composites.

2. Matériaux et procédures expérimentales

2.1. Matériaux

Les fibres lignocellulosiques utilisées dans cette étude sont issues d'une pâte kraft blanchie de résineux, d'une pâte thermomécanique (PTM) et des fibres de lin textile fournis respectivement par Kruger Wayagamack (Trois-Rivières, Canada) et Safilin (Sczytno, Pologne). Avant toute utilisation, les fibres de lin sont découpées à une longueur moyenne de 5 mm à partir d'une bobine de lin alors que les fibres des pâtes de bois sont utilisées telles que fournies par les fabricants (figure 1). L'anhydride acétique de qualité réactif (pureté $\geq 99\%$) et l'acide sulfurique concentré ont été livrés respectivement par Sigma Aldrich et Fisher Chemical.

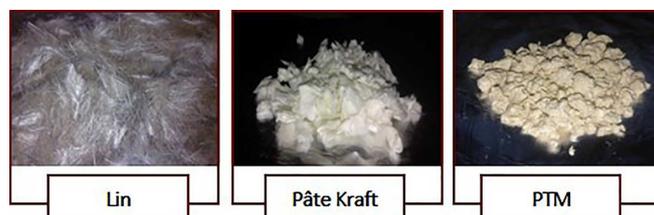


Figure 1. Images des fibres végétales utilisées

2.2. Réaction d'acétylation

L'acétylation des trois types de fibres par l'anhydride acétique a été menée en phase hétérogène, en masse et sous l'action catalytique de l'acide sulfurique selon le mécanisme illustré dans la figure 2. L'anhydride acétique (5 ml) a été mélangé manuellement avec l'acide sulfurique (10 μ l) dans un bécher à large diamètre. Après avoir ajouté 1 g de fibre au milieu réactionnel, le bécher a été couvert par un film en aluminium pour minimiser l'hydrolyse de l'anhydride acétique sous l'effet de l'humidité environnante. L'acétylation a été menée à température ambiante (22 °C), sans agitation, pendant 30 min, 1, 2, 3, 4, 11 et 24 h. À la fin de la réaction, les fibres ont subi une série de lavages et de filtrations avec un mélange acétone/éthanol (équimolaire), ensuite avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre. Après lavage, les fibres modifiées ont été séchées sous vide à température ambiante.

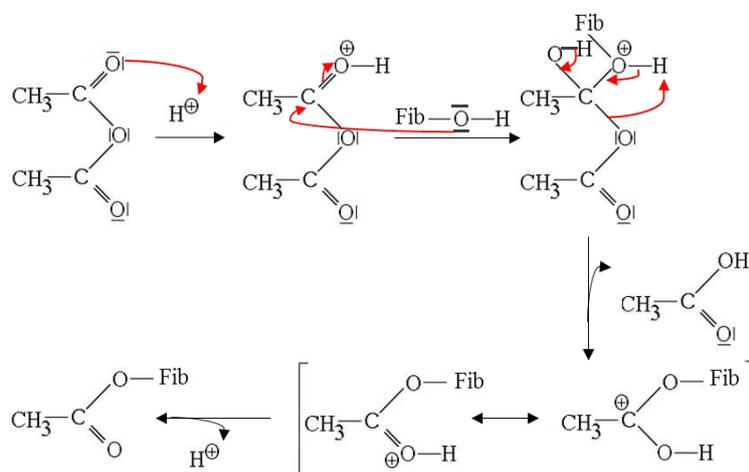


Figure 2. Mécanisme réactionnel de l'acétylation des fibres sous l'action catalytique de l'acide sulfurique

2.3. Caractérisation des fibres lignocellulosiques acétylées

2.3.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour confirmer la réussite de l'acétylation. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen des fibres acétylées ont été obtenus par un spectrophotomètre de type Thermo Scientific Smart iTR. Les échantillons ont été analysés en mode réflexion diffuse entre 500 et 4000 cm^{-1} . Un total de 16 acquisitions a été enregistré pour chaque échantillon avec une résolution de 1 cm^{-1} .

2.3.2. Rendement de la réaction d'acétylation

Le rendement d'acétylation a été évalué sur la base du gain massique calculé selon l'équation suivante :

$$G(\%) = \frac{\text{Masse finale} - \text{Masse initiale}}{\text{Masse initiale}} \cdot 100 \quad (1)$$

Le gain massique ainsi obtenu permet d'obtenir une estimation du degré de substitution selon l'équation ci-après :

$$DS = \frac{G \cdot M_c}{M_R - M_{SP}} \quad (2)$$

où

M_c : la masse molaire du motif élémentaire de la cellulose soit 162 g/mol

M_R : la masse molaire de l'anhydride acétique soit 102,09 g/mol

M_{SP} : la masse molaire de l'acide acétique, sous-produit de la réaction d'acétylation soit 60,05 g/mol.

2.3.3. Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des fibres végétales acétylées et non traitées a été évaluée par analyse thermogravimétrique. Les courbes thermogravimétriques des fibres végétales ont été obtenues en mode dynamique dans une atmosphère inerte par un analyseur Diamond Pyris de Perkin-Elmer dans une plage de température entre 80 °C et 650 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

2.3.4. Mouillabilité des fibres

La mouillabilité des fibres lignocellulosiques par les matrices liquides joue un rôle important dans la fabrication des matériaux composites renforcés par ces fibres. En effet, cette propriété permet de prédire le potentiel d'adhérence fibre-matrice (Baley *et al.*, 2006). La mesure de l'angle de contact est une méthode simple qui permet d'évaluer l'affinité des fibres pour les liquides de différentes polarités. Une affinité élevée (meilleure mouillabilité) entre le liquide et la surface est obtenue lorsque les angles de contact entre la gouttelette et la surface sont faibles. Les valeurs de l'angle de contact à l'équilibre formé entre la surface des fibres et la tangente à la goutte du liquide ont été obtenues en utilisant un appareil Microdrop FTA 4000 (First Ten Angströms). Le dispositif est équipé d'une caméra qui permet à la fois la détermination de l'angle de contact à l'équilibre et la cinétique de son évolution. Deux liquides ont été utilisés ; l'eau pour évaluer le caractère hydrophile des fibres après acétylation et une résine époxy afin d'évaluer l'efficacité du traitement chimique des fibres à améliorer leur affinité avec les matrices polymériques au sein des matériaux composites. Chaque valeur indiquée est la

moyenne de trois mesures. Les mesures ont été effectuées à température et humidité ambiantes. Il est à noter que la mesure directe de l'angle de contact sur des fibres individualisées est expérimentalement quasi-impossible en raison de la forte variation de la courbure à l'interface (Rebouillat *et al.*, 1999). De ce fait, pour obtenir une surface plane et lisse, des pastilles de fibres ont été fabriquées en utilisant une presse hydraulique à une pression de 15 MPa. Le diamètre des pastilles est d'environ 13 mm (figure 3).



Figure 3. Pastilles des fibres de pâte kraft, de PTM et de lin

En plus de l'affinité chimique, le comportement d'une goutte de liquide en fonction du temps dépend également de la porosité et la rugosité de la pastille. De ce fait, il s'est avéré important de mesurer ces variables pour une étude plus précise de l'effet de l'acétylation sur la mouillabilité des fibres.

Porosité des pastilles

La porosité des pastilles a été calculée suivant la formule ci-après :

$$\text{Porosité (\%)} = \frac{V_t - V_f}{V_t} \cdot 100 \quad (3)$$

où V_t est le volume total de la pastille et V_f représente le volume occupé par les fibres qui est le rapport entre la masse de la pastille et la densité des fibres ($\sim 1,5 \text{ g/cm}^3$ (Furqan *et al.*, 2015)).

Rugosité des pastilles

La rugosité a été mesurée à l'aide d'un profilomètre optique de modèle NT1100 (Veeco) muni du logiciel Vision™. Cet instrument fournit une image de la surface en 2D ou 3D qui permet de quantifier les irrégularités micro et macro-géométriques de la surface de chaque pastille et de visualiser la topographie. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec une ligne « moyenne » et peuvent être des pics ou des creux. L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité. Dans la présente étude, la rugosité des pastilles a été caractérisée par la moyenne arithmétique (R_a) des distances entre les pics et les creux successifs (Hans *et al.*, 2003). Il y a lieu de signaler que la surface analysée était de 1 mm^2 , représentant environ 4 fois la surface qui peut être couverte par une goutte d'eau (Rabouin-Milot *et al.*, 2013).

3. Résultats et discussion

3.1. Effet de la durée d'acétylation sur le rendement d'acétylation

Les spectres FTIR des fibres de lin, de pâte kraft et de PTM (figure 4) révèlent la présence de bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation de la bande C-H des groupements méthylènes aliphatiques et de la vibration O-H de la cellulose respectivement à 2890 cm^{-1} et 3474 cm^{-1} . On identifie également plusieurs bandes nettes et distinctes dans la région entre 1750 et 1000 cm^{-1} , principalement la bande intense située à environ 1033 cm^{-1} , liée à l'élongation de C-O dans l'holocellulose et la lignine. Les spectres des fibres de la PTM et de lin montrent de faibles absorptions entre 1500 et 1600 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations du noyau aromatique de la lignine (Owen *et al.*, 1989 ; Pandey *et al.*, 1999).

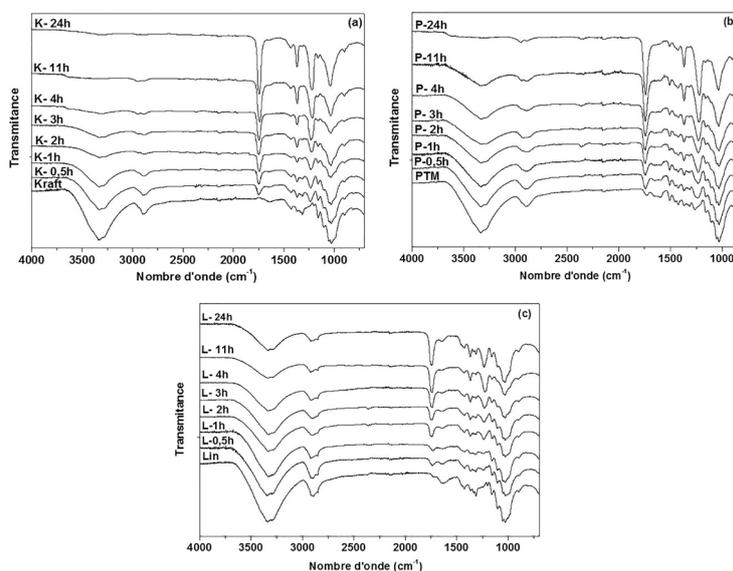


Figure 4. Spectres FTIR des fibres de pâte kraft (K), de PTM (P) et de lin (L) natives et acétylées. (El Boustani *et al.*, 2015)

L'acétylation entraîne un changement de la structure chimique des trois types de fibres causé par la substitution des groupements hydroxyles par des groupements acétyles. La présence de ces nouveaux groupements a été confirmée par la FTIR. En effet, les spectres FTIR des fibres de lin, de pâte kraft et de PTM acétylées (figure 4) révèlent la présence de trois nouvelles bandes caractéristiques du groupement acétyle ; une absorption intense vers 1740 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O et deux autres bandes situées à 1366 cm^{-1} et $1215\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ résultant de la déformation de la liaison C-H dans l'entité $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ et l'élongation du C-O de

l'acétyle. On a également observé que l'intensité des trois bandes augmente avec la durée de la réaction pour les trois fibres, particulièrement la bande du carbonyle. La substitution des groupements hydroxyles des fibres avec les groupements acétyles est également confirmée par la diminution de l'intensité de la bande large attribuée à la vibration O-H à environ 3474 cm^{-1} (Sun *et al.*, 2002 ; Adebajo *et al.*, 2004). Par ailleurs, l'absence de la bande de l'élongation symétrique et asymétrique de la fonction carbonyle de l'anhydride acétique ($1818\text{-}1751\text{ cm}^{-1}$) indique qu'aucune trace de ce réactif non réagi n'est restée piégée entre les fibres acétylées. Les spectres montrent également que les échantillons sont exempts d'acide acétique (sous-produit de la réaction) en raison de l'absence d'absorption à 1711 cm^{-1} caractéristique de l'élongation du C=O des acides carboxyliques (Silverstein, 1998 ; Bodirlau *et al.*, 2009). La comparaison entre les spectres des trois fibres montre que les fibres de la pâte kraft sont plus acétylées que les fibres de la PTM et du lin. Ce résultat a été confirmé par le rendement massique de la réaction d'acétylation.

En effet, l'évolution du DS augmente avec la durée de l'acétylation (figure 5), ce qui indique que les fibres de pâte kraft présentent des degrés d'acétylation beaucoup plus élevés avec une cinétique rapide comparée à la PTM et au lin. Ceci est dû à la présence, dans les deux derniers types de fibres, des hémicelluloses et de la lignine à la surface des fibres, ce qui réduit l'accessibilité des groupements hydroxyles à l'anhydride acétique. La grande différence de la vitesse de réaction entre les trois fibres peut également être liée au type de groupements hydroxyles présents dans la structure de chaque fibre. En effet, ces groupements peuvent être phénoliques ou benzyliques pour la lignine, ou alcooliques dans le cas des holocelluloses. En conséquence, chacun de ces groupements présente une réactivité différente vis-à-vis de l'anhydride acétique.

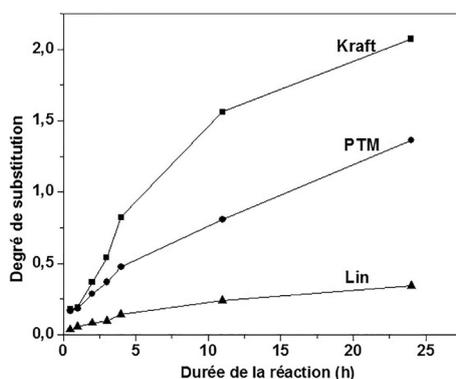


Figure 5. Évolution du degré de substitution des fibres de pâte kraft, de PTM et de lin en fonction de la durée d'acétylation

En outre, l'acide acétique libéré lors de l'acétylation augmente la vitesse de réaction, ce qui explique le gain massique important obtenu dans le cas des fibres de

pâte kraft. Un résultat similaire a été observé par Hill *et al.* (1998). Quant aux fibres de lin, le DS reste relativement faible même après 24 h de traitement. Ce résultat indique que l'acétylation a été limitée à la surface ou au niveau des couches extérieures de la paroi cellulaire des fibres. En outre, l'élimination des extractibles au cours de la réaction chimique peut également expliquer les faibles gains massiques obtenus. Cette observation a été également soulevée par Khalil *et al.* (2000). En outre, la surface de la fibre de lin peut être contaminée par des agents chimiques (par exemple des lubrifiants utilisés pour faciliter le bobinage des fibres de lin) qui réduisent davantage l'accessibilité de l'anhydride acétique aux groupements hydroxyles de la fibre.

3.2. Effet de l'acétylation sur la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques

L'analyse thermogravimétrique montre que l'acétylation des fibres influence leur stabilité thermique. Les courbes TGA des fibres de pâte kraft, de PTM et de lin sont présentées dans la figure 6. Les résultats indiquent que les fibres de pâte kraft présentent une stabilité thermique plus élevée comparée aux fibres de PTM et de lin en raison de leur composition chimique riche en cellulose et de leur structure ordonnée (Bridgwater, 1994 ; Brebu et Vasile, 2010).

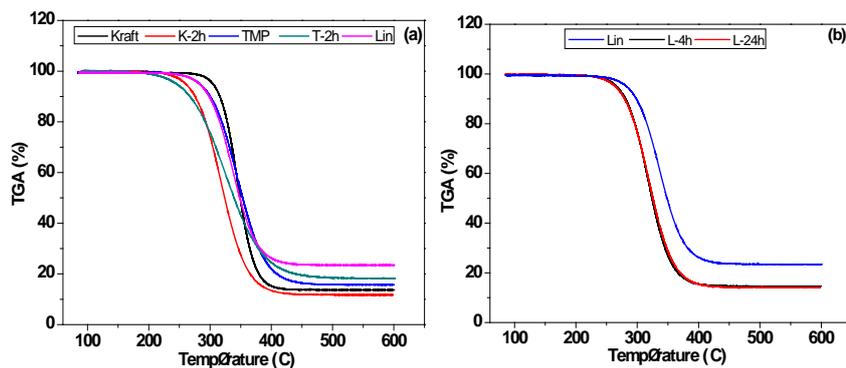


Figure 6. Courbes thermogravimétriques des fibres avant et après acétylation :
a) kraft, PTM et lin, b) lin

Les données thermogravimétriques des trois fibres végétales indiquent que l'acétylation réduit leur stabilité thermique, ce qui se traduit par la diminution de la température du début de dégradation et le déplacement des pertes de masse à des températures inférieures. Ce comportement peut être lié à la perturbation de la structure cristalline des fibres causée par la substitution des groupements hydroxyles par des groupements acétyles plus volumineux et moins polaires. Cette hypothèse a été confirmée par résonance magnétique nucléaire (El Boustani *et al.*, 2015). Cependant, on remarque que le processus de dégradation des fibres de bois acétylées est plus long comparé à leur état natif. Un comportement similaire a été observé par

Li *et al.* (2009). Cette analyse montre également qu'au-delà de quatre heures d'acétylation, la stabilité thermique des fibres de lin n'est que légèrement influencée par la durée du traitement. Ce comportement est lié à l'évolution de la structure supramoléculaire des fibres au cours de la réaction en raison de l'élimination partielle des extractibles.

Signalons que l'étude de la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques est d'une importance primordiale, principalement dans le cas de leur utilisation en tant que renfort pour les matériaux composites. En effet, la température de dégradation des fibres détermine le choix de la matrice et par conséquent la température de mise en œuvre du composite.

3.3. Effet de l'acétylation sur la mouillabilité des fibres lignocellulosiques

L'étude du comportement des fibres acétylées vis-à-vis des liquides de différentes polarités nous permet de prévoir le comportement des fibres dans les matériaux composites à matrices polymériques. À cet égard, l'effet de la durée d'acétylation sur le caractère hydrophile des fibres de pâte kraft, de PTM et de lin a été étudié en utilisant la méthode de la goutte. L'évolution de l'angle de contact à l'équilibre que forme une goutte d'eau et d'époxy avec la surface des pastilles des fibres, en fonction de la durée de traitement, est présentée dans la figure 7.

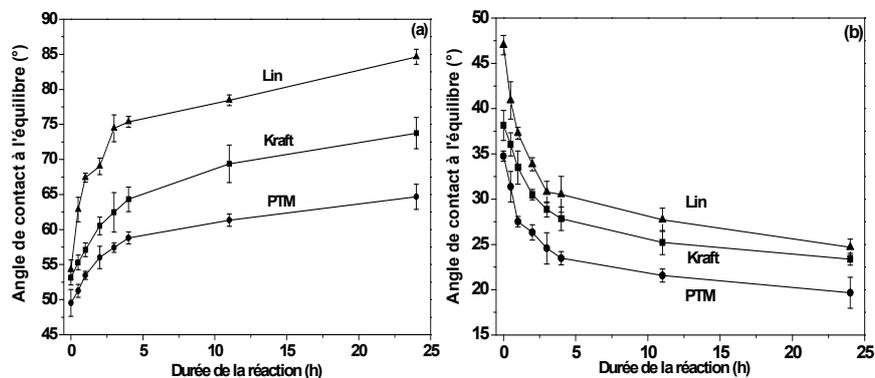


Figure 7. Évolution de l'angle de contact à l'équilibre en fonction de la durée de la réaction (a) eau-fibre et (b) époxy-fibre (El Boustani *et al.*, 2015)

Les résultats obtenus montrent que les fibres non traitées présentent une forte affinité pour l'eau (figure 7a), qui se traduit par de faibles valeurs de l'angle de contact. Après acétylation, ces valeurs augmentent progressivement en fonction de la durée de la réaction indiquant une diminution du caractère hydrophile des fibres et ce par substitution des groupements hydroxyles avec des groupements acétyles moins polaires. Des valeurs de l'angle de contact relativement élevées ont été obtenues. Un comportement similaire a été observé par Rabouin-Milot *et al.* (2013).

Les résultats montrent également que pour une même durée d'acétylation, les fibres de pâte kraft présentent une plus faible affinité pour l'eau comparée à la PTM et ce en raison de leur grande réactivité qui a conduit à une surface avec une densité plus élevée de groupements acétyles. La figure 7 montre aussi que la réduction du caractère hydrophile des fibres de pâte kraft et de PTM devient plus faible à partir d'environ 11 heures de réaction. Ce comportement peut être expliqué par une saturation de la surface en groupements acétyles. Signalons qu'une faible affinité des fibres acétylées pour l'eau réduirait considérablement leur absorption d'humidité. En conséquence, la production de renforts à base de ces fibres améliore la durabilité du composite résultant.

En plus de l'affinité chimique entre les fibres et un liquide donné, la mouillabilité des fibres est également influencée par la porosité et la rugosité des pastilles. Les mesures ont montré que l'acétylation permet d'obtenir des pastilles plus compactes (figure 8). Dans le cas des fibres de pâte kraft et de PTM, ce résultat est lié à la présence d'agglomérats solides formés au cours de l'acétylation et qui sont comprimés sous pression (El Boustani *et al.*, 2015). Cependant leur présence conduit à des surfaces plus rugueuses (figure 9). Dans le cas du lin, l'élimination d'une fraction des extractibles entraîne une défibrillation partielle des faisceaux de lin, qui permet d'obtenir une fraction de fibres individuelles. Ce changement morphologique permet d'avoir des fibres plus flexibles et par conséquent plus comprimables avec une surface lisse. Sur la base de ces résultats, on déduit qu'une porosité réduite et une rugosité élevée contribuent également à l'augmentation de l'angle de contact eau-fibre due à la présence d'air piégé entre la goutte et la surface rugueuse.

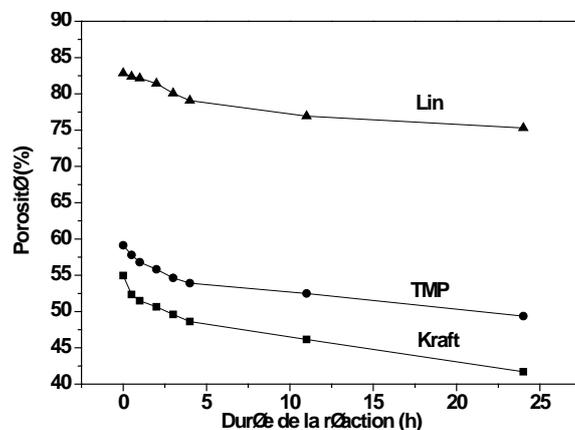


Figure 8. Porosité des pastilles de fibres

Les résultats ont montré également que l'acétylation affecte la cinétique d'absorption des liquides. En effet, la figure 10 montre que la goutte d'eau s'absorbe lentement après acétylation en raison de la diminution du caractère hydrophile des

fibres. Ceci ralentit la pénétration des molécules d'eau à travers la pastille de fibres par la création de forces électrostatiques répulsives. Ce comportement a été observé pour les trois types de fibres. La figure 10 montre également que la vitesse d'absorption de l'eau par les pastilles de pâte kraft est plus lente comparée à la PTM en raison du taux d'acétylation élevé ainsi que la faible porosité des pastilles.

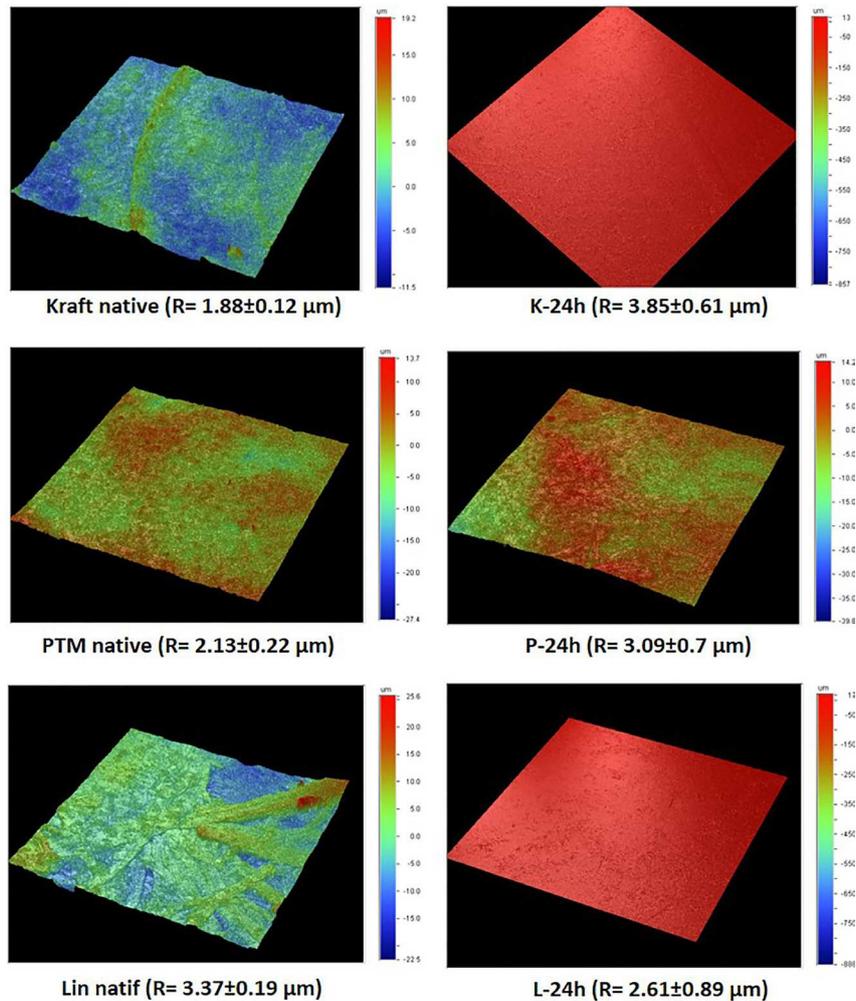


Figure 9. Rugosité des pastilles de fibres de pâte kraft (K), de PTM (P) et de lin (L) à leur état natif et acétylé pendant 24 h (K-24h, P-24h, L-24h)

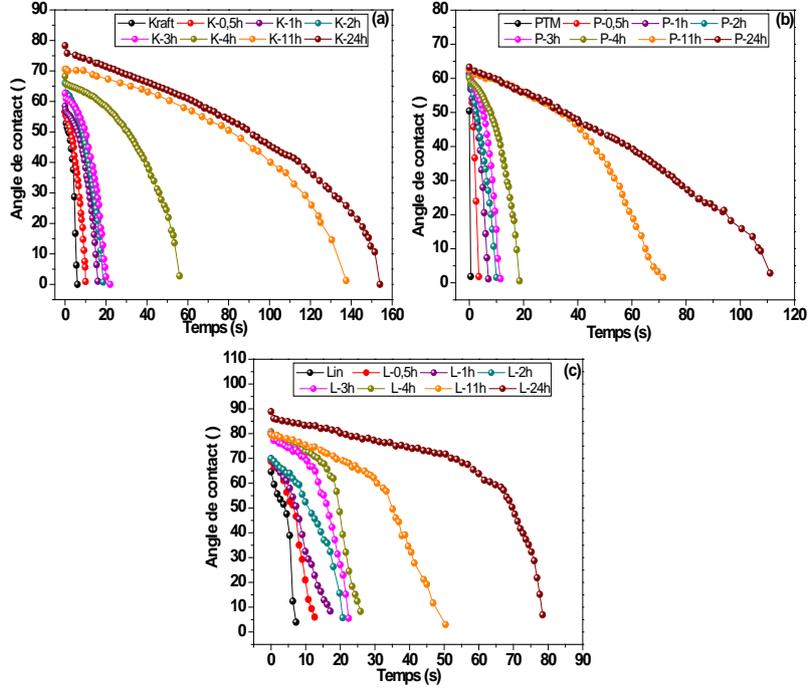


Figure 10. Évolution de l'angle de contact eau-fibre en fonction du temps : a) kraft, b) PTM, c) lin

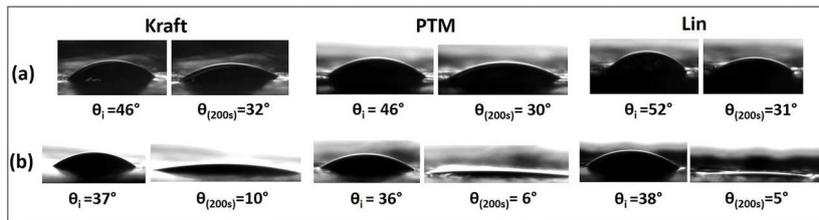


Figure 11. Image de l'évolution de l'angle de contact de l'époxy en fonction du temps des trois fibres dans leur état natif (a) et modifié-24 h (b)

Les résultats de la figure 7a suggèrent que les fibres acétylées seront plus compatibles avec les matrices polymériques non polaires en raison de la présence des groupements acétyles qui peuvent interagir avec ces matrices. En effet, l'évolution de l'angle de contact époxy-fibre en fonction de la durée de la réaction montre que plus le nombre des groupements acétyles est important, plus l'affinité des fibres avec la matrice époxy est élevée (figure 7b). Après 24 heures de réaction,

la valeur de l'angle de contact a diminué de 15° pour la pâte kraft et la PTM et de 23° pour le lin. Les images de l'évolution de l'angle de contact époxy-fibre en fonction du temps montrent clairement la grande affinité des fibres acétylées pour l'époxy (figure 11).

La fibre de lin présente un comportement particulier. En effet, son hydrophobicité augmente rapidement avec la durée du traitement. En outre, ces fibres ont une faible affinité pour les liquides de caractères opposés (eau et époxy). Ce comportement est lié à la contamination de la surface par une cire silicone de caractère hydrophobe (El Boustani *et al.*, 2015) qui explique également les valeurs élevées des angles mesurés sur fibres de lin comparés aux fibres de la pâte kraft et la PTM. L'extraction progressive de cette cire par le milieu réactionnel conduit à un contact direct entre l'anhydride acétique et les groupements non polaires (chaîne alkyle et aromatique) des extractibles du lin ce qui augmente davantage le caractère hydrophobe des fibres.

4. Conclusion

La présente étude a mis au point un procédé d'acétylation à la fois écologique et économique permettant d'avoir des degrés de substitution satisfaisants et dont la valeur dépend de la composition chimique de la fibre. En effet, les résultats ont montré que les fibres de pâte kraft et de PTM présentent les taux d'acétylation les plus élevés en raison de l'accessibilité de leurs sites réactifs contrairement au lin pour lequel l'accès du réactif aux sites hydroxyles de la fibre est minimisé par la présence d'une couche de lubrifiant. Ce problème peut être minimisé par un prétraitement qui permet de décontaminer la surface des fibres. Notre étude antérieure a montré que l'acétylation influence l'ordre supramoléculaire des fibres végétales, ce qui explique la diminution de la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques étudiées. Par ailleurs, l'étude de la mouillabilité des fibres a fait ressortir une diminution de plus en plus marquée du caractère hydrophile lorsque la durée de la réaction augmente. Il a également été constaté que la présence des groupements acétyles à la surface des fibres cellulosiques améliore leur interaction avec la résine époxy non polaire. En conséquence, ces fibres acétylées trouveraient des applications potentielles dans le domaine des composites.

Certes, l'acétylation a été largement étudiée, mais les méthodes de synthèse restent un axe à approfondir dans le but d'établir des procédés qui répondent aux critères de la chimie verte. Par ailleurs, une attention particulière doit être accordée au rapport coût-efficacité de ce traitement chimique afin de maintenir le coût compétitif de la fibre naturelle qui demeure un des principaux avantages de l'utilisation de ces fibres dans les composites.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) pour son appui financier.

Bibliographic

- Adebajo M. O., Frost R. L. (2004). Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, n° 1-2, p. 449-453.
- Baiardo M., Zini E., Scandola T. G. (2004). Flax fiber-polyester composites. *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, n° 6, p. 703-710.
- Baley C., Busnel F., Grohens Y., Sire O. (2006). Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n° 10, p. 1626–1637.
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., Lucka-Gabor, M., Gutowski, V. S. (2008). The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polymer Letters*, vol. 2, n° 6, p. 413-422.
- Bodirlau R., Teaca C. A. (2009). Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Romanian Reports of Physics*, vol. 54, n° 1-2, p. 93-104.
- Brebu M., Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin—A review. *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 44, n° 9, p. 353-363.
- Bridgwater A. V. (1994). Thermogravimetric analysis of the components of biomass. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Volume 1*. Interlaken, Springer, p. 771-783.
- El Boustani M., Brouillette F., Lebrun G., Belfkira A. (2015). Solvent-free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature: Effect on fiber structure and surface properties. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, n° 29.
- Furqan A., Heung Soap C., MyungKyun P. (2015). A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromolecular Materials Engineering*, vol. 300, n° 1, p. 10–24.
- Hans J. M., Bergmann E., Gras R. (2003). Topographie et épaisseur des couches minces. *Traité des matériaux tome 4 : Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie*. Lausanne, Presses Polytechniques et universitaire romandes, p. 7-20.
- Heinze T., Liebert T., Koschella, A. (2006). *Esterification of polysaccharides*, Springer, Heidelberg.
- Hill C. A. S., Jones D., Strickland G., Cetin N. S. (1998). Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. *Holzforschung*, vol. 52, n° 6, p. 623-629.
- Ismail, H., Hamid Abdullah, A., Abu Bakar, A. (2011). Influence of Acetylation on the Tensile Properties, Water Absorption, and Thermal Stability of (High-Density Polyethylene)/(Soya Powder)/(Kenaf Core) Composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, vol. 17, n° 2, p. 132-137.
- Kalia S., Kaith B. S., Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. *Polymer Engineering And Science*, vol. 49, n° 7, p. 1253-1272.

- Khalil H. P. S. A., Rozman H. D., Ahmad M. N., Ismail, H. (2000). Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composites: A study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 39, n° 4, p. 757-781.
- Khalil H. P. S. A., Issam, A. M., Ahmad Shakri, M. T., Suriani, R., Awang, A. Y. (2007). Conventional agro-composites from chemically modified fibres. *Industrial Crops and Products*, vol. 26, n° 3, p. 315-323.
- Li J., Zhang L. P., Peng F., Bian J., Yuan T. Q., Xu F., Sun, R. C. (2009). Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst. *Molecules*, vol. 14, n° 9, p. 3551-3566.
- Olaru N., Olaru L., Vasile C., Ander, P. (2011). Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached Kraft pulps. *Polimery*, vol. 56, n° 11-12, p. 834-840.
- Owen, N. L., Thomas, D. W. (1989). Infrared studies of "Hard" and "Soft" woods. *Applied Spectroscopy*, vol. 43, n° 3, p. 451-455.
- Pandey, K. K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, n° 12, p. 1969-1975.
- Rabouin-Milot F., Lebrun G., Brouillette F. (2013). Wettability evaluation of acetylated flax and Kraft fibers using the Drop Shape Method. *19th International Conference on Composite Materials ICCM 2013*, Montreal.
- Rana A. K., Basak R. K., Mitra B. C., Lawther M., Banerjee, A. N. (1994). Studies of acetylation of jute using simplified procedure and its characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, n° 8, p. 1517-1523.
- Rebouillat S., Letellier B., Steffenino, B. (1999). Wettability of single fibres-beyond the contact angle approach. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 19, n° 3, p. 303-314.
- Silverstein R.M. (1998). *Identification spectrométrique de Composés organiques*, De Boeck, Paris.
- Sun R. C., Sun X. F., Sun J. X., Zhu, Q. K. (2004). Effect of tertiary amine catalysts on the acetylation of wheat straw for the production of oil sorption-active materials. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, n° 2, p. 125-134.
- Sun X. F., Sun R., Sun J. X. (2002). Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, n° 22, p. 6428-6433.
- Tripathy S. S., Di Landro L., Fontanelli D., Marchetti A., Levita G. (2000). Mechanical properties of jute fibers and interface strength with an epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 75, n° 13, p. 1585-1596.
- 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*, vol. 36, n° 8, p. 1110-1118.
- Zafeiropoulos, N.E., Williams, D.R., Baillie, C.A., Matthews, F.L. (2002). Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, n° 8, p. 1083-1093.

