



HAL
open science

Etude de la carbonisation de fibres cellulosiques

Hervé Plaisantin

► **To cite this version:**

Hervé Plaisantin. Etude de la carbonisation de fibres cellulosiques. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1999. Français. NNT: . tel-03621163

HAL Id: tel-03621163

<https://hal.science/tel-03621163v1>

Submitted on 28 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2167

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Hervé PLAISANTIN**
Ingénieur ISMRa

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

ETUDE DE LA CARBONISATION DE FIBRES CELLULOSIQUES

Soutenue le : 10 décembre 1999

Après avis de : MM.

J. CONARD
J. LAHAYE

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.

R. NASLAIN
P. OLRYS
J. CONARD
J. LAHAYE
R. PAILLER
A. GUETTE

Président
Rapporteur
Examineurs

N° d'ordre : 2167

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Hervé PLAISANTIN**
Ingénieur ISMRa

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

ETUDE DE LA CARBONISATION DE FIBRES CELLULOSIQUES

Soutenue le : 10 décembre 1999

Après avis de : MM.

J. CONARD
J. LAHAYE

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. R. NASLAIN
P. OLRY
J. CONARD
J. LAHAYE
R. PAILLER
A. GUETTE

Président
Rapporteur
Examineurs

Ce mémoire de thèse est le fruit d'un travail collectif. Il regroupe les recherches effectuées dans le cadre d'un projet regroupant plusieurs laboratoires de l'université de Bordeaux et un partenaire industriel. Je voudrais ainsi, non seulement remercier les différentes personnes qui sont intervenues dans ce travail, mais aussi attribuer à chacun sa part de "responsabilités" dans le projet.

Le lieu de rattachement de la thèse a été le laboratoire des Composites Thermostructuraux. Je remercie Monsieur le Professeur Naslain, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli et d'avoir mis à ma disposition les moyens du laboratoire.

La thèse a été dirigée conjointement par Messieurs René Pailler et Alain Guelle. Je les remercie chaleureusement pour ce qu'ils m'ont respectivement apporté au cours de ces trois années d'activités communes, humainement et professionnellement, et pour m'avoir épaulé sans heurt et dans la bonne humeur.

Le projet a été conçu, financé et supervisé par la division SEP de SNECMA. Je remercie tout particulièrement Monsieur Pierre Olry, instigateur du projet et rassembleur permanent des énergies, de m'avoir fait profiter de sa passion, et de ses compétences et connaissances. Merci également à Madame Sylvie Loison d'avoir suivi de près ce travail.

Deux laboratoires du campus bordelais, le Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique et l'Institut du Pin, ont fait partie intégrante de ce projet de recherche. Je remercie Messieurs Marc Birot et Jean Paul Pillot, qui sont à l'origine d'une grande partie des travaux relatifs à l'aspect chimique de l'étude, Monsieur Gérard Daudé, dont les connaissances dans le domaine de la cellulose ont été très utiles, et Monsieur le Professeur Jacques Dunoguès, dont l'expérience et les compétences ont été souvent sollicitées.

De nombreuses réunions ont jalonné ce travail. Elles ont été, pour moi, indispensables et motivantes, et traduisent bien l'esprit collectif qui a animé ce projet de recherche. Les mentionner et souligner leur importance sont finalement le meilleur moyen de remercier les participants.

Il a été fait appel à différents laboratoires pour mener à bien un certain nombre d'investigations scientifiques. Je souhaiterais remercier les personnes suivantes pour les travaux qu'ils ont réalisés et pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Les analyses en RMN ont été effectuées au Centre d'Etudes Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques de Talence. Monsieur Michel Pétraud a particulièrement été mis à contribution pour l'interprétation des résultats.

Les analyses en RPE ont été faites au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température, à Orléans. Monsieur Patrick Simon et Mademoiselle Nicole Raimboux sont intervenus activement dans la réalisation des travaux et m'ont fait profiter de leur compétences scientifiques et techniques. Monsieur le Professeur Jacques Conard a joué un rôle déterminant dans l'exploitation des résultats.

Le Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés, à Pessac, a mis à ma disposition ses moyens d'analyse. Les analyses en XPS ont été menées en

collaboration avec Mademoiselle Christine Labrugère, celles en AES et EPMA avec Monsieur Michel Lahaye.

Les analyses en PIXE ont été faites au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan par Monsieur Hervé Guégan.

Les travaux en Py/CG/SM ont été effectués au CESAMO sous la conduite de Monsieur Guy Bourgeois.

Ce travail a été jugé par Messieurs les Professeurs Jacques Conard et Jacques Lahaye. Je les remercie pour cela et pour leur participation au jury de soutenance de la thèse.

Je remercie les différents stagiaires qui ont participé, d'une manière ou d'une autre, à ce vaste travail, Florence Jenicot, Sylvain Scouflaire, Sébastien Pauillac et Armelle Peutat.

Je remercie Messieurs Henri Zawiarta et Gil Hostein, pour leurs interventions en qualité d'administrateur du LCTS.

Et puis, bien sûr, un grand merci amical à tous ceux qui m'ont apporté leur aide au quotidien, Muriel et Bruno pour leur soutien technique, Josette, Florence et Cécile pour le réglage des tracas de tout poil, Michel, pour la gestion du parc informatique, et à tous ceux, ancrés ou de passage au laboratoire, docteurs de la fin de ce millénaire et du début du prochain, qui ont fait de ces trois années une période agréable et vivante.

Merci à la famille, aux amis pour leur soutien et leur présence.

ETUDE DE LA CARBONISATION DE FIBRES CELLULOSIQUES

INTRODUCTION GENERALE

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les fibres de carbone à précurseurs cellulosiques.

<u>1. Caractéristiques.</u>	6
1.1. Fibres à hautes caractéristiques.	6
1.2. Fibres isotropes.	7
1.3. Fibres à caractéristiques intermédiaires.	9
<u>2. Elaboration.</u>	10
2.1. Pyrolyse.	11
<u>2.1.1. Données thermiques et cinétiques.</u>	11
<u>2.1.2. Mécanismes de pyrolyse.</u>	13
<u>2.1.3. Evolution des caractéristiques physicochimiques au cours de la pyrolyse.</u>	18
<u>2.1.4. Influence des paramètres d'élaboration.</u>	19
2.2. Carbonisation.	24
<u>2.2.1. Conditions de la carbonisation.</u>	24
<u>2.2.2. Physicochimie de la carbonisation.</u>	24
<u>2.2.3. Evolution de la porosité et de la texture lors de la carbonisation.</u>	25
2.3. Traitement à haute température.	27
<u>3. Conclusion.</u>	27

CHAPITRE I

Précurseurs cellulosiques et additifs organosiliciés. Caractérisations.

<u>I.1. Techniques de caractérisation.</u>	29
I.1.1. Caractérisation structurale.	29
I.1.2. Analyse des impuretés.	29
I.1.3. Détermination des masses molaires et du degré de polymérisation.	30
I.1.4. Analyses chimiques.	30
I.1.5. Analyse thermogravimétrique.	31

<u>I.2. Précuseurs cellulósiques.</u>	32
I.2.1. Elaboration. Désignation.	32
I.2.2. Caractéristiques morphologiques.	33
I.2.3. Caractéristiques structurales.	34
I.2.4. taux d'impuretés.	35
I.2.5. taux d'humidité.	35
I.2.6. Caractéristiques mécaniques.	36
I.2.7. Dégradation thermique.	37
I.2.8. Bilan.	37
<u>I.3. Additifs organosiliciés.</u>	37
I.3.1. L'additif RTV et ses constituants, PDMS et MQ.	37
I.3.1.1. <u>Données de base. Désignation.</u>	37
I.3.1.2. <u>Détermination des masses molaires.</u>	38
I.3.1.3. <u>Détermination de la structure chimique.</u>	38
I.3.1.4. <u>Dégradation thermique.</u>	40
I.3.1.5. <u>Bilan.</u>	41
I.3.2. Des additifs complémentaires.	41
I.3.2.1. <u>Résine MQbis.</u>	41
I.3.2.2. <u>TES40.</u>	42

CHAPITRE II

**Elaboration de fibres ex-rayonne en présence d'un additif organosilicié.
Influence de l'additif sur les caractéristiques des fibres.**

<u>II.1. Généralités concernant l'étude.</u>	43
II.1.1. démarche expérimentale.	43
II.1.2. Techniques de caractérisation.	43
II.1.2.1. <u>Caractérisations mécaniques.</u>	43
II.1.2.2. <u>Caractérisations physicochimiques.</u>	46
<u>II.2. Suivi des caractéristiques des fibres lors de la transformation thermique de la cellulose en carbone. Etude de l'effet de l'additif organosilicié.</u>	48
II.2.1. Dépôt de l'additif RTV sur le fil de rayonne cell1.	48
II.2.2. Evolution des caractéristiques physiques.	50
II.2.2.1. <u>Analyse thermogravimétrique du fil cell1/RTV.</u>	50
II.2.2.2. <u>Suivi des caractéristiques du fil.</u>	50
II.2.3. Evolution des caractéristiques chimiques.	52
II.2.3.1. <u>Etude de la composition élémentaire.</u>	52

<u>II.2.3.2. Etude de la structure chimique par RMN en phase solide.</u>	52
II.2.4. Evolution des caractéristiques mécaniques.	53
<u>II.2.4.1. Caractérisation mécanique des fibres.</u>	54
<u>II.2.4.2. Caractérisation mécanique des fils.</u>	57
II.2.5. Analyse et rôle du silicium résultant de l'additif dans les fibres de carbone.	58
<u>II.2.5.1. Analyse du silicium dans les fibres ex-cell/RTV.</u>	58
<u>II.2.5.2. Influence du dépôt silicié de surface sur les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone.</u>	62
II.2.6. Analyse de l'état de surface des fibres de carbone.	62
<u>II.3. Action de différents additifs organosiliciés sur les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone.</u>	64
II.3.1. Conditions de mise en oeuvre des additifs.	64
<u>II.3.1.1. Dépôt de l'additif par voie liquide.</u>	64
<u>II.3.1.2. Dépôt de l'additif par voie gazeuse.</u>	64
<u>II.3.1.3. Mise en oeuvre de l'additif au cours de la pyrolyse.</u>	66
II.3.2. Analyse comparative des caractéristiques des fibres et des fils de carbone.	67
<u>CHAPITRE III</u>	
Etude de l'interaction chimique entre des structures glucopyranose et siloxane au cours de leur évolution thermique.	
<u>III.1. Généralités concernant l'étude.</u>	69
III.1.1. Démarche analytique.	69
III.1.2. Préparation des échantillons d'analyse.	70
III.1.3. Techniques d'analyse.	71
<u>III.1.3.1. Résonance magnétique nucléaire en phase solide.</u>	71
<u>III.1.3.2. Spéctrométrie infrarouge.</u>	71
<u>III.1.3.3. Spectrométrie des photoélectrons.</u>	71
<u>III.1.3.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.</u>	73
<u>III.1.3.5. Résonance paramagnétique électronique.</u>	73
<u>III.2. Etude du système simplifié cellobiose/résine.</u>	75
III.2.1. Etude de l'évolution chimique des résidus de pyrolyse par RMN en phase solide et spectrométrie IR.	75
<u>III.2.1.1. Analyse en CP/MAS ¹³C RMN.</u>	75
<u>III.2.1.2. Analyse en CP/MAS ²⁹Si RMN.</u>	76

<u>III.2.1.3. Analyse en DRIFT.</u>	77
III.2.2. Analyses complémentaires en XPS, Py/CG/SM et RPE.	77
<u>III.2.2.1. Analyse en XPS.</u>	77
<u>III.2.2.2. Analyse en Py/CG/SM.</u>	78
<u>III.2.2.3. Analyse en RPE.</u>	79
III.2.3. Bilan des analyses. Interaction chimique entre le cellobiose et la résine pyrolysés.	81
<u>III.3. Extrapolation au cas de la rayonne cell1.</u>	83
III.3.1. Rôle du sodium.	83
<u>III.3.1.1. Etude en ²⁹Si CP/MAS RMN.</u>	83
<u>III.3.1.2. Etude en ¹³C CP/MAS RMN.</u>	83
III.3.2. Cas du mélange cell1/MQ.	84
<u>III.3.2.1. Etude en ²⁹Si CP/MAS RMN.</u>	84
<u>III.3.2.2. Etude en Py/CG/SM.</u>	84
<u>CHAPITRE IV</u>	
Action d'un additif organosilicié sur la cellulose au cours de son évolution thermique vers le carbone. Bilan et application. Elaboration sous tension mécanique de fibres ex-cellulose.	
<u>IV.1. Action d'un additif organosilicié sur la cellulose au cours de son évolution thermique vers le carbone. Bilan.</u>	85
<u>IV.2. Application de l'action de l'additif RTV. Elaboration sous tension mécanique de fibres ex-cellulose.</u>	87
IV.2.1. Mise en évidence de l'importance de la présence de RTV lors de l'élaboration sous tension mécanique de fibres ex-cellulose.	87
<u>IV.2.1.1. Démarche expérimentale.</u>	88
<u>IV.2.1.2. Résultats expérimentaux.</u>	88
IV.2.2. Elaboration sous tension mécanique variable. Effets de la tension appliquée sur les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone.	89
<u>IV.2.2.1. Conditions expérimentales.</u>	89
<u>IV.2.2.2. Etude des variations dimensionnelles des fibres et des fils.</u>	90
<u>IV.2.2.3. Caractéristiques mécaniques des fibres de carbone élaborées sous tension mécanique.</u>	91

CHAPITRE V

Influence de divers paramètres d'élaboration sur les caractéristiques des fibres ex-cellulose.

<u>V.1. Influence du précurseur cellulosique.</u>	95
V.1.1. Démarche expérimentale.	95
V.1.2. Caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone issus des différents précurseurs.	95
<u>V.2. Influence du prétraitement sous air.</u>	97
V.2.1. Effet du prétraitement sur les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone.	97
V.2.2. Mise en évidence de phénomènes de relaxation.	98
<u>V.2.2.1. Conditions expérimentales.</u>	98
<u>V.2.2.2. Evolution des contraintes internes au cours de la pyrolyse.</u>	98
<u>V.3. Influence d'un additif minéral, NH₄Cl.</u>	99
V.3.1. Conditions de mise en oeuvre de l'additif.	99
V.3.2. Effet de l'additif sur la pyrolyse de la cellulose.	99
V.3.3. Effet de l'additif sur les caractéristiques des fibres et des fils de carbone.	100
V.3.4. Actions cumulées d'un additif minéral et d'un additif organosilicié.	102
<u>V.3.4.1. Conditions de mise en oeuvre de l'additif.</u>	102
<u>V.3.4.2. Résultats expérimentaux.</u>	102

CONCLUSION GÉNÉRALE. 103

REFERRENCES BIBLIOGRAPHIQUES. 106

ANNEXE.

Traitement de carbonisation des fils de cellulose.

<u>1. Conditions de dépôt de l'additif.</u>	121
1.1. Désensimage du fil de cellulose.	121
1.2. Dépôt de l'additif sur le fil de cellulose.	121
<u>2. Conditions de la carbonisation.</u>	121

<u>3. Dispositifs expérimentaux.</u>	122
3.1. Dispositif d'élaboration d'un fil ex-cellulose à retrait libre.	122
3.2. Dispositif d'élaboration d'un fil ex-cellulose en présence d'un additif volatil .	123
3.3. Dispositif d'élaboration sous tension mécanique d'un fil ex-cellulose.	123
3.4. Dispositif de mesure des forces de retrait développées au sein du fil.	123

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites sont aujourd'hui couramment utilisés en tant qu'éléments de structure. Leur constitution leur permet en effet d'allier des performances mécaniques élevées, en termes de rigidité, de résistance à la rupture et de tenue à la fatigue, et une grande légèreté. Ils trouvent des applications aussi bien dans le secteur de la haute technologie, par exemple dans l'industrie aéronautique et spatiale, que dans des domaines d'activité plus communs, tel celui des sports et loisirs.

Un matériau composite peut être défini comme un solide hétérogène composé de deux phases. L'une, généralement fibreuse, constitue le squelette et joue le rôle de renfort, et l'autre, la matrice, lie les fibres entre elles, donne sa forme au matériau et protège le renfort des agressions extérieures. Le type de la matrice permet de distinguer trois grandes familles de composites énumérées ici dans l'ordre croissant de leur tenue thermique : les composites à **matrice organique**, formée d'une résine polymérique, les composites à **matrice métallique**, qui peut être un alliage léger, à base d'aluminium ou de magnésium, ou du titane, les composites à **matrice réfractaire**, constituée de matériaux réfractaires tel le carbone ou le carbure de silicium.

Les fibres longues de carbone sont un matériau privilégié de renfort des composites structuraux qui présente la particularité de pouvoir être utilisé dans les trois familles décrites précédemment. Elles ont bénéficié, depuis leur apparition au début des années 1960, d'avancées scientifiques et technologiques considérables qui ont permis une amélioration continue de leurs caractéristiques mécaniques. Elles sont bien sûr en concurrence avec d'autres types de fibres, telles que les fibres d'aramide et les fibres de verre lorsqu'elles interviennent dans les composites à matrice organique ou les fibres de carbure de silicium dans le domaine des composites thermostrostructuraux.

Les fibres de carbone sont d'une manière générale obtenues par **pyrolyse et carbonisation de fibres organiques appelées précurseurs**. Elles peuvent aussi être élaborées par dépôt gazeux à partir d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques. L'élaboration des fibres de carbone à partir d'un précurseur organique s'effectue selon des procédés variés dans lesquels interviennent diverses étapes :

- Le précurseur organique, synthétique ou naturel, est filé sous forme de fibres, à l'état fondu ou en solution.
- Le précurseur filé subit, si cela est nécessaire, une étape d'oxydation qui le rend infusible. Il conserve ainsi son caractère fibreux au cours des étapes ultérieures.
- Le précurseur subit un traitement thermique de pyrolyse, le plus souvent en atmosphère inerte. La pyrolyse s'accompagne d'un départ d'espèces volatiles et s'effectue avec une perte de masse. Un réseau enrichi en élément carbone se forme.

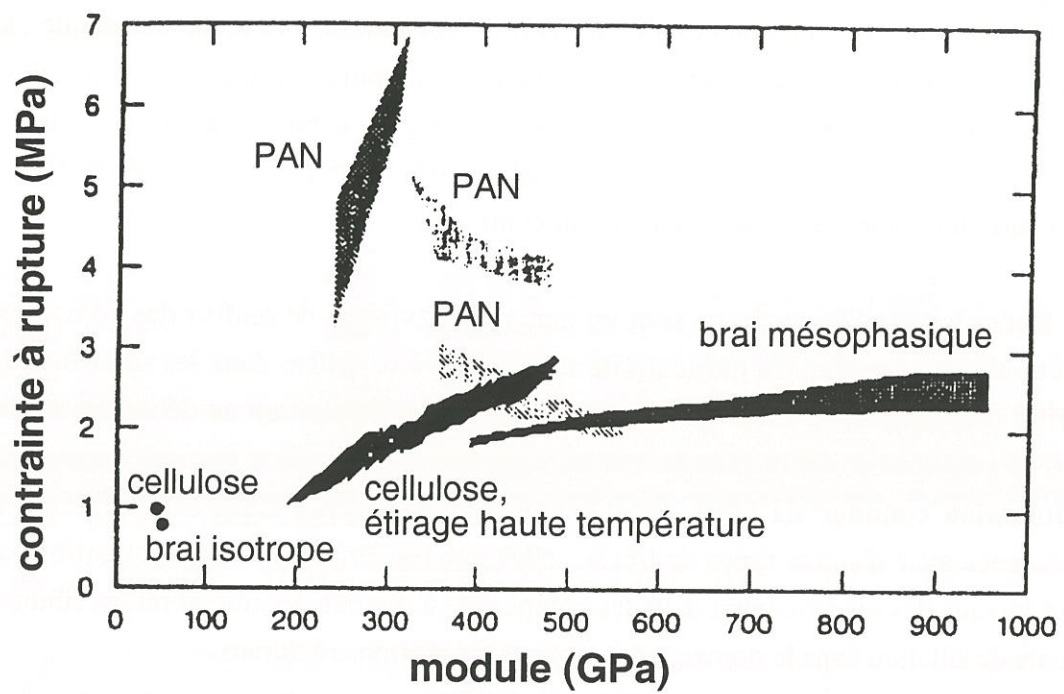


Figure 1 : Caractéristiques mécaniques en traction monofilamentaire des fibres de carbone [Singer,94].

Au cours de la carbonisation jusqu'à 1000-1500°C, la structure de la fibre de carbone apparaît. Elle est caractérisée par des domaines plus ou moins étendus et orientés de carbone turbostratique.

- Un traitement à plus haute température entre 2000 et 3000°C permet d'affiner la structure et la texture de la fibre.

L'application d'une tension mécanique sur la fibre au cours d'au moins une étape de l'élaboration s'avère nécessaire pour améliorer les propriétés mécaniques du carbone final.

L'intérêt économique des différents précurseurs peut ainsi être jugé, dans le cadre d'une exploitation commerciale des fibres de carbone en tant que renforts des composites, en prenant en compte les facteurs suivants :

- le coût du précurseur.
- la cinétique de l'étape d'oxydation.
- le rendement massique de la carbonisation
- le processus d'application de la tension mécanique, et en particulier les conditions thermiques dans lesquelles il doit être exécuté.

Les principaux précurseurs utilisés aujourd'hui sont les copolymères synthétiques acryliques composés majoritairement de monomères acrylonitriles (**PAN**). Le PAN présente deux avantages majeurs : le rendement de carbonisation est élevé (d'environ 45 %) et l'application de la tension mécanique sur la fibre peut être effectuée à basse température durant une étape d'étirage et d'oxydation de la fibre en atmosphère humide. Les précurseurs acryliques ont bénéficié des principaux efforts de développement industriel et constituent actuellement le principal précurseur des fibres de carbone à haute résistance à la rupture. Leur défaut majeur est la cinétique de l'étape d'oxydation, nécessairement lente.

Un certain type de **brais**, oligomères de composés aromatiques comportant des chaînes aliphatiques, présente après traitement à basse température un haut degré d'anisotropie sous la forme d'une phase de type cristal liquide, dite **mésophase**. Un étirage de cette mésophase carbonée pendant l'étape de filage permet l'élaboration de fibres de carbone de très haut module, mais dont la contrainte à rupture est globalement inférieure à celle des fibres issues des précurseurs de type PAN. Ce type de précurseur présente un taux massique de carbonisation supérieur à 70%. La principale difficulté technologique de l'élaboration des fibres ex-brai mésophasique est l'opération de filage de la mésophase [Luickx,94]. Un accroissement de la fraction mésophasique est en effet associé à une augmentation de la viscosité du brai préjudiciable au filage.

Les matériaux **cellulosiques** et les brais isotropes ont aussi connu un certain développement industriel. Ces précurseurs conduisent cependant à des fibres carbonisées de texture isotrope possédant de faibles propriétés mécaniques. Dans une recherche de l'amélioration des performances mécaniques, les fibres de carbone isotropes n'occupent pas une place de choix. Elles présentent cependant un réel intérêt stratégique dans le domaine de la protection thermique en tant que renfort des matériaux d'ablation pour l'industrie aérospatiale. Leur faible conductivité thermique est dans ce cas mise à contribution. Elles sont aussi exploitées en tant que fibres activées. L'obtention de fibres mécaniquement performantes nécessite d'effectuer un traitement à haute température sous tension mécanique. Cette étape est rédhibitoire en termes de coût de production. Les précurseurs cellulosiques présentent de plus un faible rendement en carbone, de l'ordre de 20%.

Des travaux de prospection ont été et sont encore menés dans le but de mettre au point de nouveaux précurseurs présentant un rendement élevé de carbonisation ou ne nécessitant pas d'étape d'oxydation ou d'étirage à haute température. Ils portent essentiellement sur des polymères synthétiques tels que les polyacétylène, polyimide, polyamide [O'Neil,79] ou polyphénylène [Newell,93].

Les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone sont ainsi étroitement liées au précurseur et au procédé d'élaboration. Elles couvrent aujourd'hui une large gamme qui s'étend sur plus d'une décade : le module d'Young varie entre 30 et 900 GPa et la contrainte à rupture entre 600 et 7000 MPa (figure 1).

Les matériaux cellulosiques sont historiquement les premiers précurseurs des fibres de carbone. La conservation du caractère fibreux de la cellulose lors de sa carbonisation peut être simplement vérifiée en chauffant un morceau de bois en atmosphère inerte. Une première exploitation des **fibres ex-cellulose** a été l'utilisation par Edison, à la fin du XIX^{ème} siècle, de fibres carbonisées de cellulose naturelle, extraite du bambou, en tant que filaments des premières lampes à incandescence. Beaucoup plus tard, au début des années 60, des fibres de carbone issues de cellulose artificielle et présentant des caractéristiques mécaniques suffisamment élevées pour être exploitées en tant que renfort dans les matériaux composites ont fait l'objet d'études expérimentales. Ces études ont abouti à l'exploitation commerciale de fibres présentant des modules supérieurs à 300 GPa obtenues par un procédé d'étirage à haute température de fibres de rayonne carbonisées. Elles ont été initialement produites par Union-Carbide sous les dénominations Thornel 25,50,75 [Epreman,70]. Ces fibres présentaient, et présentent toujours, comme on l'a vu précédemment, des désavantages notoires vis à vis des autres fibres de carbone de haut module à précurseurs de type PAN qui sont apparues sur le

marché dans la même période : le rendement massique de carbonisation est faible et le coût de leur production est élevé. C'est pour cela qu'elles n'ont pas connues un développement économique équivalent à celui des fibres ex-PAN.

Aujourd'hui, la production des fibres à précurseurs cellulosiques est essentiellement américaine et russe et concerne les **fibres de carbone isotropes à faible conductivité thermique**.

Une démarche essentiellement empirique a progressivement amené les fabricants de fibres ex-cellulose à optimiser les procédés d'élaboration. Parmi les multiples moyens mis en oeuvre, l'utilisation d'**adjuvants de pyrolyse organosiliciés** a fait l'objet de dépôts de brevets [Kazakov,95b] [Kazakov,95c], et est mentionnée dans la littérature scientifique [Kazakov,91] [Kazakov,95a]. Cependant, la description des additifs reste succincte et leurs mécanismes d'action sur les processus de pyrolyse de la cellulose en carbone ne sont pas précisés. Les travaux menés dans le cadre de la présente thèse s'articulent autour de plusieurs questions.

- Quels sont les **effets d'un additif organosilicié** sur les caractéristiques des fibres lors de l'évolution thermique de la cellulose vers le carbone ? Une attention particulière est portée sur les **caractéristiques mécaniques** des fibres et des fils de carbone.
- Quels **types de composés organosiliciés** engendrent les effets les plus significatifs ? On cherchera à mettre en évidence les caractéristiques physicochimiques de l'additif qui déterminent son action sur les fibres.
- Quels sont les **mécanismes physicochimiques** qui sont mis en jeu lors de l'interaction entre l'additif et la fibre au cours de la pyrolyse et comment cette interaction aboutit à l'amélioration du carbone ex-cellulose ?

Cette étude, portant spécifiquement sur l'usage des additifs organosiliciés, s'inscrit dans une démarche plus générale qui consiste à déterminer comment il est possible d'obtenir des fibres et des fils de carbone ex-cellulose satisfaisants du point de vue des propriétés mécaniques dans le cadre d'un procédé d'élaboration opérationnel à l'échelle industrielle et qui présente certaines caractéristiques originales :

- Une étape préalable à la pyrolyse s'effectue à basse température sous air.
- La durée de la pyrolyse est courte par rapport à celle des procédés d'élaboration conventionnels, dans lesquels il est préconisé de pyrolyser lentement la cellulose, à des vitesses de chauffe comprises entre 5°C/heure et 50°C/heure jusqu'à 400°C [Ford,63] [Cross,64].
- La température maximale du traitement thermique est limitée à 1200°C.

Les deux dernières conditions se justifient par les exigences industrielles liés aux coûts de production de ce type de fibre ex-cellulose.

Le mémoire de thèse est divisé en un préambule bibliographique et en 5 chapitres détaillant les travaux expérimentaux.

- La **revue bibliographique** porte spécifiquement sur les fibres de carbone ex-cellulose. L'étude de ces fibres présente l'avantage de pouvoir être abordée sous le double aspect des fibres isotropes et des fibres mécaniquement performantes. La synthèse bibliographique a pour but de regrouper les données scientifiques ayant trait à l'élaboration et la caractérisation des fibres ex-cellulose et de les corréler aux connaissances acquises dans le domaine plus vaste de la dégradation thermique de la cellulose.

- La première partie consiste en une **présentation des précurseurs cellulosiques et des additifs organosiliciés** étudiés.

- La deuxième partie décrit **l'évolution des caractéristiques des fibres au cours de la carbonisation** menée en présence ou en l'absence d'additif. L'étude des **caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone**, élaborés en présence de **divers additifs** qui se distinguent par leur constitution chimique et leurs caractéristiques physiques, permet **d'identifier et de distinguer les effets** des additifs.

- L'étude de **l'interaction chimique** entre des composés chimiques simples représentatifs de la cellulose et de l'additif, menée dans la troisième partie, est un complément des travaux décrits précédemment, indispensable à la compréhension de l'action de l'additif. Elle permet de préciser les **fonctions chimiques** qui interviennent dans l'interaction et **d'expliquer les mécanismes réactionnels** se produisant entre l'additif et la fibre.

- Un **bilan** des résultats est proposé dans la quatrième partie. Il consiste en une corrélation entre les effets de l'additif sur les caractéristiques mécaniques des fibres d'une part et entre les phénomènes physicochimiques intervenant dans l'interaction entre l'additif et la fibre d'autre part. Ce bilan est suivi d'une illustration du rôle de l'additif qui conduit à l'élaboration, par **application d'une tension mécanique** au cours de la pyrolyse, de fibres ex-cellulose possédant des caractéristiques mécaniques améliorées.

- La cinquième partie est une étude complémentaire qui regroupe l'influence de certains facteurs sur les propriétés mécaniques des fibres de carbone : le type du précurseur, le prétraitement thermique sous air à 170°C, l'utilisation d'un additif minéral, NH₄Cl.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les fibres de carbone à précurseurs cellulosiques

1. Caractéristiques.

Les différentes fibres ex-cellulose peuvent être regroupées en trois catégories, à l'intérieur desquelles on peut trouver une cohérence des propriétés physiques, et qui sont élaborées selon des procédés distincts.

- Les fibres qui ont subi une tension mécanique au cours d'un traitement thermique à haute température présentent une rigidité et une résistance élevées en relation avec une forte anisotropie texturale. Elles sont regroupées par la suite sous les termes "fibres à **hautes caractéristiques**" [Legendre,92].
- Les fibres carbonisées dites "**isotropes**" présentent des caractéristiques mécaniques modestes.
- Certaines fibres ex-cellulose présentent des caractéristiques mécaniques intermédiaires. Elles sont rassemblées sous les termes "fibres à **caractéristiques intermédiaires**".

1.1. Fibres à hautes caractéristiques.

Ces fibres sont apparues sur le marché au milieu des années 60 aux USA (Union-Carbide puis Hitco). Elles ont fait l'objet plus récemment d'études expérimentales en Russie [Budnitskii,90]. Leurs caractéristiques mécaniques (obtenues en traction monofilamentaire) sont présentées au tableau 1. Le module d'Young des fibres Thornel peut directement être relié au degré d'étirage effectué pendant le traitement thermique à 2800°C [Bacon,74].

	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	
Thornel 50 (UC)	345	2070	0,6	*
Thornel 75 (UC)	517	2520	0,5	*
Thornel 100 (UC expérimental)	690	3440	0,5	*
HMG-50 (Hitco)	345	2070	0,6	**
CS-3 (expérimental)	716	2820	0,4	***
expérimental (Russie)	700	3000	0,4	****

Tableau 1 : Caractéristiques mécaniques des "fibres à hautes caractéristiques".

* [Epremian,70], ** [O'Neil,79], *** [Diefendorf,75], **** [Budnitskii,90]

La texture des fibres d'Union-Carbide a été étudiée en microscopie électronique en transmission (MET) [Bacon, 71]. Des sections transversale et longitudinale des fibres ont révélé un agencement interne qui serait constitué de fibrilles d'environ 50 nm de diamètre. La surface striée des fibres et l'aspect granuleux des faciès de rupture observés en microscopie électronique à balayage (MEB) reflèteraient cette texture fibrillaire, issue selon les auteurs de la structure du précurseur. La présence de fibrilles dans les fibres de cellulose régénérée n'a cependant jamais été mise en évidence, sauf dans le cas particulier des fibres polynosiques. Une importante microporosité fermée (constituée de pores oblongs, alignés selon l'axe de la fibre et séparés par des empilements de plans de graphène de 6 à 9 nanomètres de large) est également présente. Cette description est en accord avec la mesure du paramètre L_c (étendue dans la direction orthogonale aux plans de graphène des domaines organisés) effectuée par Diefendorf [Diefendorf,72] sur les fibres CS-3 (6,4 nm).

La texture particulière de ces fibres permettrait d'expliquer l'évolution non linéaire de leur courbe de comportement mécanique lors d'une sollicitation en flexion [Bacon,70] : les fibrilles se déforment indépendamment les unes des autres après rupture des liens interfibrillaires au-delà d'un certain seuil de déformation.

1.2. Fibres isotropes.

Il s'agit de fibres ayant subi une température maximale de carbonisation de 1000 à 1500°C. Les caractéristiques monofilamentaires de quelques-unes de ces fibres sont présentées au tableau 2.

	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	
WYB (UC)	34	620	1,8	*
VYB (UC)	41	830	2,0	*
GY2-1 (Hitco)	28	1380	4,9	*
GSCY (Carborundum)	28	970	3,5	*
CX5/CX2 (Polycarbon)	28	1200	4,3	*
Ural Viskum (Russie)	60	1200-1500	2-2,5	**

Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des fibres isotropes.

* [O'Neil,79], ** [Kazakov,91]

Les faibles valeurs de module d'Young sont associées à un agencement très **désordonné** de plans de graphène d'extension réduite, de l'ordre de 3 nm [Bacon,71]. On retrouve

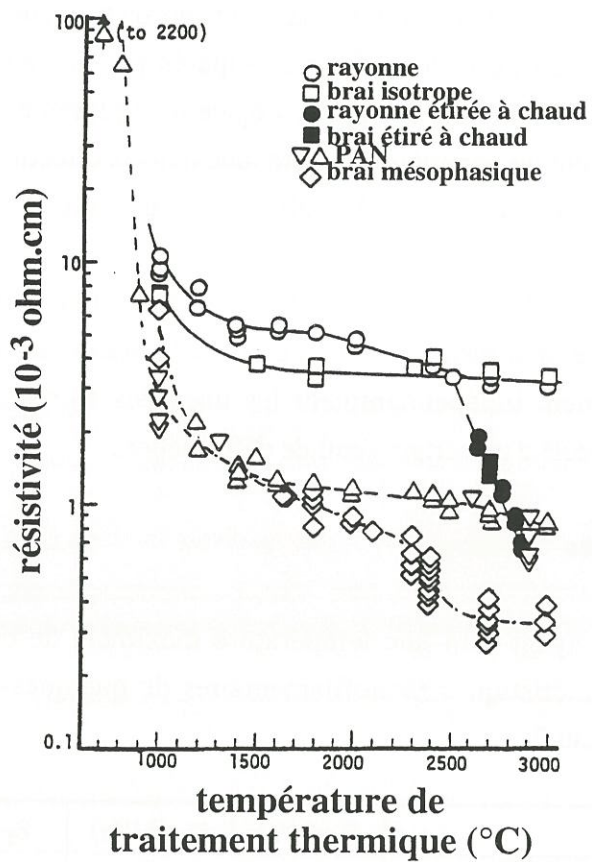


Figure 1 : Résistivité électrique mesurée à 0°C de différentes fibres de carbone.
 [Fischbach,79]

une description équivalente pour des résidus de poudre de cellulose Whatman traitée sous azote à 1200°C [Masters,84]. Des observations en microscopie électronique à haute résolution ont en effet mis en évidence dans ce matériau une texture désordonnée constituée de petits empilements de 2 à 3 plans de graphène distordus d'environ 1 nm. On retrouve ici la description des carbones dits "non graphitiques" [Oberlin,84].

Le caractère isotrope de ces fibres leur confère des propriétés mécaniques originales : le rapport de la résistance en tension sur la résistance en compression est ainsi proche de l'unité (il est de 1,8 dans le cas des fibres ex-cellulose de haut module) [Bacon,74] et leurs caractéristiques mécaniques transversales sont supérieures à celles des fibres ex-PAN [Bacon,89].

	précurseur	El (GPa)	Et(GPa)	Gt (GPa)
T 300	PAN	205	14,4	4,9
T 50	PAN	354	10,2	3,3
WYB	cellulose	51	15,0	9,0

Tableau 3 : Caractéristiques mécaniques transversales (t) et longitudinales (l) de fibres ex-PAN (T50 et T300) et ex-cellulose de bas module (WYB).

[Bacon,89]

(caractéristiques évaluées à partir d'essais de sollicitation dynamique sur composite fibre/époxy unidirectionnel)

De même, leurs propriétés de conduction électrique sont dépendantes de leur texture. Les fibres bas module de Union-Carbide présentent une résistivité de l'ordre de 10^{-2} ohm.cm mesurée à 0°C, comparable à celle des fibres à précurseurs de brais isotropes et supérieure d'une décade à celle des fibres de carbone orientées (figure 1) [Fischbach,79]. La résistivité de la fibre russe Ural mesurée à 25°C est du même ordre de grandeur [Klimenko,92]. Cependant, une mesure comparative effectuée sur une fibre à précurseur PAN donne une valeur légèrement supérieure. Les auteurs soulignent le caractère contradictoire de leurs mesures avec les données bibliographiques.

Le coefficient d'expansion thermique longitudinal des fibres WYB est positif et supérieur à celui des fibres ex-cellulose de haut module [Bacon,74].

L'état de surface de fibres de rayonne (NAR) traitées à 1260°C a été étudié à l'aide de plusieurs techniques analytiques complémentaires [Elmset,93]. La surface spécifique déduite de l'analyse BET à partir des isothermes d'adsorption de l'azote est de 50 m²/g. Il est nécessaire d'effectuer un important dégazage au préalable (sous vide primaire à 300°C

pendant 16 heures) afin d'éliminer l'eau adsorbée. Ces fibres sont en effet fortement hydrophiles (taux d'humidité massique de 13,7 % dans une atmosphère contenant 95% d'eau). Les taux atomiques de sodium et d'oxygène déterminés par XPS sont respectivement 5,2% et 15%. Une importante **rugosité de surface** a été de plus observée par microscopie à force atomique (AFM). La porosité et les hétéroatomes O et Na sont localisés, d'après les auteurs, dans les zones rugueuses qui sont la conséquence de la carbonisation des goudrons redéposés sur la fibre lors de la pyrolyse. La rugosité de surface est éliminée par un traitement à plus haute température (de 1400°C à 1650°C). Il a été observé conjointement une diminution de la surface spécifique et du taux de sodium et d'oxygène en surface.

1.3. Fibres à caractéristiques intermédiaires.

Certaines fibres de carbone à précurseurs cellulosiques présentent des modules d'Young compris entre 100 et 200 GPa .

	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	
HMG-25 (Hitco)	172	2030	1,2	*
Ural 25 (Russie)	150-200	1700-2000	1-1,1	**
HC VI	97	1650	1,7	***

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques des "fibres à caractéristiques intermédiaires".

* [Donnet,90], ** [Konkin,85], *** [Kobets,97]

L'observation des faciès de rupture au MEB des fibres HC VI, ainsi que de fibres ex-PAN, après décapage par plasma ionique a servi de base aux auteurs [Kobets,97] pour décrire la fibre de carbone comme un agencement de fibrilles, de diamètre moyen 0,3 μm dans le cas de la fibre HC VI, liées par une matrice de carbone amorphe. On retrouve la description microfibrillaire des fibres de haut module proposée par Bacon [Bacon,71]. Cette description "composite" de la fibre de carbone présente l'avantage de pouvoir donner lieu à des évaluations mécaniques mais manque de réalisme physique. Les fibrilles observées pourraient être un artéfact dû au décapage ionique.

2. Elaboration.

La **cellulose** est un polymère organique constitué d'enchaînements d'unités glucopyranose liées par des liaisons glycosidiques tel que deux unités glucoses consécutives sont inversées l'une par rapport à l'autre de 180° suivant l'axe principal de la chaîne. Elle peut ainsi être décrite comme un **polymère linéaire stéréorégulier du cellobiose** de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_{2n}$.

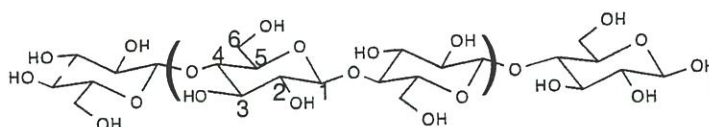


Figure 2 : Structure moléculaire de la cellulose.

La présence de nombreuses liaisons hydrogène intra et intermoléculaires lui confère une structure semi-cristalline et une texture supramoléculaire fibreuse [Klemm,98a]. Il s'agit en outre d'un matériau infusible qui évolue, lorsqu'il est traité thermiquement en atmosphère inerte, vers la formation d'un résidu carboné constitué d'un réseau bidimensionnel de structures polyaromatiques. Le résidu solide **conserve au cours de son évolution le caractère fibreux** du précurseur cellulosique sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une étape préalable d'oxydation, comme c'est le cas pour les autres précurseurs des fibres de carbone. Cette particularité a été reliée à la forte teneur en oxygène du motif chimique initial de la cellulose [Oberlin,79]. Les modifications chimiques et structurales drastiques qui se produisent au cours de la pyrolyse entraînent un certain nombre de conséquences physico-chimiques. On observe un départ considérable de composés organiques de masses moléculaires variables qui ont été classés selon leur différence de volatilité [Madorsky,56]. On distingue pratiquement les "goudrons" qui se déposent dans les zones froides du réacteur et les "produits volatils" qui s'échappent sous l'action du flux gazeux. Le rendement en carbone est par conséquent faible. Il varie fortement en fonction du précurseur cellulosique et des paramètres du traitement thermique et est dans tous les cas inférieur à 44,5 %, hypothèse idéale où les 6 atomes de carbone de chaque cycle glucose restent dans le résidu solide. On observe de même un retrait volumique important se traduisant par un amincissement des fibres et un retrait longitudinal de l'ordre de 30%. Enfin, le désordre du matériau final est l'ultime conséquence de la complexité des processus physico-chimiques de la transformation de la cellulose en carbone.

Il est conventionnel de distinguer trois étapes dans l'élaboration des fibres de carbone ex-cellulose :

- la **pyrolyse** jusqu'à 500-600°C qui correspond à la dégradation thermique de la cellulose et à la formation d'un résidu carboné,
- la **carbonisation**, dont la température finale varie de 900 à 1500°C, qui correspond à la formation des structures polyaromatiques caractéristiques des fibres de carbone,
- un éventuel traitement à une température supérieure à 2000°C.

2.1. Pyrolyse.

Il se produit entre 200 et 500°C un ensemble de processus physicochimiques d'une grande complexité. La pyrolyse de la cellulose a été étudiée dans de nombreux cadres : élaboration des fibres ex-cellulose, mais aussi pyrolyse de la biomasse, protection des matériaux cellulosiques contre le feu, ou production de charbon de bois. Il existe ainsi dans la littérature scientifique de nombreuses données expérimentales qui permettent d'acquérir une connaissance approfondie des processus de dégradation thermique de la cellulose et de l'influence de certains paramètres de la pyrolyse. Ces travaux expérimentaux ont été résumés il y a une vingtaine d'années par Konkin [Konkin,74] [Konkin,85]. De nouvelles recherches permettent aujourd'hui de compléter ces données.

2.1.1. Données thermiques et cinétiques.

Le suivi des pertes de masse en fonction de la température en ATG des différents types de cellulose permet de distinguer deux étapes dans l'évolution thermique : l'élimination de l'eau libre et de l'eau associée, adsorbées physiquement sur les fibres, entre 120°C et 150°C suivie de la **dégradation principale entre 300°C et 400°C**. La zone de dégradation principale et les pertes de masse finales dépendent de la vitesse de montée en température [Milosavljevic,96] et des caractéristiques de la cellulose (cristallinité, degré de polymérisation), comme l'illustrent les données regroupées au tableau 5.

	T _{max} °C	résidu à 400°C %	v °C/min	
coton (DP=800)	361	17	10	*
cellulose Whatman	343		10	**
rayonne (DP =350-400)	335	13	10	*
rayonne (DP=300-500)	342		10	***

Tableau 5 : Caractéristiques de la pyrolyse sous azote (ATG) de matériaux cellulosiques.

(T_{max} : température associée à la vitesse maximale de la dégradation

v : vitesse de la montée en température)

* [Huang,98], ** [Soares,95], *** [Yang,96]

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues à partir des données cinétiques de la pyrolyse varient de même selon le précurseur [Basch,73] et les paramètres du traitement thermique (température [Milosavljevic,96] et vitesse de montée en température [Soares,95]) mais aussi selon la méthode d'analyse mathématique employée [Majdanac,87]. Il a été cependant possible de distinguer deux processus chimiques associés à deux valeurs d'énergie d'activation différentes [Basch,73] : la déshydratation des motifs cellobiose et la rupture des chaînes cellulosiques se produisant dans les zones amorphes (Ea≈125 kJ/mol) d'une part, et la dépolymérisation avec formation de lévoglucosane (1,6-anhydro-β-D glucopyranose, représenté à la figure 4) dans les parties cristallines (Ea≈250 kJ/mol) d'autre part. Une méthode originale, basée sur la diffraction de RX aux petits angles [Dobrovol'skaïa,78] a conduit à une évaluation de l'énergie d'activation spécifique à la pyrolyse des zones amorphes qui est de l'ordre de grandeur des valeurs précédentes (entre 125 et 215 kJ/mol).

Les analyses en ATD et DSC montrent qu'il se produit successivement un processus endothermique associé à la dégradation des motifs de la cellulose et un processus exothermique relié aux réactions entre les produits primaires de la dégradation [Konkin,74]. Un bilan bibliographique récent des mesures calorimétriques concernant la pyrolyse de la cellulose a montré que la réaction pouvait être globalement exothermique ou endothermique. Les auteurs ont de plus observé à partir de leurs données expérimentales une diminution du caractère endothermique avec l'augmentation du rendement massique de pyrolyse. Ils ont mené en complément des calculs thermodynamiques qui ont montré que la réaction idéale de formation de carbone à partir de cellulose, avec formation exclusive d'eau, était faiblement exothermique. Ils ont déduit de leurs analyses que le rendement de pyrolyse était le principal facteur déterminant si le processus global de la pyrolyse était endo ou exothermique [Milosavljevic,96].

Des modèles cinétiques de la pyrolyse de la cellulose, basés sur des données thermogravimétriques [Antal,95] ou thermodynamiques [Green,98], ont été développés. Ils présentent l'intérêt de pouvoir mettre en évidence l'existence d'intermédiaires réactionnels non détectés par les techniques d'analyse chimique courantes. Ainsi, le modèle développé par Broïdo et Shafizadeh [Shafizadeh,82] fait intervenir une forme intermédiaire "activée" de la cellulose avant la dégradation thermique en produits volatils et la formation du résidu carboné. Ces modèles se heurtent cependant à quelques difficultés expérimentales, telle que la mesure exacte de la température [Antal,97].

Il est difficile, malgré l'existence de tels modèles, d'obtenir des informations précises sur des mécanismes complexes de pyrolyse à partir de données thermiques et cinétiques qui englobent sans les différencier les phénomènes physicochimiques. Les données bibliographiques recueillies sont de plus insuffisantes pour être exploitées de manière plus constructive.

2.1.2. Mécanismes de pyrolyse.

Il est important de noter que les voies de la décomposition thermique de la cellulose varient en fonction des caractéristiques du précurseur et des conditions de la pyrolyse : environnement gazeux, présence d'additifs. Il convient donc de préciser ces paramètres pour chacun des travaux exposés par la suite.

Les travaux de Madorsky [Madorsky,56] ont traité de la pyrolyse du coton et d'une viscose, sous vide, à 250°C et 400°C. Les produits de pyrolyse ont été séparés et analysés en spectrométries de masse et infra-rouge. Le levoglucosane (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose) a été identifié comme le produit principal de la dégradation. L'auteur a suggéré que la dégradation pourrait s'effectuer selon deux processus simultanés : une déshydratation qui se produirait de façon aléatoire et une scission thermique de la chaîne qui produirait des goudrons et des composés volatils.

Tang et Bacon [Bacon,64a] ont étudié la pyrolyse sous argon de films et fibres de rayonne. Le matériau a été chauffé à 40°C/h puis maintenu pendant 12 heures à la température souhaitée. Le résidu carboné a été caractérisé par diffraction de RX, analyse IR, analyse élémentaire C, H, O. Les auteurs ont proposé un mécanisme comportant 4 stades (figure 3) :

I- désorption physique de l'eau entre 25 et 150°C.

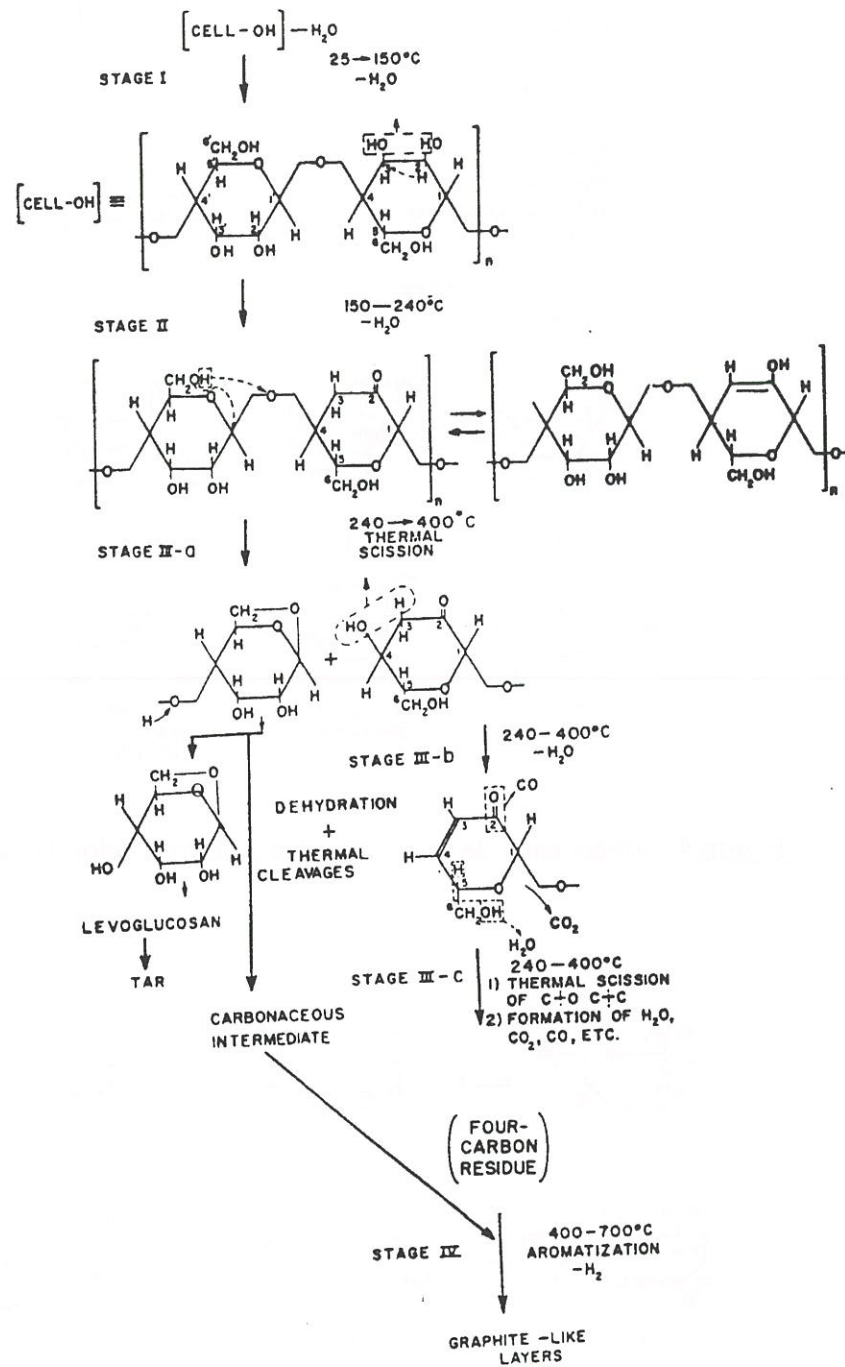


Figure 3 : Mécanisme de conversion de la cellulose en carbone selon [Bacon,64a].

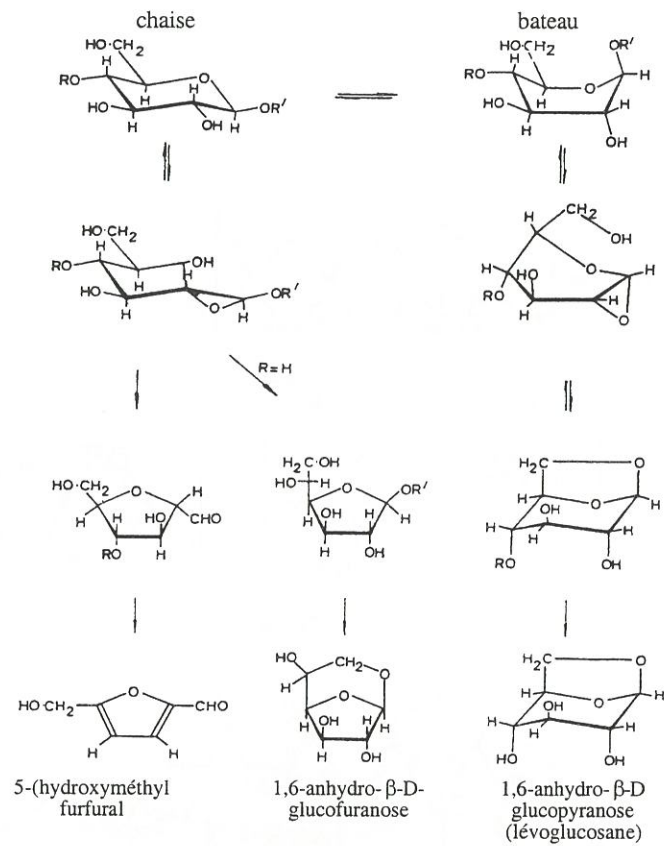


Figure 4 : Mécanisme de formation des goudrons selon [Byrne,66].

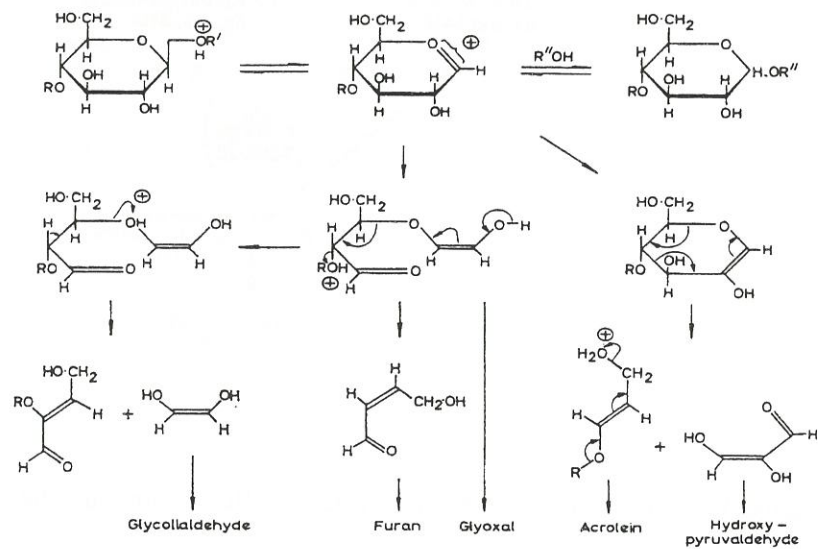


Figure 5 : Mécanisme de fragmentation des chaînes et de formation des composés volatiles selon [Byrne,66].

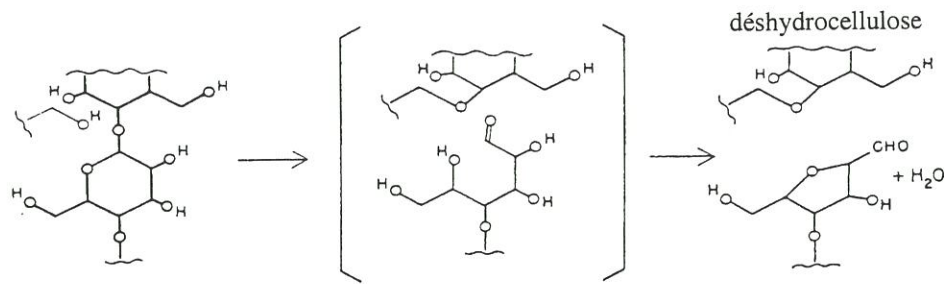


Figure 6 : Mécanisme de formation de la déshydrocellulose [Kilzer,65].

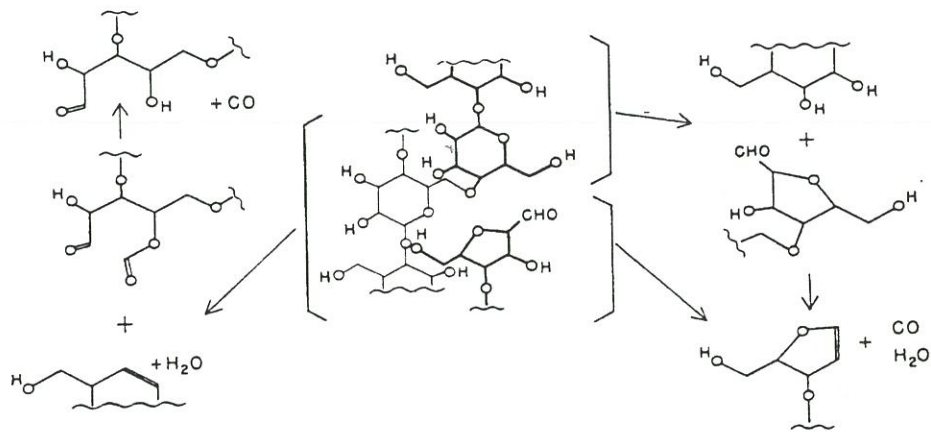


Figure 7 : Hypothèses de mécanisme de décomposition de la déshydrocellulose [Kilzer,65].

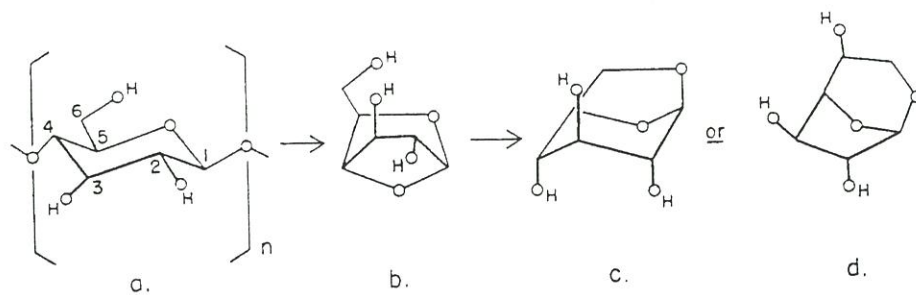


Figure 8 : Mécanismes de dépolymérisation de la cellulose [Kilzer,65].

II- déshydratation des unités cellobiose avec élimination des groupes -OH entre 150 et 240°C. Il s'agirait d'une réaction intramoléculaire, avec formation de liaisons C=O et C=C.

III- dépolymérisation par scission thermique des liens glycosidiques C₁ - O - C_{4'} et rupture d'autres liaisons C - O et C - C par un mécanisme radicalaire entre 240 et 400°C.

IV- aromatisation du résidu carboné à partir de 400°C. Il se formerait un résidu carboné comportant 4 des 6 atomes de carbone contenus initialement dans un motif glucopyranose.

Les travaux de Byrne [**Byrne,66**] ont porté sur la pyrolyse sous vide du coton, introduit dans le four à la température de pyrolyse. Les produits formés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie IR. Les auteurs soulignent le fait que les composés recueillis proviennent soit de la pyrolyse du coton, soit de la décomposition thermique des goudrons.

Le schéma de dégradation proposé (figures 4 et 5) reprend la distinction de deux voies concurrentielles faite par Madorsky [**Madorsky,56**] et précise les mécanismes.

Les goudrons (figure 4) proviendraient de la scission des chaînes de la cellulose qui aboutirait à la formation de molécules de type pyranose, constituées d'un hétérocycle comportant 5 atomes de carbone et 1 atome d'oxygène (C₅O) et de type furanose, constituées d'un hétérocycle comportant 4 atomes de carbone et 1 atome d'oxygène (C₄O). La structure cyclique du maillon glucopyranose serait, dans ce cas, conservée. Les produits obtenus dépendraient de la conformation initiale du motif glucose de la cellulose. A partir de la conformation bateau, on obtiendrait le lévoglucosanne. Son isomère furanose, le 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose et le 5-(hydroxyméthyl)furfural proviendraient de la conformation chaise.

Les chaînes cellulosiques (figure 5) se fragmenteraient par un processus hétérolytique qui engendrerait la formation de composés insaturés contenant des fonctions aldéhydes et carbonyles. Les fragments seraient susceptibles de se condenser par aldolisation et ainsi de former un squelette riche en carbone.

Kilzer et Broïdo [**Kilzer,65**] ont présenté, dans un article de synthèse, différentes hypothèses de mécanismes établies à partir de données expérimentales. En se basant sur des considérations structurales et thermodynamiques, il ont retenu un processus de déshydratation des chaînes cellulosiques de type intermoléculaire, représenté à la figure 6, qui aboutirait à la formation de déshydrocellulose. Les liaisons formées entre les chaînes bloqueraient l'éventuelle décomposition des unités cellobiose en goudrons. Ce mécanisme de déshydratation est différent de celui proposé par Bacon [**Bacon,64a**], de type intramoléculaire. Kilzer et Broïdo ont de plus proposé différentes réactions pouvant intervenir lors de la décomposition de la déshydrocellulose (figure 7). Le résidu carboné

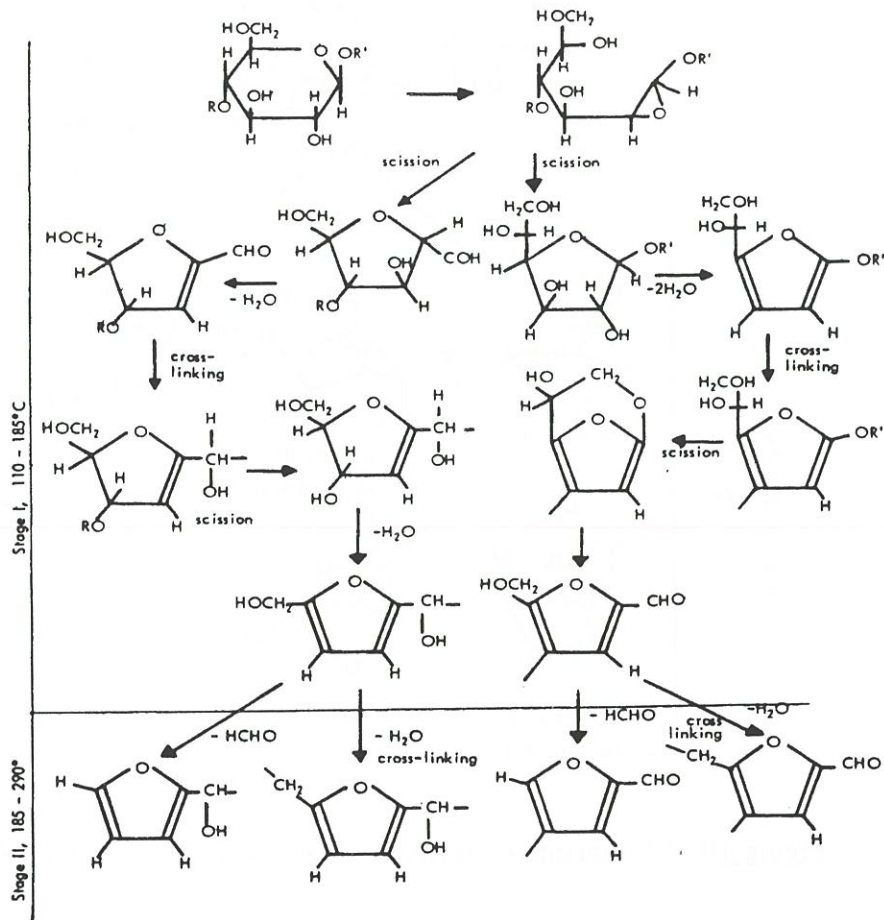


Figure 9 : Mécanisme de dégradation de la cellulose en milieu acide [Shindo,69].

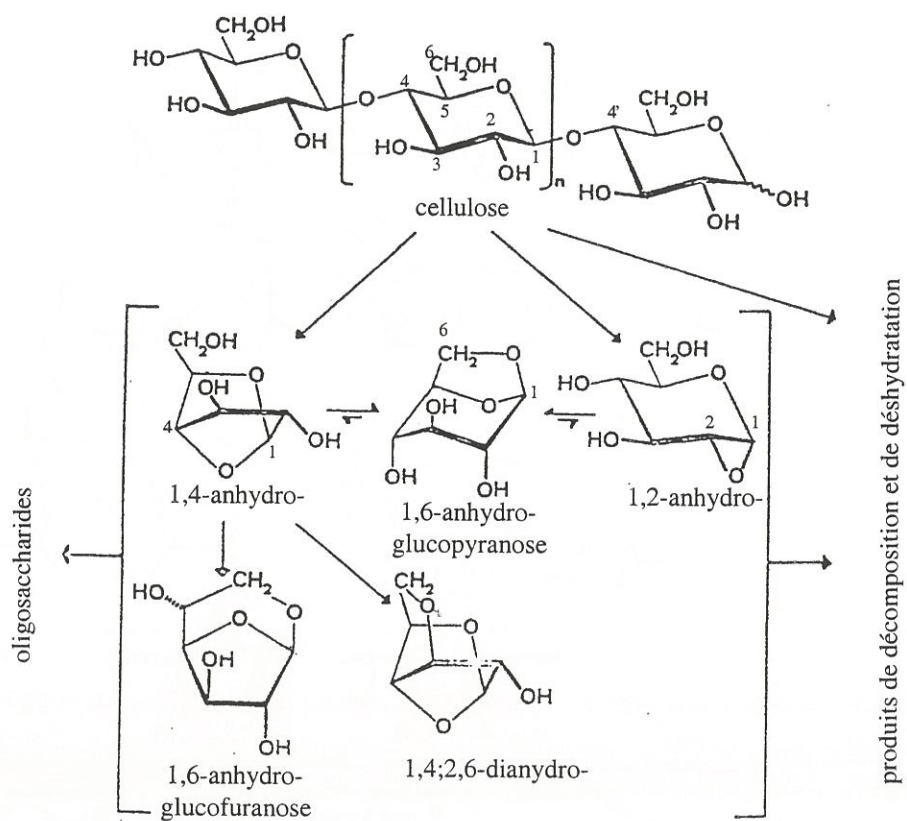


Figure 10 : Mécanisme de formation des goudrons selon [Shafizadeh,82].

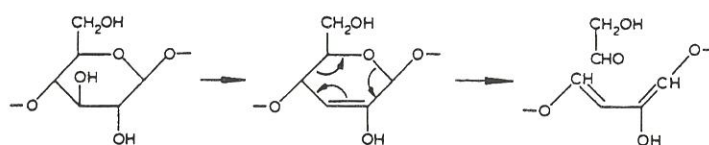


Figure 11 : Mécanisme de formation du glycolaldéhyde selon [Richards,87].

se formerait à la suite de réactions de condensation entre les groupes hydroxyles et carbonyles situés sur des chaînes voisines. La dépolymérisation de la cellulose non déshydratée serait une réaction concurrente de la formation de déshydrocellulose (voir figure 8). La rupture des liens glycosidiques serait une réaction intramoléculaire se produisant entre les atomes C₁ et C₄ d'un même motif glucopyranose. L'intermédiaire formé (b) évoluerait par l'attaque du groupe C₆OH sur le carbone C₁. On aboutirait à un produit majoritaire, le levoglucosane (c), et au 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose (d), selon le type de liaison C - O qui s'ouvrirait. Les mécanismes de formation du levoglucosane et de son isomère furanose proposés ici sont différents de ceux exposés par Byrne [Byrne,66].

Shindo [Shindo,69] a effectué la pyrolyse de fibres de rayonne sous flux de HCl à une vitesse de 60°C/heure. En milieu acide, la déshydratation est favorisée, les goudrons ne se forment pas. Le résidu solide a été analysé par spectrométrie IR. Deux stades interviennent dans le mécanisme proposé à la figure 9.

I-Jusqu'à 185°C, la dégradation des motifs cellobiose aboutirait à la formation de cycles furaniques selon un mécanisme analogue à celui proposé par Byrne [Byrne,66] (figure 4) : ouverture du cycle pyranose par rupture de la liaison C₁ - O - C₅ puis constitution du cycle furanose par formation de la liaison C₂ - O - C₅.

II-A partir de 185°C, des réactions de déshydratation et de condensation de ces cycles formeraient le résidu carboné constitué de 5 des 6 atomes de carbone contenus initialement dans le motif glucopyranose de la cellulose.

Shafizadeh [Shafizadeh,82], s'appuyant sur l'étude de la pyrolyse de la biomasse (contenant de 30 à 40 % de cellulose) a proposé un schéma de la dégradation des chaînes cellulosiques en goudrons. La rupture des liens glycosidiques C₁ - O - C₄' suivie de réactions intramoléculaires de transglycosylation (déplacement nucléophile des liens C - O - C) entre les atomes C₁ et C₄, C₁ et C₆, C₁ et C₂ d'une même unité glucopyranose (voir figure 10) aboutirait à un mélange de molécules constituant les goudrons (essentiellement le levoglucosane et son isomère furanose) et d'oligosaccharides (fragments de chaînes cellulosiques). Le schéma réactionnel proposé complète le mécanisme de dépolymérisation proposé par Kilzer et Broido [Kilzer,65] à la figure 8.

Les travaux de Boon et Pastorova [Pastorova,94] ont permis d'identifier les structures chimiques constituant les résidus solides obtenus par pyrolyse sous azote d'une cellulose microcristalline à différentes températures comprises entre 190 et 390°C. L'identification a été faite par pyrolyse flash associée à un système couplé de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Les résultats obtenus ont été confirmés par des analyses en RMN du solide (CP/MAS ¹³C NMR) et spectrométrie infrarouge par

transformée de Fourier (FTIR). Les résultats permettent de mieux connaître l'évolution du résidu de pyrolyse en fonction de la température :

Les unités glucopyranose de la cellulose sont préservées jusqu'à 250°C. Des processus de déshydratation se produisent, d'où l'apparition de liaisons insaturées.

La dégradation des structures pyranose entraîne la formation de goudrons et de composés carbonylés volatils tels que des dérivés furaniques, des glycoaldéhydes et des cétones. Ces produits primaires de la pyrolyse seraient susceptibles de réagir par condensation sur le résidu non volatil des chaînes cellulosiques pour former un intermédiaire polymérique constitué de structures furaniques et phénoliques comportant des chaînes latérales insaturées, des groupements carbonylés et carboxylés.

L'augmentation de la température est associée à une disparition progressive des fonctions oxygénées (jusqu'à 350°C) et au développement de la structure aromatique.

Cet important travail de caractérisation aboutit à une description précise de l'évolution thermique de la cellulose, qui constitue un progrès notable de l'étude de la pyrolyse de la cellulose.

L'analyse IR a permis de mettre en évidence la disparition des motifs glucopyranose et la formation de la structure aromatique dans le résidu solide de pyrolyse. La température de traitement thermique à laquelle se produit cette évolution structurale dépend du précurseur cellulosique : 325°C pour des poudres de cellulose Whatman [Soares,95] ou Sygma [Julien 91], 350°C pour un film de cellophane [Zawadzki,78], 400°C pour des fibres de viscose [Bacon,64a].

Shafizadeh [Shafizadeh,83] a évalué de manière quantitative, par dosage chimique, l'évolution du caractère aromatique du résidu de pyrolyse de poudre de cellulose Whatman traitée sous azote. La proportion de carbone aromatique passe de 3% pour une température de traitement de 350°C à 16 % pour 500°C.

Les études portant plus spécifiquement sur la phase gazeuse ont mis en évidence la grande variété des composés qui la constituent. L'identification et l'analyse quantitative des composés dépendent de la méthode d'analyse utilisée. La distinction entre produits primaires de la pyrolyse issus de la dégradation des motifs cellobiose et composés de dégradation des "goudrons" est ardue et controversée.

Près de 100 composés différents ont été identifiés en CG/SM et classés en 6 catégories [Boon,89] : aldéhydes et cétones, acides carboxyliques et méthyl-esters, furane et ses dérivés, pyrane et ses dérivés, pyranoses, phénol et ses dérivés. Certains auteurs ont souligné la présence de composés majoritaires en dehors du levoglucosane, de H₂O, CO et CO₂ : le furfural [Pavlath,88] ou le glycolaldéhyde [Richards,87]. Ce dernier ne serait pas issu de la dégradation du lévoglucosane mais directement de la déshydratation

des motifs glucopyranose par une réaction de rétro-Diels-Alder (figure 11). La production du glycolaldéhyde à la suite du processus de déshydratation a déjà été mentionnée par Byrne [Byrne,66] (figure 5).

L'évolution en fonction de la température de la phase gazeuse constituée des produits volatils primaires issus d'une pyrolyse-flash sous gaz neutre de cellulose a été étudiée en spectrométrie de masse [Evans,87]. A 700°C, le lévoglucosane disparaît au profit de composés furaniques et aromatiques, tels que le benzène, le toluène, le phénol. Des aromatiques condensés (anthracène, naphthalène) se forment à partir de 950°C. Il apparaît ainsi que le lévoglucosane peut partiellement évoluer sous gaz neutre vers la formation d'un carbone solide qui enrichit le résidu primaire de pyrolyse.

Les premiers instants de la dégradation ont aussi fait l'objet de travaux expérimentaux. Des oligomères glycosidiques ont ainsi été détectés par pyrolyse flash et analyse CG/SM [Boon,91]. L'observation microscopique d'une poudre de cellulose soumise à un intense flux lumineux pendant de courtes durées (de 0,2 à 1 seconde) a fait apparaître une transition de phase solide-liquide avant la vaporisation de l'échantillon [Boutin,98]. Cet état fondu correspondrait, d'après les auteurs, au premier stade de la dégradation et corroborerait l'existence d'un intermédiaire cellulosique "activé" tirée du modèle cinétique développé par Broïdo et Shafizadeh [Shafizadeh, 82]. Cette observation d'un phénomène de fusion de la cellulose est faite dans des conditions expérimentales très particulières. Elle est contraire à l'idée établie du caractère globalement infusible de la cellulose. On peut cependant envisager des phénomènes locaux de transition vitreuse, localisée entre 230°C et 245°C [Klemm,98c], qui pourraient engendrer cet aspect fondu du matériau.

La diversité des mécanismes proposés met en évidence la complexité des réactions intervenant lors de la dégradation thermique de la cellulose. Les différents points de vue convergent vers la distinction de deux mécanismes concurrentiels :

- un processus de **scission thermique des liens C₁-O-C₄**, dit de "**dépolymérisation**" avec production d'oligomères et de monomères cycliques de type pyranose C₅O et furanose C₄O. Le **lévoglucosane** serait ensuite formé majoritairement. On trouverait aussi son isomère furanose, le 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose.
- un processus de **déshydratation des unités glucopyranose** qui bloquerait la dépolymérisation et aboutirait à la formation d'un squelette riche en carbone ayant la capacité de se condenser par formation de liens éthyléniques interchaînes et d'évoluer vers une structure aromatique. Le glycolaldéhyde serait un composé intermédiaire important de la dégradation de la déshydrocellulose.

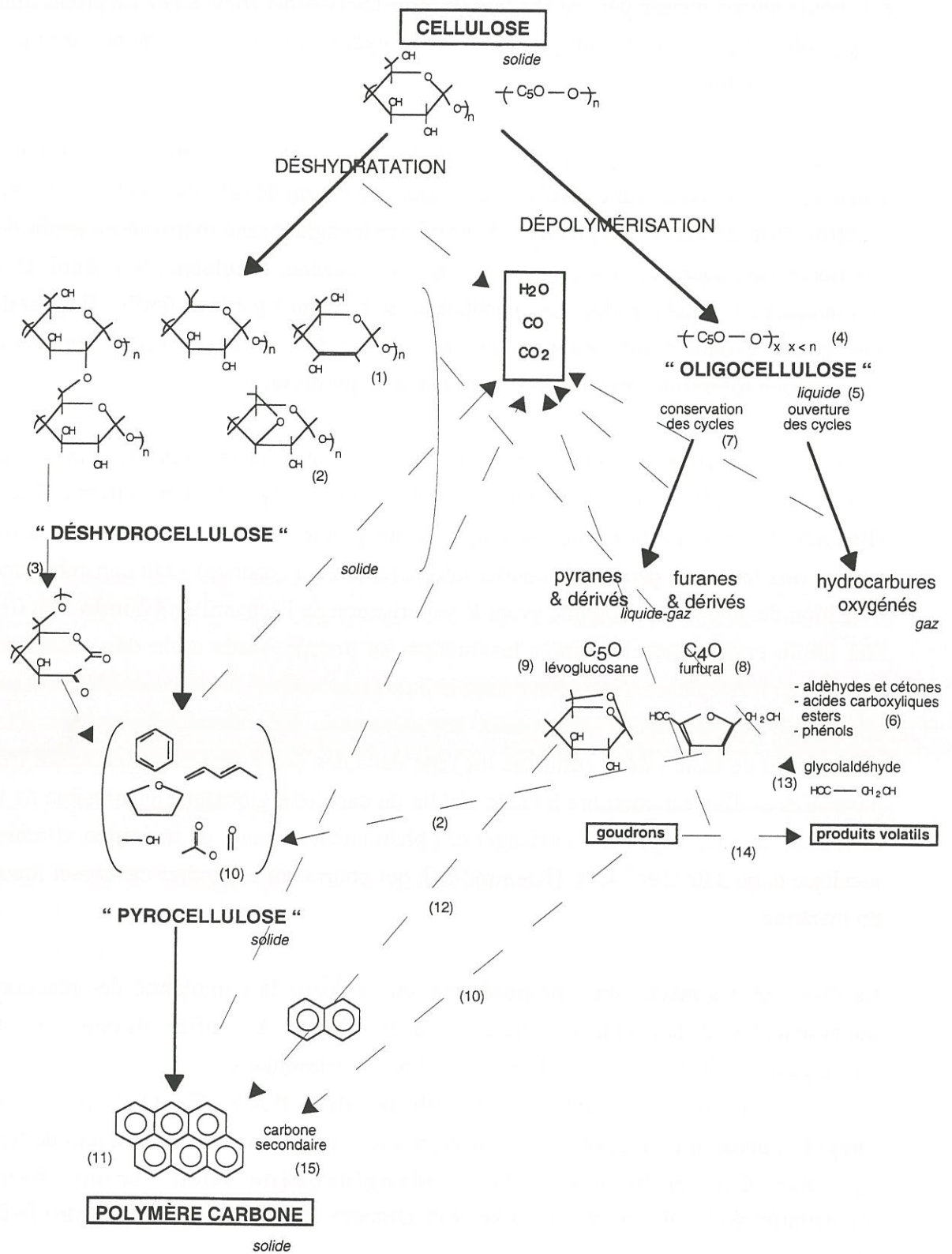


Figure 12 : Schéma global de la dégradation thermique de la cellulose.

- (1) [Bacon,64a], (2) [Konkin,74], (3) [Kilzer,65], (4) [Boon,91], (5) [Boutin,98], (6) [Boon,89],
 (7) [Byrne,66], (8) [Pavlat,88], (9) [Madorsky,56],
 (10) [Pastorova,94], (11) [Bacon,64b], (12) [Evans,87], (13) [Richards,87],
 (14) [Shafizadeh,82], (15) [Elmest,93]

De plus, les produits primaires issus de la dégradation évolueraient partiellement vers la formation d'un carbone solide dit secondaire.

Un schéma global résumant les différentes voies est présenté à la figure 12.

2.1.3. Evolution des caractéristiques physicochimiques au cours de la pyrolyse.

Les processus physicochimiques complexes intervenant lors de la transformation de la cellulose en carbone entraînent des modifications profondes de certaines propriétés du résidu fibreux.

L'évolution de la **composition élémentaire** est caractérisée par un enrichissement progressif en carbone au détriment de l'oxygène et de l'hydrogène. Elle peut être clairement représentée sur un diagramme de Van Krevelen [**Van Krevelen,50**]. Un exemple portant sur des fibres de cellulose régénérée est présenté à la figure 13. Les processus de déshydratation sont prépondérants au début de la pyrolyse. Ils sont ensuite associés aux réactions de scission thermique des chaînes. Le départ de carbone sous forme de produits volatils se traduit par un écart par rapport à l'évolution linéaire associée à une déshydratation exclusive.

Des **processus radicalaires** peuvent être mis en évidence en RPE. La concentration des radicaux libres dans le résidu de pyrolyse de fibres de cellulose régénérée passe par un maximum pour une température de traitement thermique de 400°C [**Buyanova,75**]. L'étude en RPE de résidus de pyrolyse de coton a fourni des résultats contradictoires. La concentration en radicaux libres présente dans un cas un maximum pour une température de traitement de 500°C [**DeGroot,80**]. Dans un autre cas, aucun maximum n'est observé jusqu'à 700°C [**Shafizadeh,83b**]. Les auteurs évoquent deux phénomènes pouvant expliquer cette différence : l'adsorption d'oxygène sur le résidu de pyrolyse qui perturberait l'analyse RPE ou un effet cinétique de la recombinaison des radicaux libres.

Les **caractéristiques mécaniques** du résidu fibreux (figure 14) passent par un **minimum**, vers 500°C, associé à l'état le plus dégradé de la cellulose. Il se produit ensuite une amélioration des caractéristiques de la résistance à la rupture puis de la rigidité [**Bacon,74**].

La ruine de la tenue mécanique du résidu fibreux au cours de la pyrolyse amène à penser qu'il est impossible d'exercer une tension au cours de cette phase du traitement thermique dans le but d'améliorer les caractéristiques finales de la fibre de carbone [**Bacon,74**]. Cependant, des études ont été menées dans ce sens avec succès, grâce à l'emploi d'un additif organosilicié (voir paragraphe 2.1.4.5.) [**Kazakov,95a**]. Des travaux ont de

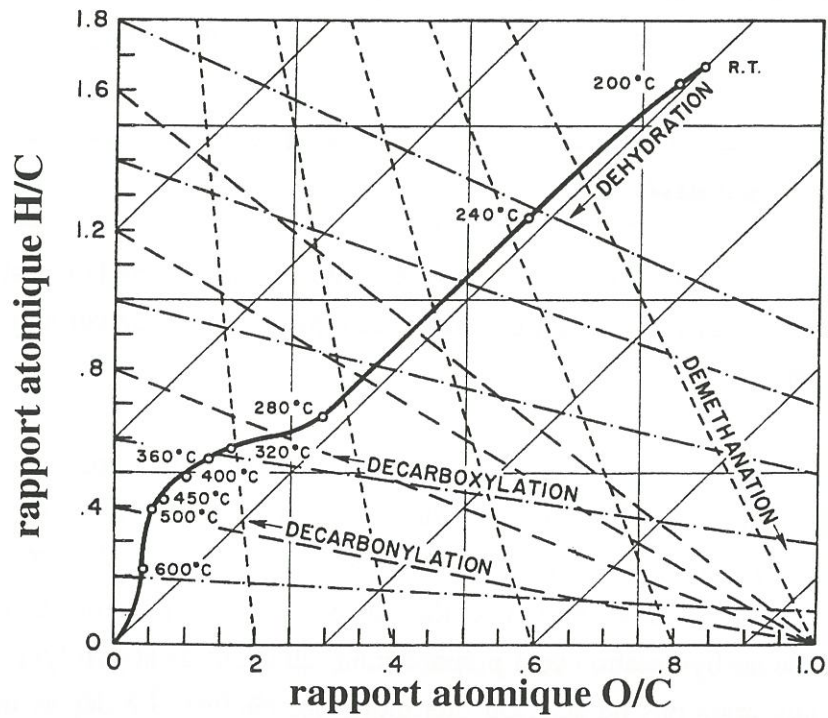


Figure 13 : Diagramme Van Krevelen d'une fibre régénérée Fortisan pyrolysée sous argon.
[Bacon,64a]

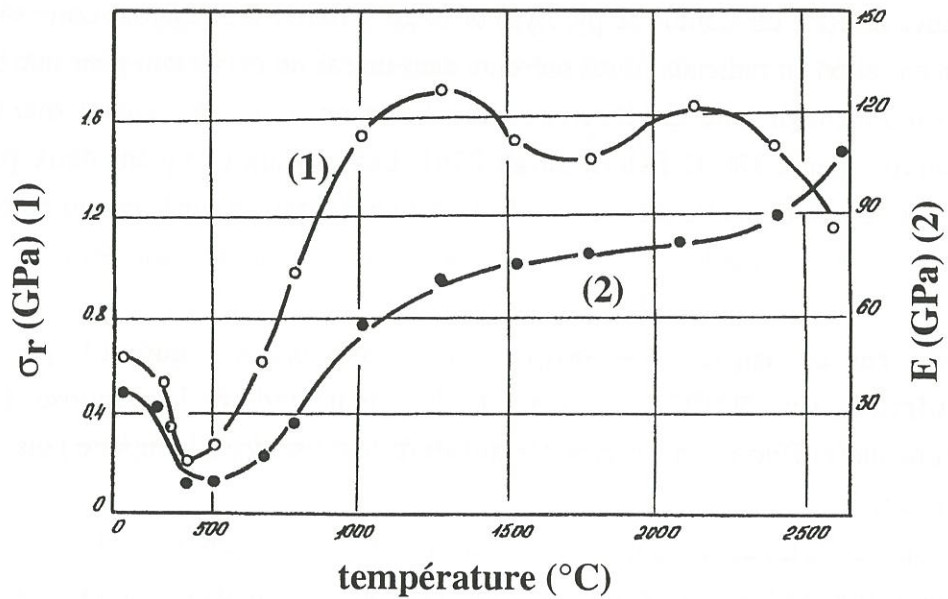


Figure 14 : Variations en fonction du traitement thermique de la contrainte à rupture et du module d'Young de fibres de rayonne, déterminées à température ambiante.
[Kazakov,95]

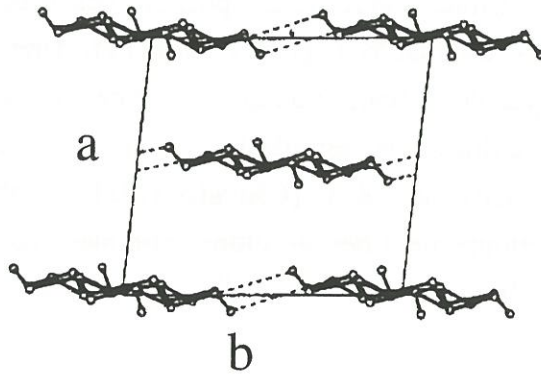
plus mis en évidence une accélération de la dégradation thermique lorsque les fibres sont pyrolysées sous tension [Kerch,79].

La **porosité** évolue de même de manière significative. Son développement est généralement associé au départ des composés volatils de dégradation de la cellulose. Il a été plus précisément attribué à un retard des phénomènes de retrait volumique par rapport aux pertes de masse du matériau [Christner,71]. Une analyse comparative de l'adsorption du dioxyde de carbone et du butane sur des fibres de rayonne et de cellulose naturelle pyrolysées à différentes températures a mis en évidence un rétrécissement de l'entrée des pores à partir de 500°C [Christner,93]. Le phénomène est associé à la formation et au développement des structures carbonées bidimensionnelles à partir de l'intermédiaire polymérique constituant la cellulose pyrolysée.

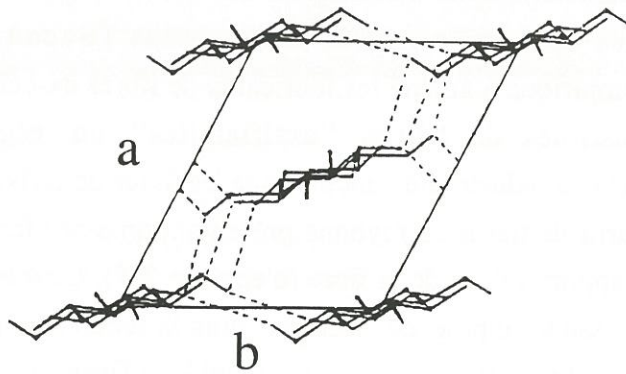
2.1.4. Influence des paramètres d'élaboration.

2.1.4.1. Précurseur cellulosique .

Les premières fibres de carbone obtenues à partir de fibres de cellulose naturelle présentaient des caractéristiques mécaniques médiocres, ce qui les rendait inexploitable en tant que telles ou comme renfort de matériaux [Bacon,74]. Une démarche essentiellement empirique a amené les fabricants de fibres ex-cellulose à privilégier les précurseurs constitués de **fibres "artificielles" ou régénérées**. Une étude comparative à l'échelle industrielle a montré que les tissus de carbone de meilleure qualité sont obtenus à partir de tissus de rayonne présentant un assez faible degré d'orientation des chaînes par rapport à l'axe de la fibre (d'environ 25°). C'est en particulier le cas des fibres de rayonne issues du procédé viscose et dont la section transversale est irrégulière, de forme lobée [Olry,79]. A contrario, Konkin affirme que le précurseur le plus approprié est la rayonne viscose de type "haute ténacité", mieux orientée et de section transversale plus régulière que les fibres de rayonne décrites précédemment [Konkin,85]. Il est difficile de justifier de manière définitive ce choix empirique, qui est fortement lié aux caractéristiques du procédé d'élaboration. On peut cependant souligner les différences structurales qui distinguent les fibres naturelles des fibres régénérées. Les fibres naturelles présentent d'une manière générale un taux de cristallinité supérieur à celui des fibres de rayonne (supérieur à 75% dans le premier cas et inférieur à 50% dans le second cas). De plus, l'agencement des chaînes dans les parties cristallines varie selon le type de cellulose. En effet, l'enchaînement des motifs glucopyranose est tel que l'on peut définir un sens à la chaîne cellulosique qui présente ainsi un caractère polaire. Cette polarité permet de déterminer l'orientation respective des chaînes dans les zones cristallines. Des études menées en diffraction de rayons X [Oberlin,59] et associées à



I



II

Figure 15 : Projection des formes cristallines I et II de la cellulose dans le plan (a;b).

[Sarko,87]

des calculs d'énergie d'empilement des atomes [Blackwell,76] [Sarko,76] ont permis de différencier et d'identifier les structures cristallines de la **cellulose naturelle (forme I)** et de la **cellulose régénérée par NaOH (forme II)** (figure 15).

Dans la cellulose naturelle, la structure des chaînes est dite "parallèle". Les domaines organisés sont constitués de chaînes orientées dans le même sens. Les chaînes sont structurées en feuillets de telle façon qu'il n'existe pas de liaisons hydrogène entre les feuillets. Dans la cellulose régénérée par la soude, le sens des chaînes est alterné. Il en résulte un agencement tridimensionnel des chaînes liées par les liaisons hydrogène. C'est dans la forme cristalline II que la cellulose possède une énergie de structure minimale. La conversion de la cellulose naturelle I en cellulose régénérée II est ainsi thermodynamiquement irréversible [Sarko,87].

Aucune relation directe entre l'orientation des chaînes cellulosiques des fibres régénérées (forme II) et l'orientation des plans de graphène des fibres de carbone dérivées n'a été établie de manière certaine. Bacon a observé après traitement à haute température de films de cellulose native (forme I) une orientation des plans de graphène analogue à celle des plans contenant les chaînes cellulosiques du précurseur. Il suppose une correspondance similaire dans le cas d'un précurseur rayonne de forme II, bien qu'il souligne que cela nécessiterait une rotation des chaînes au cours de la pyrolyse [Bacon,64b]. Ruland a observé en diffraction des RX une destruction complète de l'orientation préférentielle au cours de la carbonisation de fibres de cellulose régénérée. Il a constaté en outre que les précurseurs les mieux orientés n'aboutissent pas aux structures carbonées les plus ordonnées [Ruland,67].

Christner [Christner,93] a mis en évidence, par des mesures d'adsorption de dioxyde de carbone et de butane, une influence du taux de cristallinité du précurseur sur la porosité de surface de fibres de cellulose pyrolysées à 530°C. La surface d'adsorption du butane diminue avec le caractère cristallin de la cellulose alors que la surface d'adsorption du CO₂ reste constante. Il en est déduit que le taux de cristallinité du précurseur détermine le type de porosité du pyrolysat : plus il est faible, plus l'entrée des pores est étroite.

De **nouvelles fibres** de cellulose de structure cristalline II et présentant un degré d'orientation élevé existent depuis peu. Elles sont obtenues soit par filage d'un intermédiaire cellulosique mésophasique, par exemple un triacétate de cellulose CTA [Gilbert,95b], puis régénération de la cellulose, soit par dissolution de la cellulose dans un solvant approprié, par exemple un mélange d'eau et de MMNO (N-méthyl-morpholine N-oxyde) [Chanzy,80] et filage (procédé Lyocell). Ces fibres, qui possèdent des propriétés mécaniques comparables, voire supérieures à celles des fibres de rayonne

"haute ténacité" (tableau 6), ne sont pas actuellement exploitées en tant que précurseurs de fibres de carbone.

	E (GPa)	σ_r (MPa)	
viscose Tenasco	9	405	*
Fortisan	24	880	*
Tencel (MMNO)	/	500-800	**
expérimentale (MMNO)	35	900	**
expérimentale (CTA)	35-50	800-1500	**

Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques de fibres de cellulose de type II.

* [Hearle,85], ** [Gilbert,95]

2.1.4.2. Vitesse de montée en température.

L'étape de pyrolyse est en général menée sous **gaz inerte**. Le flux de gaz doit être suffisamment important pour permettre l'évacuation des produits volatils, en particulier des goudrons dont le redépôt sur les fibres nuit à la qualité du carbone final. **La vitesse de montée en température est nécessairement lente**, de l'ordre de quelques degrés par heure [Bacon,74]. Une diminution de la vitesse entraîne une augmentation du rendement massique de la pyrolyse. Une évolution du rendement massique de pyrolyse de poudre de cellulose à 800°C de 11% à 28% a ainsi été observée lorsque la vitesse de chauffe varie de 0,03 °C/min à 70 °C/min [Brunner,80].

2.1.4.3. Prétraitement thermique sous air.

Un prétraitement thermique sous air est mené à basse température, avant la dégradation principale de la cellulose, dans le but d'améliorer le rendement massique de la pyrolyse [Bacon,74] [Antal,90]. Un traitement sous air à 230°C pendant 2 heures, préalable à une pyrolyse sous gaz neutre de fibres de rayonne, a ainsi permis de faire évoluer le rendement massique à 850°C de 18% à 24% [Pastor,99]. Sur cette base, une interprétation chimique du phénomène est proposée. Le prétraitement thermique provoquerait une oxydation des fonctions hydroxyles de la cellulose en groupements carboxyls qui préviendrait la formation du lévoglucosane et favoriserait la réticulation du matériau.

2.1.4.4. Additifs minéraux de pyrolyse .

Les **ignifugeants** ont été initialement développés pour améliorer la tenue au feu des matériaux cellulosiques. On distingue habituellement deux types de combustion sous air de ces matériaux : la combustion "rougeoyante" qui correspond à l'oxydation du résidu solide et la combustion "flamboyante" associée à l'oxydation des composés inflammables constituant la phase gazeuse [Barker,85]. Un certain type d'ignifugeants qui limitent la combustion flamboyante présente un intérêt dans le cadre de l'élaboration de fibres ex-cellulose. Leur action est en effet de **limiter la production des composés volatils inflammables**, les "goudrons", et de ce fait de favoriser la voie concurrentielle de déshydratation des motifs glucopyranose de la cellulose qui mène à la formation du résidu solide carboné. Leur effet peut être mis en évidence par analyse thermogravimétrique. Une liste non exhaustive de ces ignifugeants figure au tableau 7. L'introduction de cette catégorie d'additifs dans les procédés de pyrolyse des fibres de cellulose a permis une **amélioration notable du rendement massique de la carbonisation**. Les travaux de synthèse [Konkin,74] [Kandola,96] [Barker,85] regroupant un nombre considérable de données expérimentales ont permis de classer ces additifs de pyrolyse en différentes catégories selon leur influence sur l'évolution thermique de la cellulose. L'augmentation du rendement massique de carbonisation est associée à un décalage de la zone de dégradation principale soit vers les basses températures (cas (I) de la figure 16) soit vers les hautes températures (cas (II) de la figure 16).

Le cas (I) caractérise une **action catalytique** de l'additif sur la dégradation thermique de la cellulose. La catalyse peut être acide ou basique.

Les ignifugeants **acides**, par exemple H_3PO_4 ou $ZnCl_2$, favorisent le processus de déshydratation. L'attaque initiale d'un proton, dans le cas d'un acide de Bronstéd, sur un groupement hydroxyle du motif glucopyranose engendre une réaction de déshydratation et de formation d'une liaison éthylénique qui engage de manière prépondérante la chaîne cellulosique sur la voie de formation du résidu carboné (voir figure 17).

L'action des ignifugeants **basiques**, par exemple $NaOH$, a été décrite comme une catalyse de la dégradation des chaînes cellulosiques, laquelle se produit alors à une température suffisamment faible pour que les modifications conformationnelles nécessaires à la formation du lévoglucosane en bout de chaîne ne puissent se produire [Barker,85] (voir figure 18). La dépolymérisation s'effectue ainsi sans production de lévoglucosane.

Un effet catalytique de la dégradation de la cellulose a aussi été observé en présence de métaux de transition (Mo, V, W) introduits sous forme de sels d'ammonium [Patrakov,97].

ignifugeant	T _{max} (°C)	perte de masse à 500°C (%)
sans	345	93
H ₃ PO ₄	265	61
(NH ₄) ₂ HPO ₄	290	66
NaOH	300	79
H ₃ BO ₃	335	81
NH ₄ Cl	350	93
ZnCl ₂	320	74
NaCl	375	82
CaCl ₂	355	83
NaVO ₃	355	84
Na ₃ PO ₄	360	91
Na ₂ CO ₃	355	87
SbCl ₃	320	84

Tableau 7 : Effet des ignifugeants sur les caractéristiques de la dégradation thermique de la cellulose.

[Kandola,96]

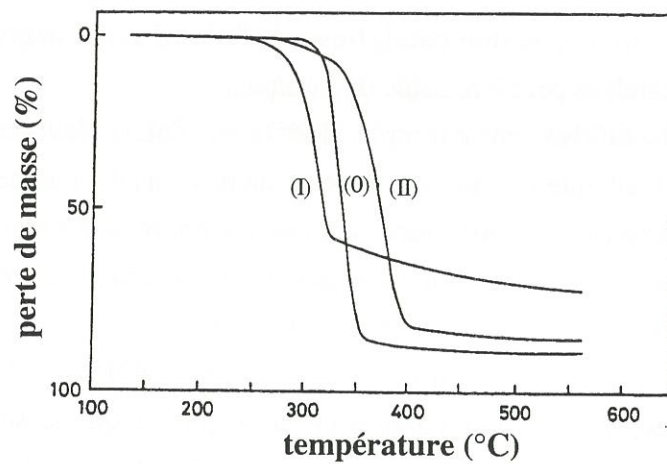


Figure 16 : Analyse thermogravimétrique sous azote de cellulose traitée en présence d'ignifugeants.

(I) (NH₄)₂HPO₄, (II) NaCl, (O) sans additif.

[Sekiguchi,84]

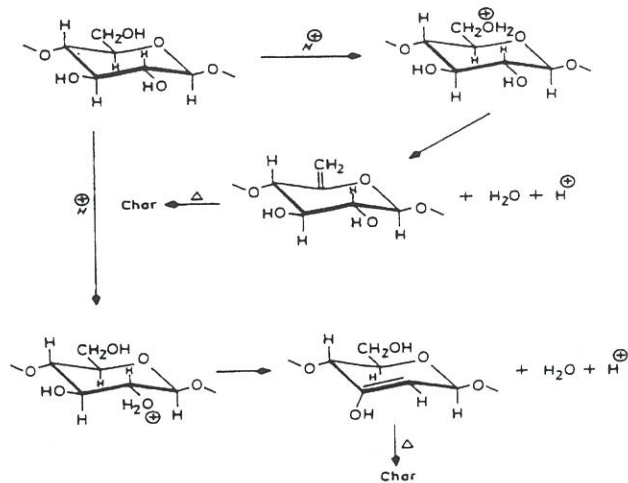


Figure 17 : Catalyse acide de la pyrolyse de la cellulose. [Kaur,86]

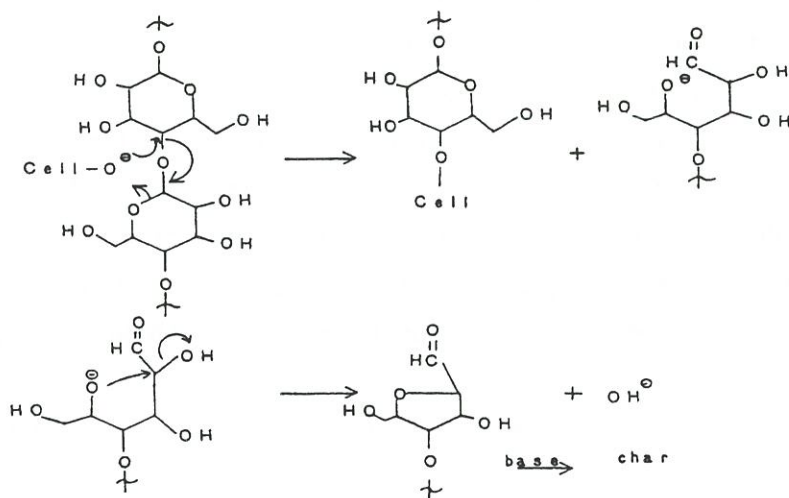


Figure 18 : Catalyse basique de la pyrolyse de la cellulose. [Barker,85]

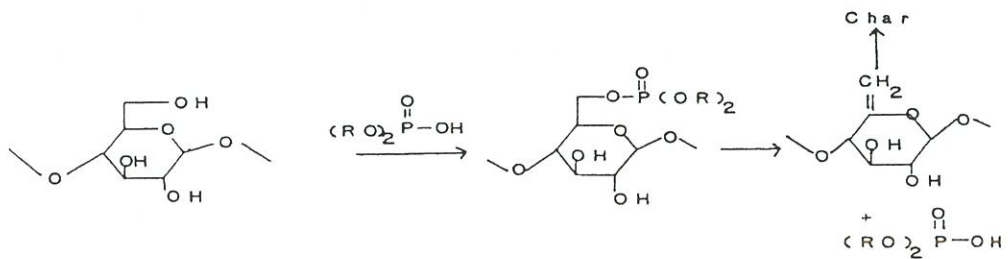


Figure 19 : Formation et pyrolyse d'un phosphate de cellulose. [Barker,85]

Le cas (II) correspond à l'action de certains composés métalliques alcalins, généralement sodés, tels que NaCl ou Na₂CO₃. La production de levoglucosane diminue au profit du dégagement de H₂O et CO₂ lorsque la pyrolyse est menée en présence de NaCl [Madorsky,56]. La stabilisation thermique des motifs glucopyranose due à ce même additif a été mise en évidence par une double caractérisation en FTIR et ¹³C RMN [Sekiguchi,84]. On peut corrélérer l'effet de ces composés au décalage vers les basses températures de la dégradation de la cellulose lorsque celle-ci est initialement purifiée [Kilzer,65]. Le sodium est en effet une impureté prépondérante des fibres régénérées par le procédé viscosse.

La classification de certains ignifugeants est parfois contradictoire. Ainsi l'action de CaCl₂ et de NH₄Cl est assimilée au cas (I) [Venkateswaran,90] ou au cas (II) [Kandola,96].

Un autre moyen de limiter la production de "goudrons" est de modifier chimiquement la fonction hydroxyle du carbone primaire du motif glucopyranose et ainsi de rendre impossible la formation de lévoglucosane. C'est le mode d'action des ignifugeants organophosphorés [Barker,85]. L'intermédiaire cellulosique formé est un phosphate de cellulose. Il se produit au cours du traitement thermique une déphosphorylation qui aboutit finalement au départ d'un groupement hydroxyle du motif glucopyranose initial, puis à la dégradation thermique catalysée dans le sens de la formation du résidu carboné par les composés acides formés par la déphosphorylation [Kaur,86] (voir figure 19).

2.1.4.5. Additifs organosiliciés de pyrolyse .

La littérature russe récente mentionne un procédé d'élaboration de fibres ex-cellulose utilisant des additifs de pyrolyse **organosiliciés** [Kazakov,91]. Les fibres de carbone issues de cette technologie présentent des caractéristiques mécaniques nettement améliorées : module d'Young de 60 GPa, contrainte à rupture comprise entre 1200 et 1500 MPa. L'utilisation d'additifs organosiliciés pendant la pyrolyse permet en outre l'application d'une **tension mécanique** qui engendre un étirage des fibres pouvant atteindre 25%. Il en résulte une augmentation modeste du module d'Young des fibres carbonisées [Kazakov,95a] (voir figure 20). Un mécanisme d'action de l'additif est évoqué comme une simple hypothèse : les fragments de pyrolyse de la cellulose interagiraient avec les produits de décomposition de l'additif organosilicié ce qui engendrerait une amélioration de la résistance du résidu fibreux au minimum de la tenue mécanique. Aucune précision n'est apportée sur le type de composés organosiliciés utilisés.

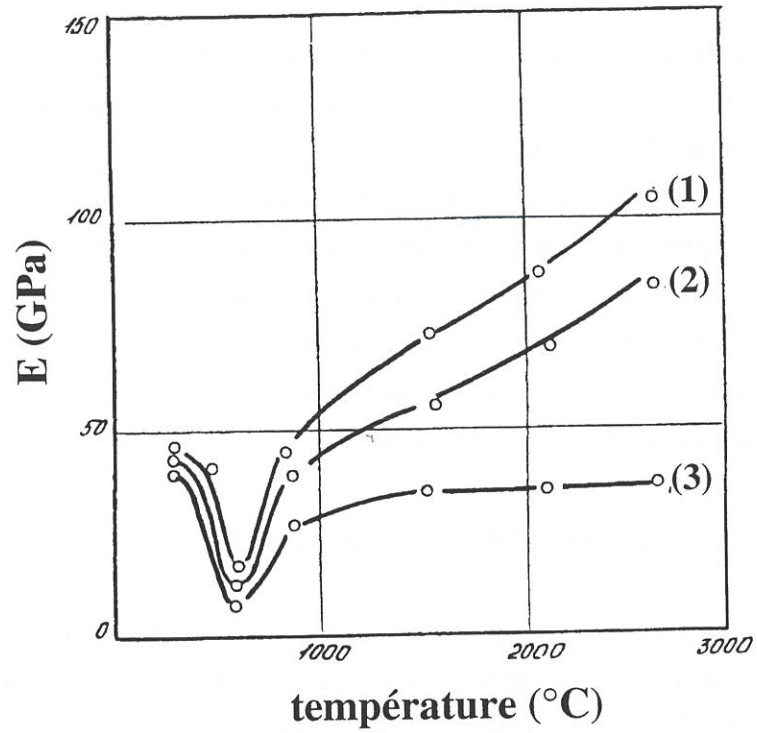


Figure 20 : Variations du module d'Young des fibres au cours du traitement thermique pour différents états de contrainte (appliquée lors de la pyrolyse).

(1) : étirage 25%, (2) : retrait 0%, (3) : retrait 30%.

[Kazakov,95a]

2.2. Carbonisation.

On entend ici par carbonisation l'étape du traitement thermique pendant laquelle se produit la formation du réseau de carbone à partir de l'intermédiaire polymérique constituant la cellulose pyrolysée.

2.2.1. Conditions de la carbonisation.

La carbonisation est le plus souvent menée sous **atmosphère inerte**. La température finale varie entre 900°C et 1500°C et la durée du traitement thermique est de l'ordre de quelques minutes [Bacon,74].

L'influence de l'application d'une **tension mécanique** au cours de la carbonisation sur les caractéristiques mécaniques des fibres a été mise en évidence par Bacon. Le module d'Young de fibres de rayonne traitées à 900°C peut atteindre 70 GPa. L'effet d'une carbonisation sous tension apparaît aussi sur les propriétés des fibres traitées à plus haute température sans tension mécanique. Des fibres traitées à 2800°C peuvent ainsi présenter un module d'Young de 200 GPa [Bacon,74].

2.2.2. Physicochimie de la carbonisation.

Il se produit un enrichissement progressif en carbone au détriment de l'oxygène et de l'hydrogène. Le départ d'oxygène s'effectue entre 500 et 1100°C, sous forme de **CO et CO₂**, celui de l'hydrogène jusqu'à 1400°C, sous forme de **H₂ et d'hydrocarbures** [Masters,84]. L'évolution de la composition élémentaire de la fibre russe Ural apparaît dans le tableau 8. Les auteurs [Klimenko,92] ont constaté que l'enrichissement en carbone est thermiquement plus rapide dans le cas de la fibre ex-cellulose que dans le cas d'une fibre ex-PAN, dans laquelle les structures pyridiniques, incluant l'azote, sont particulièrement stables. Il faut souligner que les mesures de composition atomique sont parfois faussées par la présence importante de gaz adsorbés à la surface de la fibre.

T _{eb} . (°C)	C(%)	O(%)	H(%)
800	83,3	15,7	1,0
1000	90,5	8,6	0,8
1200	92,6	6,8	0,6
1500	96,5	3,2	0,3

Tableau 8 : Composition élémentaire de la fibre Ural entre 800°C et 1500°C.

(T_{eb} : température d'élaboration).

[Klimenko,92]

Récemment, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) a été mise à contribution pour suivre l'évolution de l'aromatization lors de la carbonisation d'une cellulose microcristalline [Jäger,98]. Le taux de carbone hybridé sp^2 augmente régulièrement avec la température de traitement thermique. Il est proche de 80% à 1000°C.

T_{eb} . (°C)	taux de C_{sp^2} (%)
600	68
800	72
1000	79

Tableau 9 : Evolution du taux de carbone hybridé sp^2 dans une cellulose microcristalline traitée entre $T_{eb}=600^\circ\text{C}$ et $T_{eb}=1000^\circ\text{C}$.

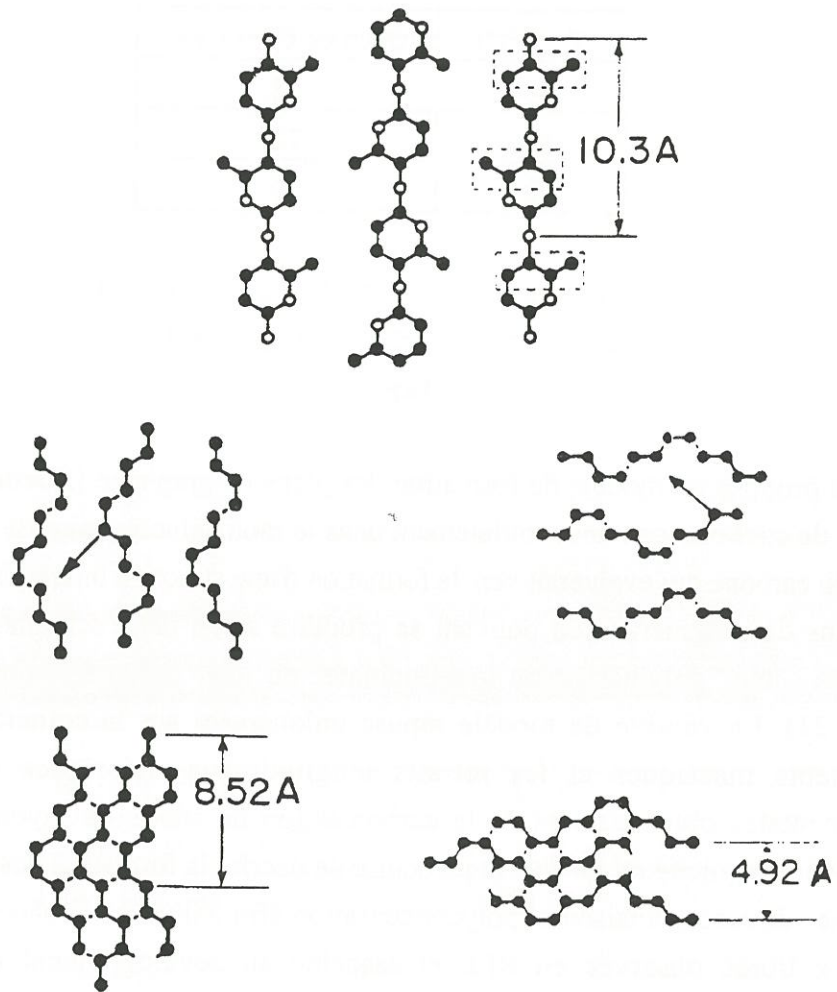
[Jäger,98]

Bacon a proposé un modèle de formation des plans de graphène [Bacon,64b]. **4 des 6 atomes de carbone** contenus initialement dans le motif glucopyrannose constitueraient un résidu carboné qui évoluerait vers la formation d'une structure bidimensionnelle par un processus de polymérisation pouvant se produire selon deux schémas géométriques extrêmes : une "polymérisation longitudinale" ou une "polymérisation transversale" (figure 21). La validité du modèle repose uniquement sur la coïncidence entre les rendements massiques et les retraits longitudinaux théoriques et les valeurs expérimentales obtenues lors de la carbonisation de fibres de rayonne. Konkin a souligné la simplicité du modèle et préconisé de décrire la formation des plans graphène en termes de recombinaison et polycondensation afin d'illustrer la chute du nombre de radicaux libres observée en RPE et associée au développement de la structure polyaromatique [Konkin,74].

Les mécanismes chimiques de la formation des domaines carbonés aromatiques à partir de la cellulose pyrolysée ont globalement été moins étudiés que ceux de la pyrolyse de la cellulose. Le schéma simpliste de Bacon [Bacon,64b] est encore aujourd'hui la référence dans ce domaine.

2.2.3. Evolution de la porosité et de la texture lors de la carbonisation.

Les fibres de cellulose pyrolysées présentent une importante **porosité de surface**. Leur surface spécifique est généralement déduite de l'analyse, par la méthode BET, des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 195 K. Des analyses menées à partir de l'azote à 77 K ont montré que les cinétiques d'adsorption de ce gaz était très lente



$$8,52/10,3=83\%$$

polymérisation "longitudinale"

$$4,92/10,3=48\%$$

polymérisation "transversale"

Figure 21 : Mécanisme de formation des plans graphène : "polymérisation longitudinale" et "polymérisation transversale".

[Bacon,64b]

[Brunner,80] [Shafizadeh,80], étant donné l'étroitesse de l'entrée des pores. Cet état de surface microporeux engendre une importante adsorption physique d'oxygène sur le matériau laissé sous air [Shafizadeh,80]. La surface spécifique a été évaluée à 450 m²/g pour des fils de rayonne [Bohra,84] et à 500 m²/g pour du coton [Shafizadeh,80], les deux matériaux ayant été traités sous gaz neutre à 700°C. La porosité varie de plus avec les conditions du traitement thermique. En particulier, une augmentation de la vitesse de pyrolyse entraîne une réduction de la surface spécifique. Ainsi, une poudre de cellulose traitée à 900°C présente une surface spécifique comprise entre 610 m²/g et 470 m²/g lorsque la vitesse de montée en température varie entre 70°C/min et 0,03°C/min [Brunner,80]. La porosité de surface est progressivement réduite au cours de la carbonisation, comme le montrent les données du tableau 10.

T _{eb} . (°C)	S _{spé} (m ² /g)
1260	50
1430	38
1650	5

Tableau 10 : Evolution de la surface spécifique (déduite de l'analyse BET) de fibres de rayonne NAR traitées entre T_{eb}=1260°C et T_{eb}=1650°C.

[Elmset,93]

Les techniques diffractométriques et microscopiques apportent des informations précises sur la **structure et la texture** des matériaux carbonés. L'analyse en microscopie électronique à haute résolution et par diffraction de RX aux petits angles de poudre de cellulose Whatman traitée sous azote jusqu'à 1400°C a ainsi permis de suivre l'évolution de la texture du résidu fibreux au cours de la carbonisation [Masters,84]. A 900°C, les domaines cohérents sont des empilements de 2 ou 3 plans de graphène distordus d'une extension d'environ 1 nm. A 1200°C, on observe la croissance latérale des plans de graphène. La microporosité est décrite comme un **réseau de pores interconnectés par des espacements interplanaires de 0,35 à 2 nm**. A 1400°C, l'alignement et la croissance latérale des plans entraînent leur rapprochement jusqu'à la formation de la structure turbostratique (distance interplanaire de 0,34 nm). La porosité ouverte se referme. La taille des micropores augmente. Une étude microscopique plus globale portant sur divers matériaux carbonés a permis de mettre en évidence l'effet de la teneur en oxygène du matériau sur la texturee [Oberlin,79] [Oberlin,80]. La présence de liaisons C-O-C stables entre les plans graphène réduit l'extension des domaines orientés. Celle ci ne dépasse pas 5 nm dans le cas d'une lignite présentant un rapport initial O/C de 0,44 et traitée à 1000°C. La forte désorganisation de la texture a de même été observée sur les fibres de carbone ex-rayonne de bas module [Bacon,71].

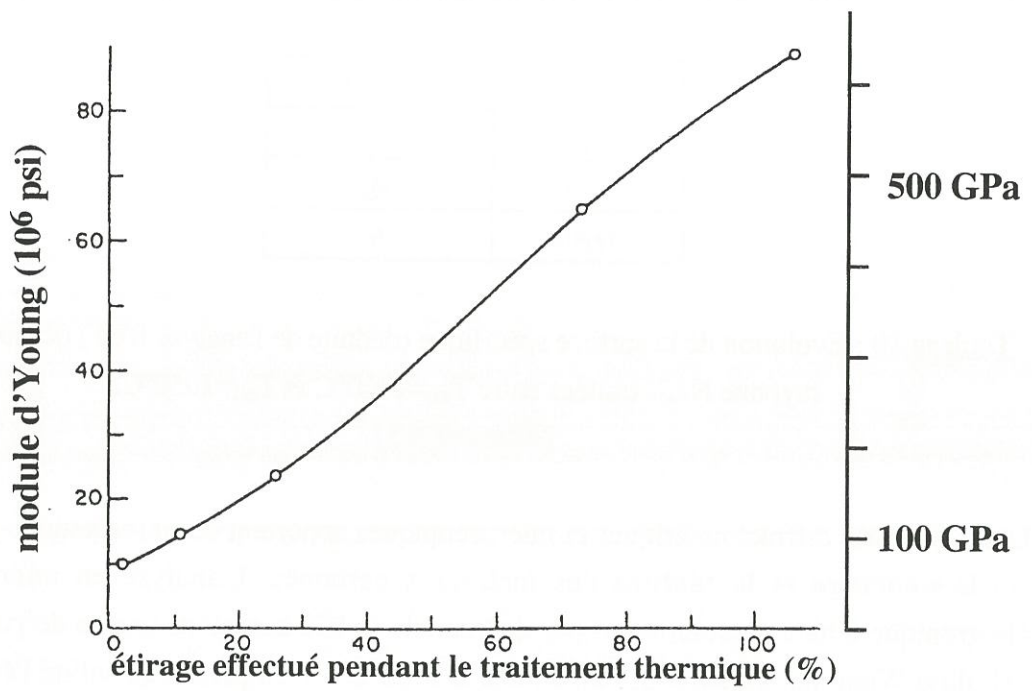


Figure 22 : Effet de l'étirage sur les fibres traitées à 2800°C.

[Bacon,74]

2.3. Traitement à haute température.

Un traitement thermique ultérieur à la carbonisation est possible jusqu'à des températures dépassant 3000°C. Il doit être mené sous atmosphère inerte dans des conditions exemptes de toute trace d'oxygène. La durée du traitement n'excède pas quelques minutes. On observe un départ d'hydrocarbures et de CO associé à une perte de masse de 5 à 15 %, ainsi qu'un retrait longitudinal de 3 à 6 %. Le taux de carbone dépasse 99%. Une amélioration des paramètres structuraux est mise en évidence à partir de 2500°C mais la rigidité des fibres reste faible (module d'Young de 70 à 77 GPa) [Konkin,74].

Une augmentation spectaculaire du module d'Young est obtenue lorsque les fibres sont traitées sous **tension mécanique** [Bacon,74]. Le fluage de la fibre à partir de 2500°C permet un étirage considérable des fibres qui peut dépasser 100%. Le module d'Young est directement relié au degré d'étirage comme l'illustre la figure 22. Les caractéristiques mécaniques et structurales de ces fibres de haut module sont présentées au chapitre 1.1.

3. Conclusion.

Les mécanismes de transformation de la cellulose en carbone sont complexes. L'étude de la pyrolyse de la cellulose a fait l'objet de nombreux travaux, qui permettent aujourd'hui de décrire assez précisément l'évolution chimique du résidu de pyrolyse et de proposer des mécanismes chimiques à l'origine de cette évolution. La transformation ultérieure de la cellulose pyrolysée en un réseau de carbone donne lieu à des modifications chimiques moins spectaculaires, mais cependant moins connues.

Du point de vue industriel, il existe un certain nombre de contraintes d'élaboration des fibres de carbone à partir de précurseurs cellulosiques qui ont limité leur développement :

- le rendement en carbone est faible
- le traitement de pyrolyse doit s'effectuer à de faibles vitesses de chauffe, de l'ordre de quelques degrés par heure. La durée de cette étape du traitement thermique est ainsi considérable.
- il est nécessaire d'appliquer une tension mécanique à très haute température pour concurrencer, du point de vue des propriétés mécaniques, les fibres de carbone issues des précurseurs PAN ou brais mésophasiques.

L'utilisation d'adjuvants de pyrolyse peut cependant être un moyen de limiter certaines de ces faiblesses. La présence d'ignifugeants de la cellulose permet ainsi une amélioration du

rendement de carbonisation. L'application d'une tension mécanique au cours de la pyrolyse est rendue possible par l'utilisation d'additifs organosiliciés, permettant l'obtention de fibres carbonisées dont les propriétés mécaniques sont améliorées. Les processus physicochimiques à l'origine de l'effet des additifs minéraux sont aujourd'hui bien connus. Il n'en est pas de même pour les mécanismes d'action des additifs organosiliciés.

CHAPITRE I

**Précurseurs cellulosiques et additifs organosiliciés.
Caractérisations.**

I.1. Techniques de caractérisation.

I.1.1. Caractérisation structurale.

La caractérisation structurale des précurseurs cellulosiques est menée principalement par diffraction de rayons X.

Les spectres de poudre sont établis sur un diffractomètre Siemens D5000 en utilisant une source Cu K α . L'angle 2θ varie entre 5° et 30° avec un pas de $0,02^\circ$. La durée de l'acquisition est 2 secondes.

Les fils de cellulose sont disposés en un faisceau de fibres continues et parallèles entre elles afin de déterminer le taux de cristallinité et l'orientation moyenne des zones cristallisées par rapport à l'axe de la fibre. Un spectre moyen est obtenu par une rotation continue du porte échantillon dans le plan perpendiculaire au faisceau incident de rayons X (balayage équatorial). Un balayage en 2θ compris entre 10° et 35° , avec un pas de $0,032^\circ$ et une durée de l'acquisition de 400 secondes est suffisant pour obtenir le spectre complet.

Le taux de cristallinité τ_c est déterminé à partir de l'aire des pics du diffractogramme moyen. L'étalon est une fibre de rayonne dont le taux de cristallinité a été préalablement évalué à 42%.

L'orientation moyenne des zones cristallisées est mesurée en fixant l'angle 2θ et en opérant un balayage équatorial discret. Elle est définie comme la moitié de la largeur à mi-hauteur de la courbe d'évolution de l'aire du pic de diffraction en fonction de l'angle équatorial.

Le taux de cristallinité des précurseurs est aussi déterminé grâce à une technique originale basée sur la spectrométrie infrarouge [Hulleman,93]. Il est en effet possible de corrélérer l'intensité relative des bandes d'absorption infrarouge à 1280 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} au degré de cristallinité de la cellulose. Une relation linéaire entre les deux grandeurs a été établie à partir de différents échantillons de cellulose I dont le taux de cristallinité a été mesurée par diffraction de rayons X [Hulleman,93]. Les spectres infrarouge sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer PARAGON 1000 ⁽¹⁾.

I.1.2. Détermination des masses molaires et du degré de polymérisation.

Le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) des précurseurs cellulosiques est calculé à partir de la viscosité d'une solution de l'échantillon analysé dans la cupri-éthylène diamine, selon le protocole décrit dans la norme NF T12-005 ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Laboratoire de Chimie organique et Organométallique (UMR5802)

⁽²⁾ Institut du Pin

Les masses molaires des composés organosiliciés sont déterminées en chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou chromatographie par perméation de gel (GPC) à l'aide d'une pompe Waters 510 équipée d'un détecteur réfractométrique différentiel Waters 410 (3). Le calcul des masses molaires est basé sur une calibration obtenue à partir de 10 étalons monodisperses de polystyrène, de masses comprises entre 550 et 354 000. Le toluène est utilisé comme référence interne de temps. Les masses molaires en nombre (M_n) et en poids (M_p) sont définies de la manière suivante :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i}{\sum_i n_i} \quad M_p = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^2}{\sum_i n_i \cdot M_i}$$

où n_j est le nombre de molécules de masse m_j .

I.1.3. Analyses chimiques.

L'analyse élémentaire des impuretés contenues dans les précurseurs cellulosiques est faite par spectrométrie d'émission atomique couplée à une ionisation par plasma.

La constitution chimique des composés organosiliciés est établie à l'aide de différentes techniques.

-Résonance magnétique du nucléaire du silicium 29 (^{29}Si RMN). (4)

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER DPX 200 à la fréquence de 39 MHz. Les échantillons sont introduits dans un tube en Pyrex de 5 mm avec du chloroforme deutérié comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) ($\delta_{\text{TMS}}=0$). La technique INEPT (Insensitive Nuclear Enhancement by Polarization Transfert) est de plus utilisée pour l'enregistrement de certains spectres. Elle permet une amplification du signal issu des noyaux de silicium 29 en exploitant le couplage de ce dernier avec les noyaux d'hydrogène.

Il est possible d'évaluer de manière quantitative les motifs constituant les échantillons analysés à partir du spectre RMN ^{29}Si . L'utilisation d'un agent de relaxation Fe^{III} , permet de réduire les temps d'acquisition de l'enregistrement. Le dosage des motifs Q_4 (SiO_4) nécessite de soustraire au signal de l'échantillon le signal de la sonde constituée de verre. Le signal dû au tube d'analyse est quant à lui négligeable. Un tube contenant seulement le solvant a pour cela été enregistré dans des conditions similaires à celles de l'analyse des échantillons.

(3) Laboratoire de Chimie organique et Organométallique (UMR5802)

(4) Centre d'Etudes Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques

- Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).⁽⁵⁾

Les analyses ont été effectuées sur un appareil à transformée de Fourier NICOLET 20SXC/GC. Les échantillons visqueux sont sous forme de films entre deux plaques de NaCl, les échantillons solides sous forme de pastille en présence de KBr.

- Analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou infrarouge, après pyrolyse flash des échantillons (Py/CG/SM et Py/CG/FTIR)

L'analyse consiste à pyrolyser brutalement l'échantillon (pyrolyse flash), puis à séparer et à analyser ses produits de dégradation, caractéristiques de sa constitution chimique. Les échantillons sont pyrolysés à 700°C par un pyrolyseur SGE-Pyrojector II. Dans le cas de l'analyse Py/CG/SM⁽⁶⁾, la séparation des produits de dégradation est faite dans un chromatographe VARIAN STAR 3400CX par une colonne capillaire CPSIL 5CB. L'analyse en spectrométrie de masse utilise un appareil VARIAN SATURN 4D et les banques de données NIST et Wiley pour l'identification des composés. Dans le cas de l'analyse Py/CG/FTIR⁽⁵⁾, la pyrolyse est menée à 600°C, la séparation des produits est faite par un chromatographe Hewlett Packard 4890 sur une colonne Poraplot Q 25 m et l'analyse infrarouge sur un spectromètre IRTF Nicolet 20SXC/GC.

- Dosage des fonctions hydroxyles.⁽⁵⁾

Les fonctions hydroxyles et l'eau présentes dans les échantillons sont dosées par réduction avec de l'hydruire de lithium et d'aluminium, LiAlH₄, d'une quantité connue de l'échantillon analysé et mesure du volume d'hydrogène dégagé. Le protocole a été validé sur un produit de référence, Ph₃SiOH.

I.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).

La caractérisation thermique a été menée sur un thermoanalyseur Setaram TAG24 dans des conditions similaires à celles de l'élaboration des fibres de carbone. La vitesse moyenne de la chauffe est 10°C/min. L'analyse est effectuée sous flux d'azote. La masse de l'échantillon est d'environ 20 mg.

⁽⁵⁾ Laboratoire de Chimie organique et Organométallique (UMR5802)

⁽⁶⁾ Centre d'Etudes Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques

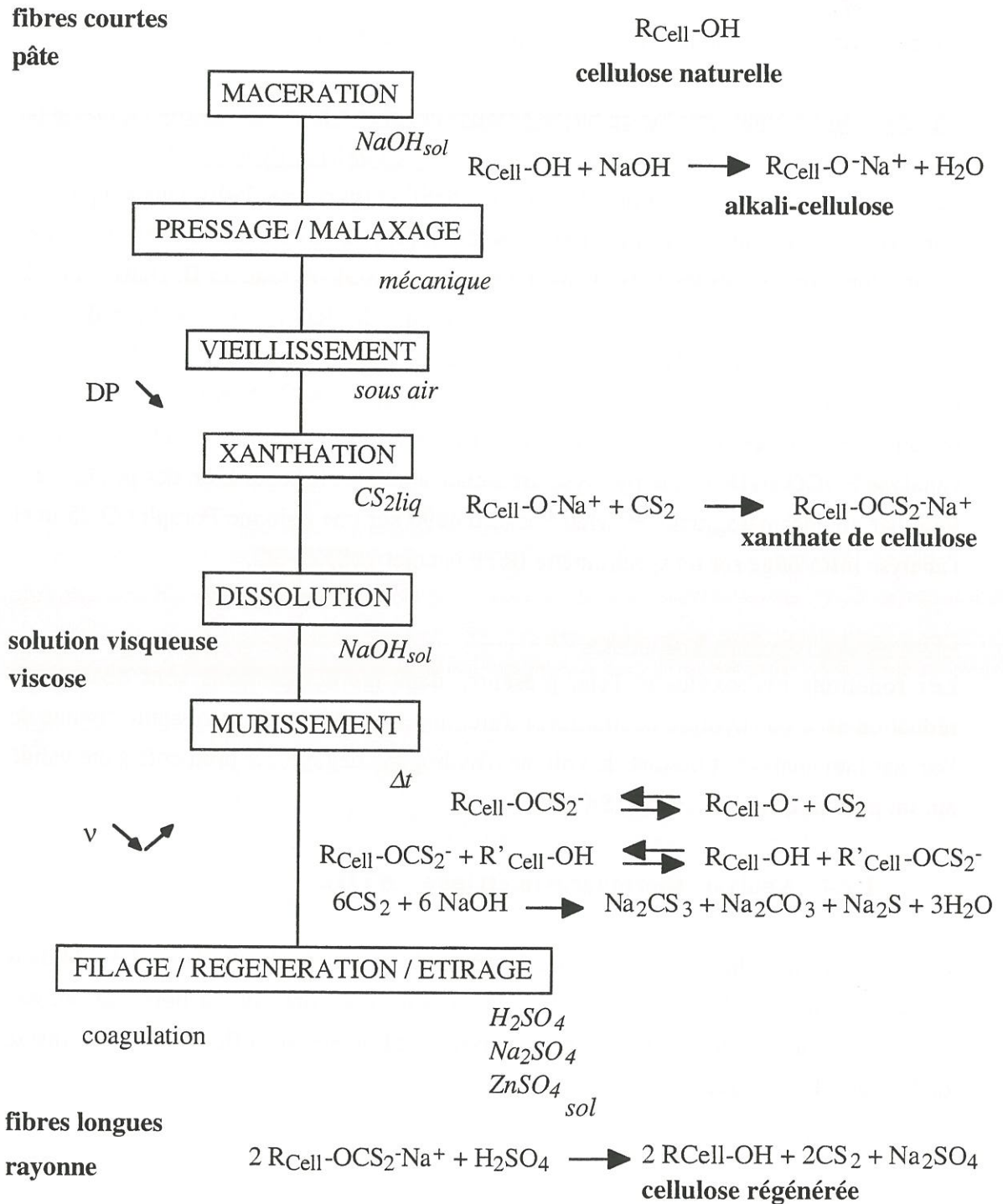


Figure I.1. : Le procédé viscose.

I.2. Précurseurs cellulósiques.

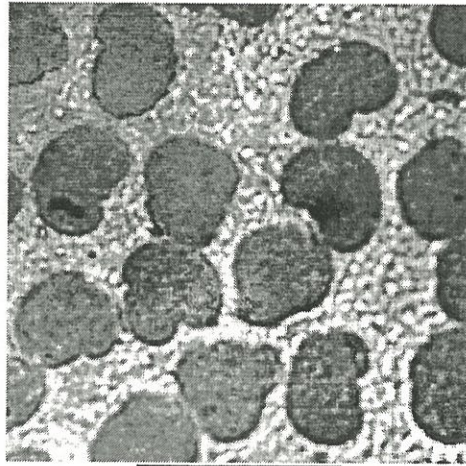
I.2.1. Elaboration. Désignation.

Les précurseurs des fibres de carbone qui font l'objet de la présente étude sont des fibres continues artificielles de cellulose appelée **fibre de rayonne**. Ils se distinguent les uns des autres par leurs caractéristiques physicochimiques et structurales, étroitement liées à leur procédé de fabrication.

Elaborer des fibres de rayonne consiste globalement à convertir des fibres courtes de cellulose naturelle en fibres longues, par filage et régénération d'une solution d'un dérivé cellulósique. Le terme rayonne est communément utilisé pour désigner les fibres issues des trois principaux procédés industriels, viscose, cupriammonium et acétate, qui se distinguent essentiellement par la constitution chimique du dérivé cellulósique filé.

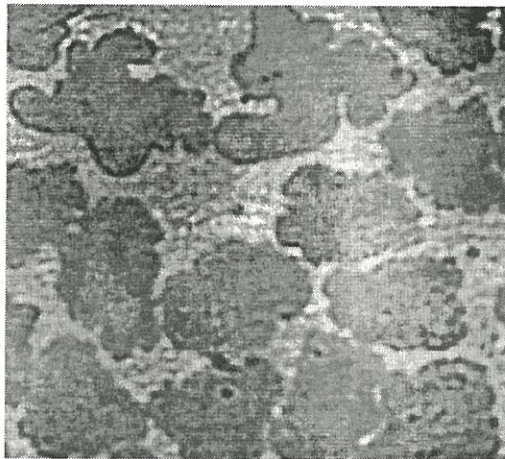
Le développement commercial des fibres de cellulose artificielle remonte au début du XX^{ème} siècle. Le **procédé viscose** s'est rapidement imposé. Il a contribué à l'essor de l'industrie textile et reste encore aujourd'hui le procédé de référence dans ce secteur. Il a donné lieu à de nombreuses variantes permettant la production de fibres qui présentent une grande diversité de propriétés et qui ont trouvé des applications en dehors du domaine textile. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation de ces fibres en tant que renfort mécanique dans les pneumatiques. Les dernières décennies d'exploitation du procédé viscose ont été associées à une amélioration de la connaissance des processus physicochimiques qui se produisent aux différents stades de la production de la rayonne. On trouve aujourd'hui, dans la littérature scientifique traitant d'une manière générale de la cellulose, une description approfondie de ces processus [Treiber,85] [Dyer,98].

Les étapes principales du procédé viscose sont résumées à la figure I.1. La matière première, la **pâte**, est d'origine naturelle. Elle est constituée majoritairement de fibres courtes de cellulose extraites du bois ou issues du coton. La pulpe est trempée dans une solution de soude au cours d'une première étape de macération. Il s'ensuit un gonflement des fibres et la formation d'un cellulósate de sodium, dit **alkali-cellulose**. L'ensemble est pressé, afin de contrôler le taux d'alcalin dans la cellulose, et rendu homogène par un malaxage des fibres. L'alkali-cellulose subit ensuite un vieillissement sous air au cours duquel se produit une dépolymérisation des chaînes cellulósiques. L'étape suivante consiste à former le **xanthate de cellulose** par réaction de l'alkali-cellulose avec le disulfure de carbone. Le degré de conversion de la réaction est déterminé par la température et la durée du traitement chimique. Le dérivé cellulósique est alors solubilisé dans une solution aqueuse de soude. Le mélange visqueux formé prend une teinte orangée. Il est appelé **viscose**. La viscose subit ensuite un "mûrissement" qui consiste en un ensemble de réactions qui modifie la distribution et la forme chimique du soufre



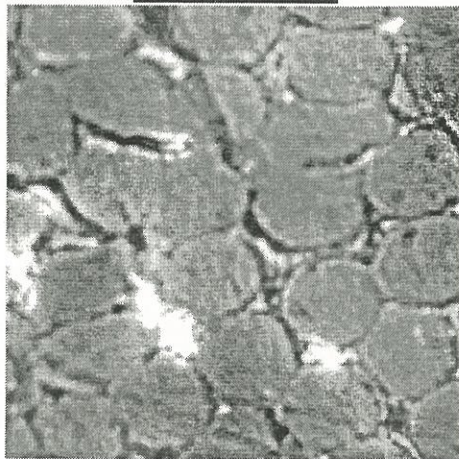
20 μm

cel1 $\phi=12,7 \mu\text{m}$ (0,6)



20 μm

cel2 $\phi=16,7 \mu\text{m}$ (1,8)



cel3 $\phi=12,2 \mu\text{m}$ (1,3)

() écart-type

Figure I.2 : Sections transversales des précurseurs cellulés.

dans la solution, et qui la rend apte au filage. Ce dernier s'effectue par extrusion de la solution dans un bain acide (le filage est dit humide). L'action chimique du bain engendre une coagulation de la viscose extrudée. La **régénération de la cellulose** et du disulfure de carbone se produit en parallèle sous l'action de l'acide sulfurique. Les caractéristiques des fibres de rayonne finalement formées dépendent des paramètres de cette dernière étape, en particulier de la cinétique de la régénération de la cellulose et le degré d'étirage de la viscose lors de l'extrusion.

Les deux fibres de rayonne issues du procédé viscose, utilisées dans la présente thèse en tant que précurseurs de fibres de carbone, sont notées **cel1** et **cel2**.

La fibre **cel2** appartient à la gamme des **rayonnes "textile"** (regular rayon). Elle est élaborée selon un procédé conventionnel. La viscose extrudée subit cependant un étirage supérieur à celui mis en oeuvre lors de l'élaboration de la plupart des fibres de rayonne "textile".

La fibre **cel1** est une **rayonne "haute ténacité" de type "super III"** (tire cord) dont les caractéristiques mécaniques sont améliorées par rapport à celles des rayonnes "textile". Elle subit, lors de son élaboration, un important étirage, dépassant 100%, facilité par l'utilisation d'adjuvants dans la solution de viscose [Moncrieff,75].

Le troisième précurseur est obtenu par un procédé original en cours d'industrialisation. Le dérivé soluble présente la faculté, sous certaines conditions, de former une **mésophase** qui aboutit, après filage et régénération de la cellulose par la soude, à une fibre continue qui conserve le haut degré d'orientation de la mésophase. Ce précurseur est noté **cel3**.

I.2.2 Caractéristiques morphologiques.

Les précurseurs se présentent sous forme de fils constitués d'un nombre variable de fibres plus ou moins torsadées.

désignation	nombre de fibres par fil	torsion (tours / mètre)	masse linéique (dtex)
cel1	2000	100	3680
cel1*	2000	0	3680
cel2	720	60	1610
cel3	1000	70	1840

tex : masse du fil (g) / km

Tableau I.1 : Constitution des fils des précurseurs celluloses.

L'observation en microscopie optique de la section polie des fils de cellulose met en évidence des formes variées caractéristiques de chacun des précurseurs (figure I.2). La

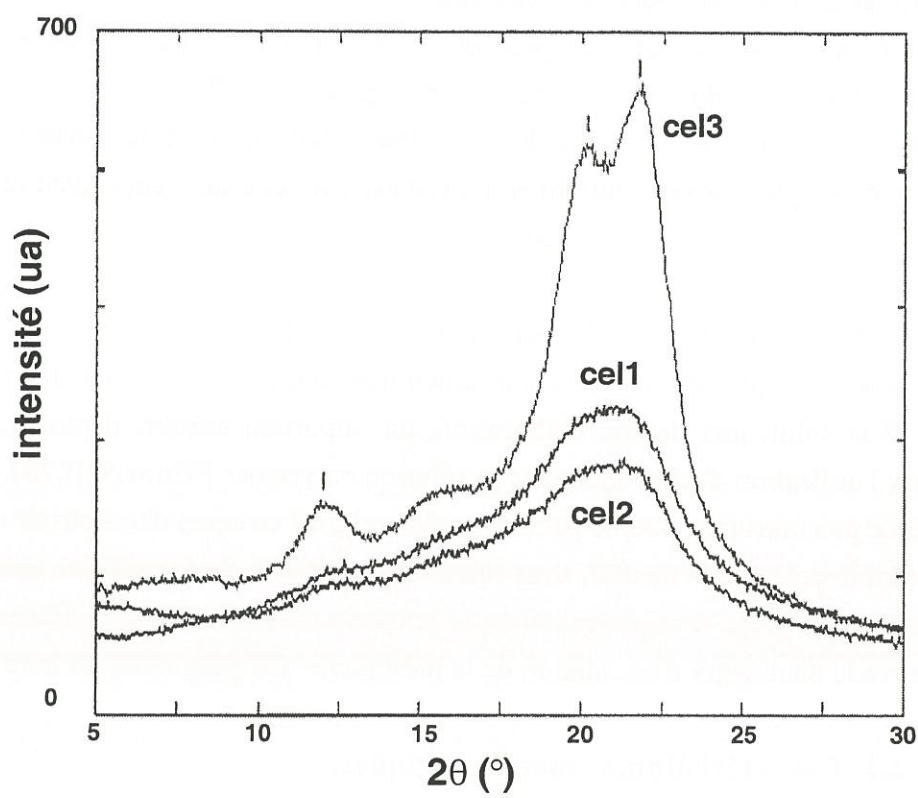


Figure I.3 : Spectres de diffraction de rayons X des précurseurs cellulosiques.

La fibre cel3 présente la section la plus régulière. On retrouve pour le précurseur cel2 la forme crénelée des fibres de rayonne "textile", qui disparaît lorsque la fibre est régénérée plus lentement (précurseur cel1). Le diamètre moyen des fibres est obtenu par diffraction laser. Il est d'environ 12 μm pour les précurseurs cel1 et cel3, 16 μm pour la rayonne cel2. L'irrégularité de la section des fibres cel1 et cel2 entraîne une imprécision de la mesure de la section. Cette imprécision a été évaluée dans le cas des fibres carbonisées, qui conservent la forme de la section du précurseur, en comparant les valeurs des sections supposées circulaires déduites de la mesure du diamètre et les valeurs des sections obtenues par analyse d'images à partir de sections polies de fils. Il s'avère que la mesure du diamètre par diffractométrie laser aboutit à une surévaluation de la section moyenne de respectivement 8% et 2% dans le cas des précurseurs cel2 et cel1.

I.2.3. Caractéristiques structurales.

Une comparaison des spectres de poudre présentés à la figure I.3 laisse apparaître que la fibre cel3 est nettement plus cristalline que les rayennes cel1 et cel2. La position des principaux pics du spectre de la fibre cel3 à des angles de diffraction 2θ de $12,0^\circ$, $20,2^\circ$ et $21,7^\circ$ permet une identification de la forme cristalline. Il s'agit d'une maille monoclinique de paramètres $a=0,801$ nm, $b=0,904$ nm, $c=1,036$ nm $\gamma=117^\circ$ [Sarko,76], initialement identifiée par Hess en 1941 ($a=0,814$ nm, $b=1,03$ nm, $c=0,914$ nm) [Oberlin,59]. Cette **forme cristalline II** de la cellulose est caractéristique des fibres régénérées à la soude [Gilbert,94].

Le taux de cristallinité τ_c , déterminé à partir des spectres de diffraction de RX et infrarouge, et le degré d'orientation moyen des zones cristallines par rapport à l'axe de la fibre θ , sont présentés au tableau I.2.

	$\tau_c(\%)$ IR	$\tau_c(\%)$ RX	θ ($^\circ$)
cel1	31	65	35
cel2	27	43	42
cel3	63	76	25

Tableau I.2 : Caractéristiques structurales des précurseurs cellulosiques.

Les valeurs de τ_c déduites des spectres infrarouge sont inférieures à celles obtenues en diffraction de rayons X. Les mesures relatives à l'analyse RX sont vraisemblablement plus fiables, la référence étant de même forme cristalline que les échantillons analysés. La fibre cel3 est plus cristalline et mieux orientée que les fibres de rayonne. Elle a été

impuretés (ppm)	cel1	cel2	cel3
Na	1546	1048	853
S	419	324	48
Zn	341	92	1
Si	25	13	24
Ca	25	12	18
K	39	35	94
Fe	6	2	4
Ti	2	3	<1
Ni	<1	<1	<1
Mn	1	<1	<1
taux de cendres (%)	0,17	0,31	0,21

Tableau I.4. : analyse élémentaire des impuretés des précurseurs celluloses.

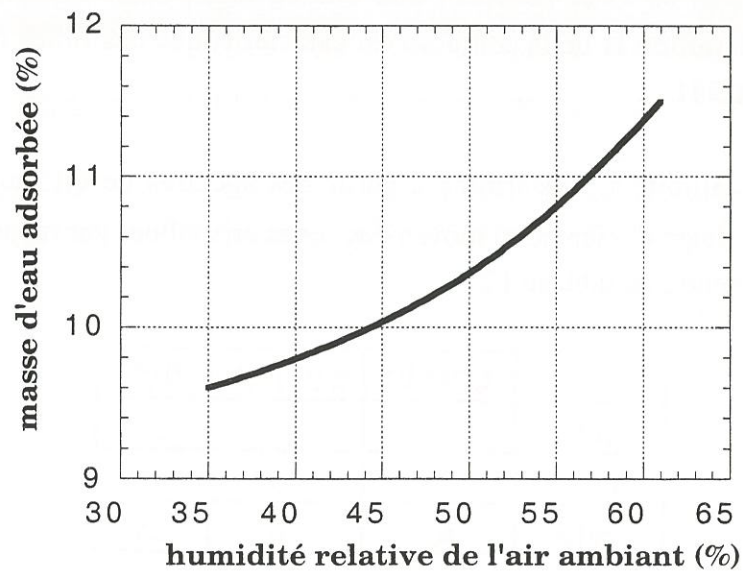


Figure I.4 : Evolution de la quantité d'eau adsorbée sur le précurseur cell1 en fonction de l'humidité relative de l'air (température : 24°C).

régénérée à partir d'un dérivé cellulosique mésophasique qui présente un haut degré d'organisation. La rayonne cel1 "haute ténacité" est, elle-même, mieux orientée que la rayonne cel2. Elle a subi un étirage plus important lors du filage, ce qui favorise l'alignement moléculaire dans l'axe de la fibre [Treiber,93].

Les trois fibres présentent un degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) voisin de 350.

	DP_n
cel1	348
cel2	326
cel3	355

Tableau I.3 : degré de polymérisation moyen des précurseurs cellulosiques.

1.2.4. Taux d'impuretés.

La présence d'impuretés dans le précurseur peut jouer un rôle significatif sur l'évolution thermique de la cellulose [Kilzer,65]. L'analyse élémentaire (tableau I.4) révèle la présence importante de sodium dans les trois précurseurs, issu de l'étape de régénération de la cellulose par la soude. On note la présence habituelle de soufre (un des éléments constitutifs de l'intermédiaire xanthate) et de zinc (issu du bain de filage) dans les deux fibres issues du procédé viscose (cel1 et cel2). Le taux de soufre pourrait être sous-estimé, à la suite de la volatilisation du composé CS_2 au cours de l'analyse.

1.2.5. Taux d'humidité.

La quantité d'eau adsorbée physiquement à la surface des fibres varie selon le type de cellulose et le degré d'humidité de l'air ambiant. Elle a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG), à la température de 24°C, pour une humidité relative moyenne de l'air de 55% (tableau I.5) et à taux d'humidité variable (figure I.4) pour le précurseur cel1.

	% $(H_2O)_{ads}$
cel1	10,7
cel2	10,8
cel3	8,3

Tableau I.5 : taux massique d'adsorption d'eau sur les précurseurs cellulosiques. (humidité relative de l'air : 55%, température : 24°C)

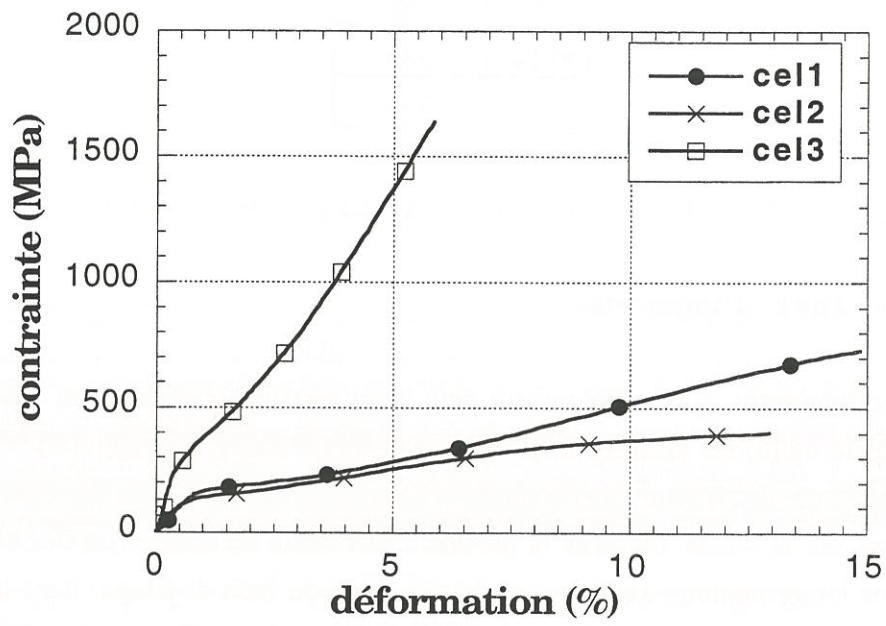


Figure I.5 : comportement mécanique en traction des fibres cellulosiques.

La quantité d'eau adsorbée diminue avec l'augmentation du taux de cristallinité de la cellulose [Nakamura,81]. Les analyses thermogravimétriques ont de plus permis de distinguer deux types d'eau adsorbée sur les fibres de cellulose. Le maintien sous une pression résiduelle de 100 Pa, aboutit à une perte de masse variable, de 5% à 10%, attribuée à une désorption partielle de l'eau. Un traitement thermique ultérieur, en présence d'azote sous la pression atmosphérique, entraîne, quel que soit le précurseur cellulosique, une perte de masse de 2% à 160°C (figure I.6). Il s'agit probablement de la désorption de molécules aqueuses plus fortement "liées" à la fibre. Boesen a en effet établi une distinction entre l'eau située à l'interface entre le substrat et l'adsorbat, incluant les molécules liées par des liaisons hydrogène aux groupements hydroxyles de la cellulose et les premières couches de l'eau adsorbée, dite "eau liée", et l'eau localisée dans les espaces interfibrillaires et les porosités, qualifiée d'"eau libre" [Boesen,70]. Cette distinction a été vérifiée expérimentalement en DSC [Nakamura,81] et en RMN du proton [Froix,75].

I.2.6. Caractéristiques mécaniques.

Les fibres ont été caractérisées en traction monofilamentaire selon la procédure décrite au chapitre II (paragraphe II.1.2.1). Le comportement élastoplastique des trois précurseurs est caractéristique des polymères linéaires semi-cristallins (figure I.5). Une évolution linéaire de la force en fonction de la déformation, à partir de laquelle on mesure le module d'Young E de la fibre, est suivie d'une déformation plastique qui aboutit à la rupture sous une contrainte σ_r et une déformation ϵ_r (tableau I.6).

	E GPa (ET)	σ_r MPa (ET)	ϵ_r % (ET)
cel1	23 (4)	674 (76)	13,7 (2,9)
cel2	21 (5)	389 (62)	12,3 (2,1)
cel3	46 (10)	1415 (290)	5,8 (1)

ET : écart-type

Tableau I.6 : Caractéristiques mécaniques en traction monofilamentaire des précurseurs cellulosiques.

La rayonne cel1 présente une contrainte à rupture deux fois supérieure à celle de la rayonne cel2, conséquence du meilleur alignement des plans observé pour la fibre cel1 [Treiber,85]. Les performances mécaniques de la fibre cel3 sont exceptionnelles pour ce type de matériau et rejoignent les caractéristiques d'autres fibres de cellulose issues du procédé Lyocell [Gilbert,95b].

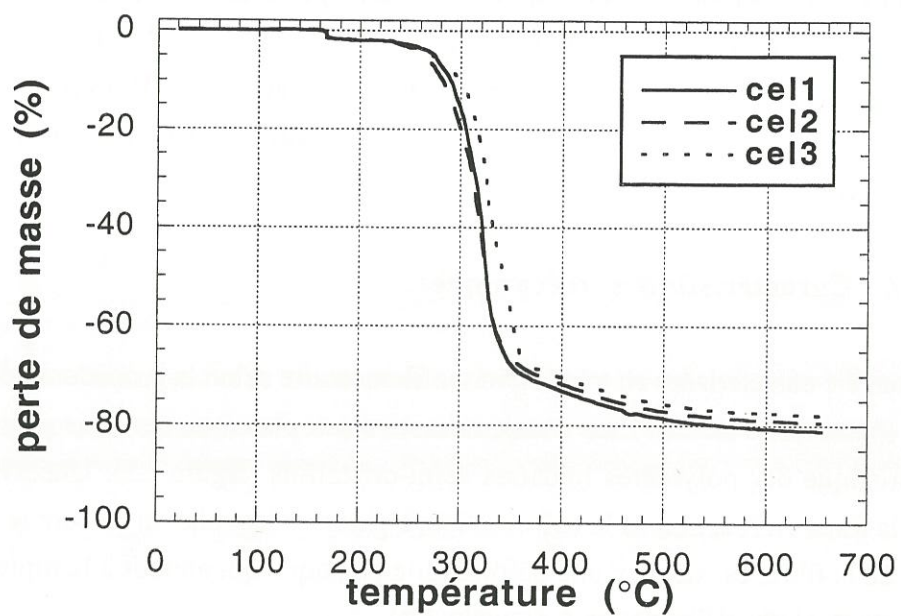


Figure I.6 : Courbes ATG des précurseurs cellulosiques.
($v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous azote)

I.2.7. Dégradation thermique.

Les pertes de masse ont été suivies par chauffage de l'échantillon à une vitesse moyenne de 10°C/min effectué sous azote (figure I.6). La température associée à la vitesse maximale de la dégradation, déterminée au minimum de la dérivée de la perte de masse (T_{max}) et les pertes de masse à 400°C et 650°C caractérisent les précurseurs (tableau I.7).

	T_{max} (°C)	perte de masse à 400°C (%)	perte de masse à 650°C (%)
cel1	324	73	81
cel2	326	72	80
cel3	348	71	78

Tableau I.7 : Données ATG des précurseurs cellulosiques.

La perte de masse principale a lieu dans une zone de température comprise **entre 250°C et 400°C**. La dégradation de la fibre cel3 se produit à une température supérieure à celle de la dégradation des fibres de rayonne. Ceci est dû à son caractère cristallin plus marqué [Yang,96].

I.2.8. Bilan.

L'originalité de la fibre cel3 ressort de cette caractérisation des précurseurs cellulosiques. Il s'agit d'une fibre plus cristalline et mieux orientée que les fibres de rayonne, ce qui lui confère de remarquables propriétés mécaniques. Sa particularité structurale trouve son origine dans le caractère mésophasique du dérivé cellulosique filé. On observe, d'une manière moins évidente mais réelle, des différences entre les deux fibres de rayonne qui correspondent à des variations des paramètres de l'étape de régénération de la cellulose, tel que la vitesse de coagulation de la solution cellulosique ou la tension d'étirage.

I.3. Additifs organosiliciés.

I.3.1. L'additif RTV et ses constituants, PDMS et MQ.

I.3.1.1. Données de base. Désignation.

Le procédé industriel de référence utilise comme additif un produit commercial noté ici **RTV**. Il est désigné dans les fiches techniques du fabricant comme étant un "élastomère

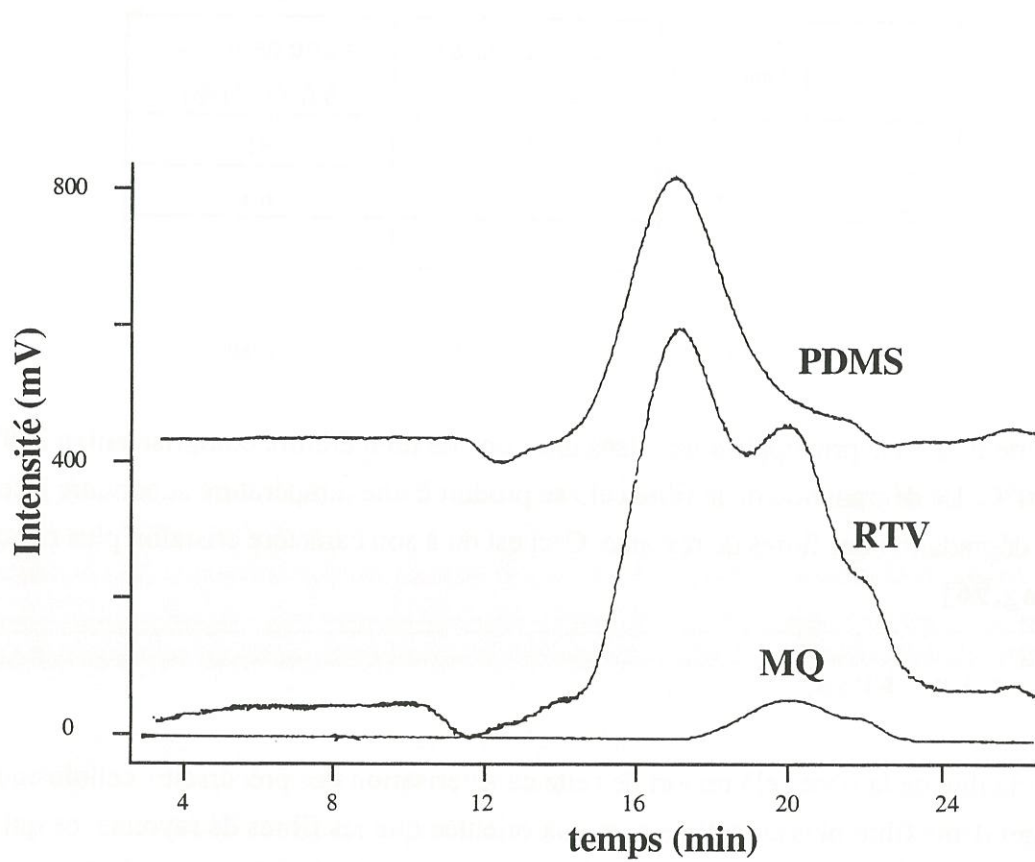


Figure I.7 : Courbes de GPC des additifs organosiliciés.

silicone réticulant à température ambiante par réaction de polycondensation". Il est fourni avec son catalyseur de réticulation séparé qui n'intervient pas dans le procédé d'élaboration des fibres de carbone. Il s'agit d'un mélange de deux silicones, une huile polydiméthylsiloxane (PDMS) et une résine dite MQ. La viscosité du RTV est 1100 mPa.s à 25°C.

L'huile est un polymère linéaire. Sa viscosité, 750 mPa.sec, correspond à une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 18000 et à un degré de polymérisation moyen de 240.

La résine est obtenue par réaction d'hydrolyse du silicate d'éthyle $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en présence de triméthylchlorosilane Me_3SiCl et d'eau dans le toluène.

Diverses analyses ont été menées afin d'identifier plus précisément la structure chimique de ces trois composés organosiliciés.

I.3.1.2. Détermination des masses molaires.

Les masses molaires ont été déterminées en chromatographie d'exclusion stérique (CES ou GPC). L'allure globale des chromatogrammes obtenus (figure I.7) permet de vérifier que le RTV est constitué des deux composants MQ et PDMS. L'huile polydiméthylsiloxane semble être le composant majoritaire. Le calcul des masses molaires moyennes (tableau I.8) indique que la résine MQ est peu condensée, elle possède des masses plus faibles que celles du PDMS. On retrouve pour ce dernier une masse molaire moyenne en nombre du même ordre de grandeur que celle déduite de la valeur de la viscosité (18000).

	M_n	M_p
RTV	5900	20000
MQ	3000	4300
PDMS	15000	31200

Tableau I.8 : Masses molaires des additifs organosiliciés (analyse en GPC).

I.3.1.3. Détermination de la structure chimique.

Le spectre RMN ^{29}Si de l'huile PDMS (figure I.8) révèle essentiellement la présence de motifs D_2 (SiO_2Me_2) sous la forme d'un pic intense à -21,7 ppm et de bouts de chaîne D_1 ($\text{HOSiO}_2\text{Me}_2$) par l'existence d'un signal faible à -10,2 ppm. Le rapport des intensités des deux pics, égal à 112, permet d'évaluer le degré de polymérisation moyen, de l'ordre de 225, et la masse moléculaire moyenne correspondante, environ 17000. On retrouve

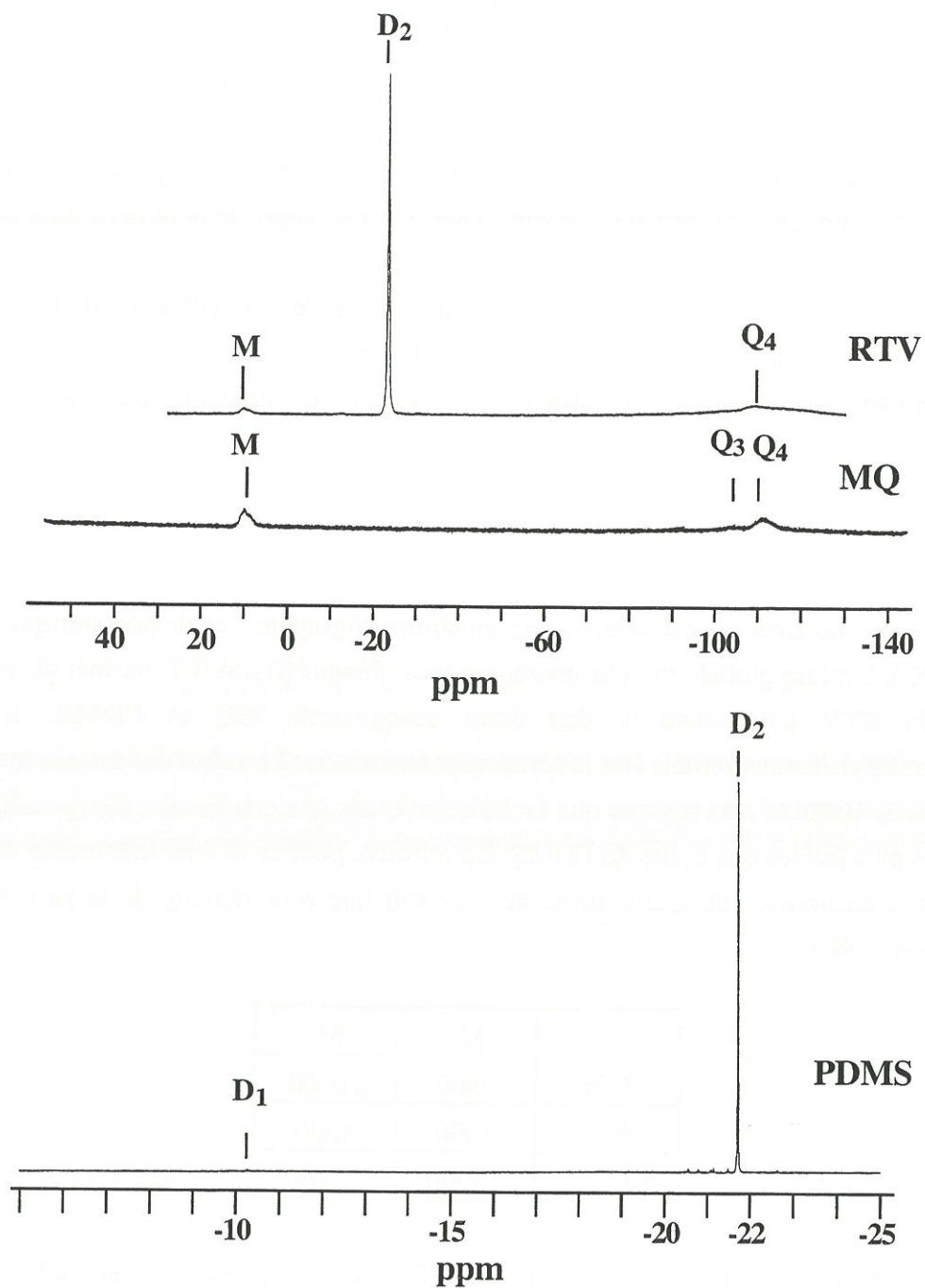


Figure I.8 : Spectres RMN ^{29}Si des additifs organosiliciés.

nomenclature [Barton,90] :

Q₄ : (SiO₄)

Q₃ : (HOSiO₃)

D₂ : (SiO₂Me₂)

D₁ : (HOSiOMe₂)

M : (SiOMe₃)

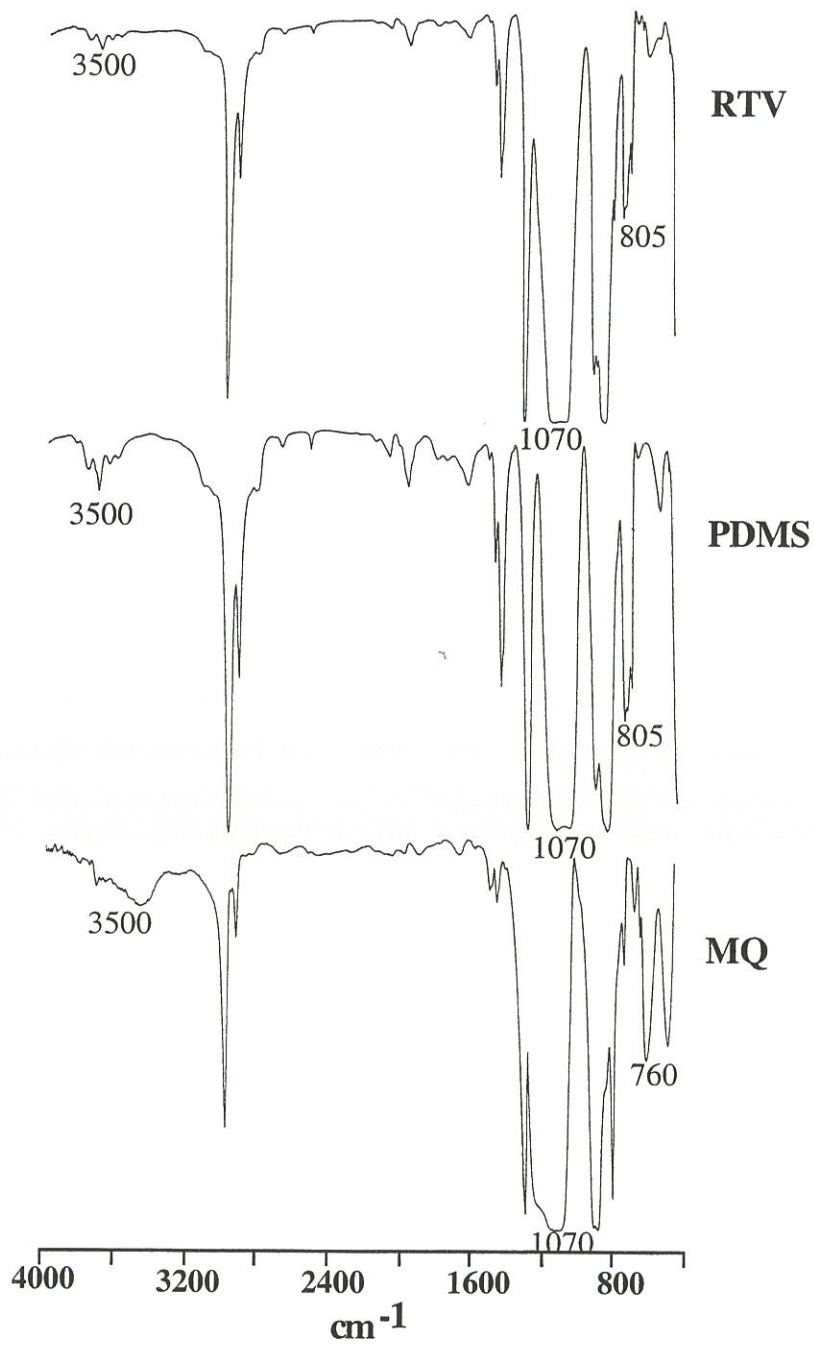


Figure I.9 : Spectres FTIR des additifs organosiliciés.

l'ordre de grandeur de la valeur de M_n obtenue en GPC (15000) ou déduite de la viscosité (18000).

On distingue sur le spectre RMN ^{29}Si de la résine MQ (figure I.8) deux massifs élargis centrés à 12,1 ppm, caractéristique des motifs M, et à -109 ppm, caractéristique des motifs Q₄. Un faible massif à -100 ppm traduit la présence des terminaisons Q₃. Les proportions respectives des motifs Q₄ et M sont 66% et 34%.

On retrouve sur le spectre RMN ^{29}Si du RTV (figure I.8) les motifs D₂, sous la forme d'un pic intense à -21,7 ppm et les motifs M et Q₄ représentés par des massifs élargis centrés respectivement à 11,9 et -109,7 ppm.

Les spectres **infrarouge** du RTV et de l'huile PDMS sont très semblables (figure I.9). On identifie la bande d'absorption caractéristique des liaisons Si-O-Si à environ 1070 cm^{-1} , celle des liaisons O-H autour de 3500 cm^{-1} . Une bande caractéristique des groupes Si-Me₂ est de même présente à 805 cm^{-1} . Le spectre de la résine MQ présente quelques différences significatives. La bande d'absorption caractéristique des groupements hydroxyles est plus importante et une fine bande d'absorption associée aux groupes Si-Me₃ apparaît à 760 cm^{-1} .

Les **fonctions hydroxyles** ont été dosées dans la résine MQ. La valeur obtenue est 0,87 mmole de fonctions -OH par gramme de résine MQ.

L'analyse en **Py/CG/SM** montre que le RTV se décompose en formant des oligomères cycliques constitués d'un nombre variable d'enchaînements -SiMe₂-O et du triméthylsilanol Me₃SiOH. Cette dégradation est caractéristique des polydiméthylsiloxanes linéaires [Kendrick,89] et traduit la présence importante de l'huile PDMS dans le RTV.

La spectrométrie de masse appliquée à la pyrolyse flash de la résine MQ à 700°C ne permet que la détection de traces de Me₃SiOH et de Me₆Si₂O. L'analyse infrarouge permet l'identification des composés suivants : CH₄, SiH₄ ou MeSiH₃, Me₄Si, Me₃SiOH, Me₃SiCH₂OH ou Me₃SiCH₂OSiMe₃ ou Me₆Si₂O. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour des polysiloxanes réticulés constitués de motifs T₃ (SiO₃Me) et D₂ (SiO₂Me₂) [Belot,92].

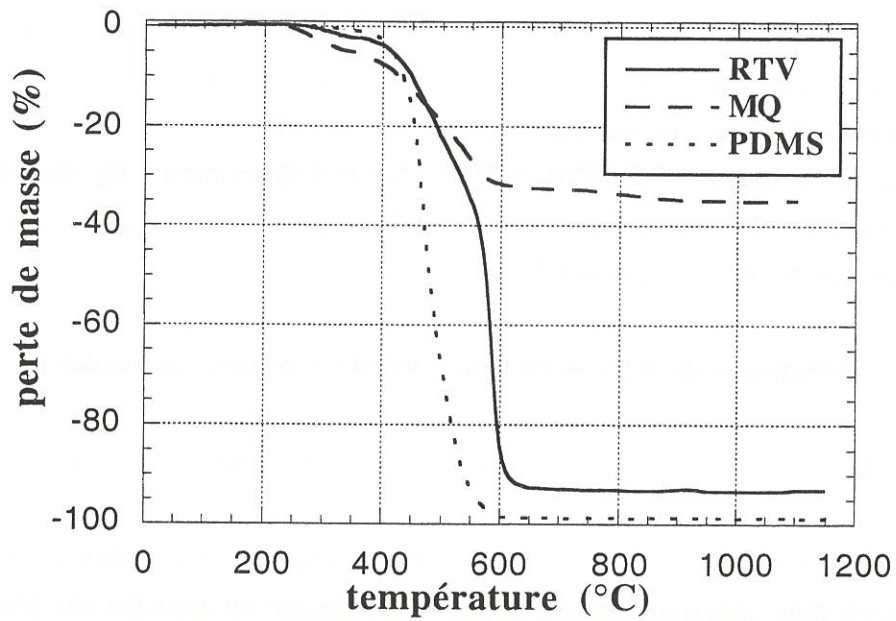


Figure I.10 : Courbes ATG des additifs organosiliciés.
($v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous azote)

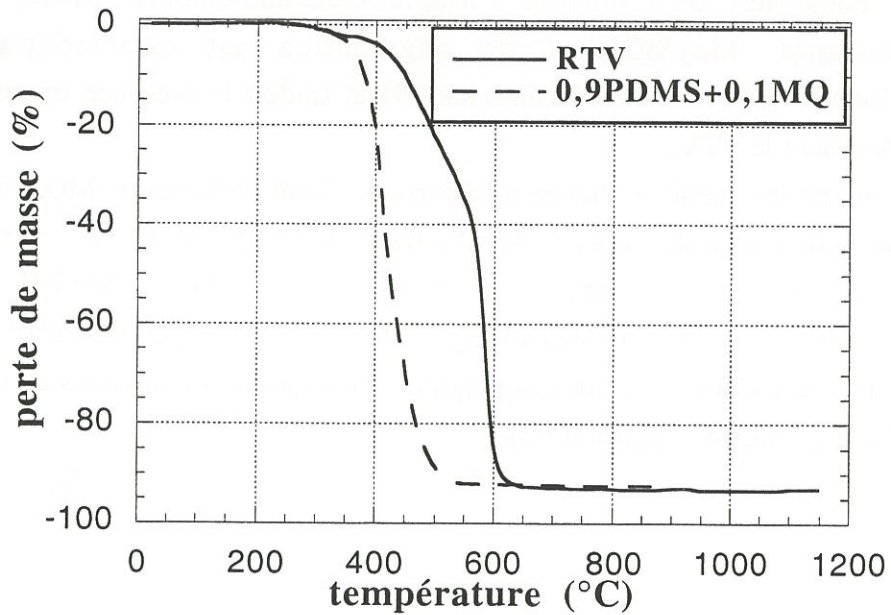


Figure I.11 : Comparaison des courbes expérimentales et "théoriques" de perte de masse du RTV.

I.3.1.4. Dégradation thermique.

Les pertes de masse ont été suivies au cours du chauffage sous azote des échantillons à une vitesse moyenne de 10°C/min (figure I.10). Les températures associées aux vitesses maximales de la dégradation (T_{max}) et la perte de masse à 650°C et 1000°C caractérisent les précurseurs.

	T_{max} (°C)	perte de masse à 650°C (%)	perte de masse à 1000°C (%)
RTV	486 ; 582	92	93
PDMS	462	99	99
MQ	262 ; 514	33	35

Tableau I.9 : Données ATG des additifs organosiliciés.

L'huile PDMS est stable jusqu'à 400°C puis se dégrade totalement dans une zone restreinte de température jusqu'à 600°C. L'évolution de la perte de masse est ainsi conforme au schéma de dégradation des polysiloxanes linéaires formant des oligomères cycliques volatils [Kendrick,89], vérifié par les analyses en Py/CG/SM.

La résine MQ présente une perte de masse très étalée entre 250°C et 600°C. On peut distinguer deux zones de température présentant des vitesses de perte de masse différentes, entre 250°C et 350°C ($T_{max}=262^\circ\text{C}$) puis entre 350°C et 600°C ($T_{max}=514^\circ\text{C}$). Le fort taux massique résiduel (65%) est dû à la forte proportion de motifs Q_4 . La perte de masse entre 250°C et 350°C pourrait correspondre à une réticulation thermique de la résine initialement peu condensée, par condensation des liaisons Si-OH [Jancke,96] et production de molécules d'eau.

L'évolution thermique du RTV peut se diviser en trois zones de température. Il se produit tout d'abord une faible perte de masse, de quelques %, entre 250°C et 350°C. La perte de masse augmente et s'accélère, d'abord entre 400°C et 550°C ($T_{max}=486^\circ\text{C}$), puis entre 550°C et 600°C ($T_{max}=582^\circ\text{C}$). Le résidu final représente 7% de la masse initiale de l'échantillon. En posant l'hypothèse que les deux constituants du RTV n'interagissent pas au cours de la pyrolyse, on peut déduire de cette dernière valeur une évaluation des proportions massiques de PDMS et de MQ dans le RTV. On obtient respectivement 90% et 10%. La courbe expérimentale de perte de masse du RTV et la courbe "théorique" d'un mélange constitué de 90% de PDMS et de 10% de résine MQ, déduite des courbes expérimentales des deux constituants sont comparées sur la figure I.11. Il apparaît

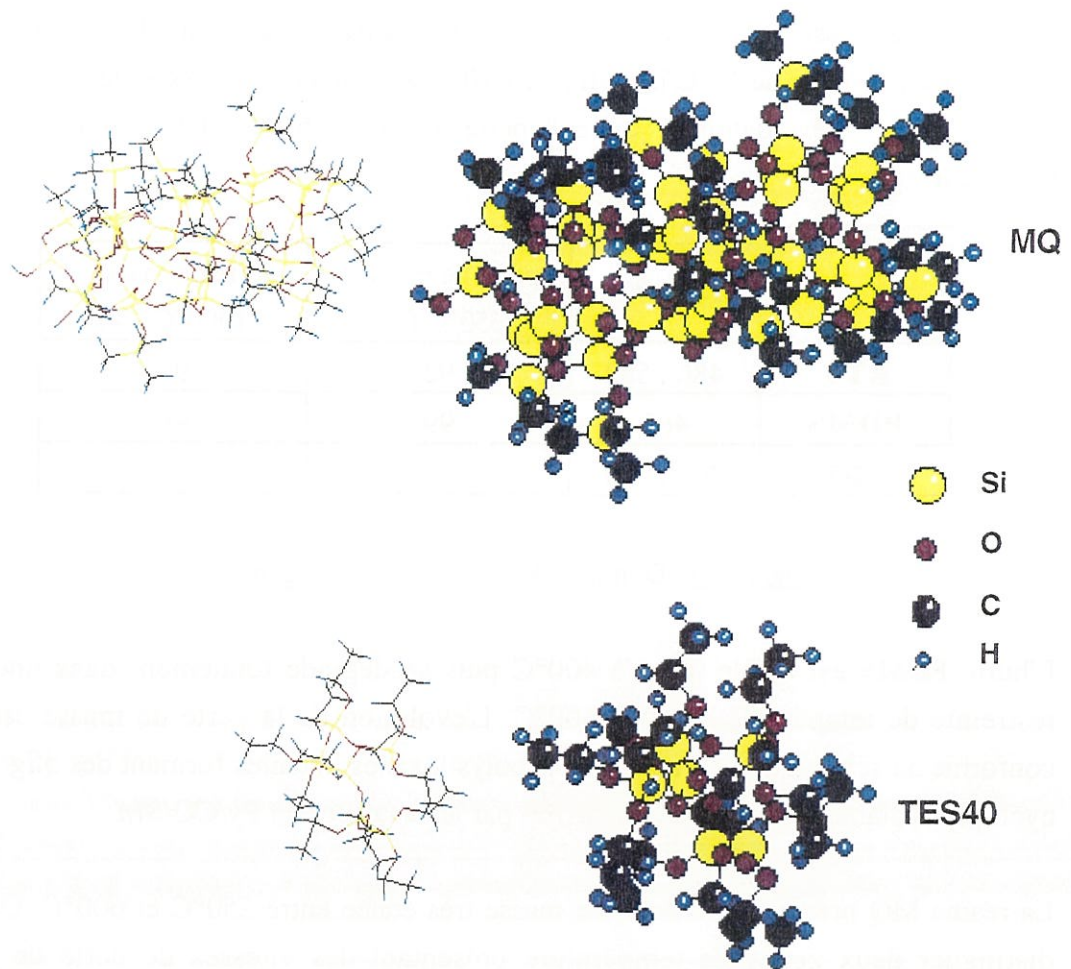


Figure I.12 : Représentation spatiale d'une molécule "moyenne" constituant la résine et le TES40.

nettement que le RTV est thermiquement plus stable que le mélange 0,9PDMS + 0,1MQ. Une interaction chimique entre les groupements hydroxyles de la résine et de l'huile, survenant à température ambiante lors d'un vieillissement temporel, pourrait être envisagée pour expliquer cette **"stabilisation" thermique du RTV vis à vis de ses constituants**. La proportion de MQ dans le RTV, déduite des pertes de masse à 1000°C, serait alors surestimée.

I.3.1.5. Bilan.

Les analyses en GPC et en RMN ²⁹Si montrent que **le RTV est constitué d'un mélange d'une huile PDMS constituée de motifs D₂ et à terminaisons D₁ et d'une résine MQ peu condensée formée de motifs Q₄ et à terminaisons M et Q₃**. La proportion massique de PDMS dans le RTV serait d'au moins 90%, d'après les résultats obtenus en ATG. De plus, le RTV ne doit pas être considéré comme un mélange inerte de ses deux constituants.

Une représentation spatiale d'une molécule "moyenne" constituant la résine MQ est présentée à la figure I.12. Elle est constituée de 30 motifs Q₄ et 15 motifs M, ce qui correspond à une masse moléculaire de 3000. La taille de la molécule est de l'ordre de 2 nm.

I.3.2. Des d'additifs complémentaires.

I.3.2.1. Résine MQbis.

Une résine siloxane (référéncée MQbis) de constitution proche de la résine MQ a été étudiée selon la même démarche d'analyse que précédemment (tableau I.10).

	M _n	M (%)	Q ₄ (%)	-OH (mmol/g)
MQ	3000	34	66	0,9
MQbis	4700	25	75	1,7

Tableau I.10 : Analyse comparative des resines MQ et MQbis.

La résine MQbis présente une masse moléculaire en nombre et un taux de motifs Q plus important que celui de la résine MQ. Elle est par conséquent plus réticulée. Elle possède en outre plus de terminaisons -OH.

I.3.2.2. TES40.

Le TES 40 est un mélange d'oligomères du silicate d'éthyle $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ contenant de 1 à 9 atomes de silicium. Il est obtenu par hydrolyse partielle du silicate d'éthyle. Sa formule empirique est, d'après le fabricant, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2,33}\text{O}_{0,835}$. On peut définir une formule générale définissant chaque oligomère le constituant : $\text{Si}_x\text{O}_{(x-1)}(\text{OR})_{2(x+1)}$ $1 \leq x \leq 9$ avec $\text{R}=\text{H}$ ou $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$.

Le TES40 se volatilise progressivement jusqu'à 500°C lorsqu'il est traité sous gaz neutre. La température d'ébullition du silicate d'éthyle est 165°C [Lide,90]. Le taux résiduel massique est de 1,5% à 1000°C . Une représentation d'une molécule moyenne constituant le TES40 est présentée à la figure I.12. Elle contient 6 atomes de silicium et a une masse moléculaire de 1000. Sa structure s'apparente à celle des résines MQ et MQbis. Elle présente cependant un moindre degré de réticulation.

CHAPITRE II

Elaboration de fibres ex-rayonne en présence d'un additif organosilicié. Influence de l'additif sur les caractéristiques des fibres.

II.1. Généralités concernant l'étude.

II.1.1. Démarche expérimentale.

Les recherches décrites dans ce chapitre portent exclusivement sur le fil de rayonne cell. Il s'agit du précurseur pour lequel l'utilisation de l'additif RTV a été initialement développée. On s'attache, dans une première partie, à décrire l'évolution des caractéristiques des fibres au cours de la transformation de la cellulose en carbone, menée en présence ou en l'absence de l'additif RTV. Des analyses spécifiques des fibres carbonisées sont effectuées de manière complémentaire pour mieux cerner l'effet de l'additif. La deuxième partie porte sur l'élaboration de fibres issues du précurseur cell en présence d'autres additifs organosiliciés. L'analyse comparative des caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone permet d'identifier les effets possibles d'un additif organosilicié lorsqu'il intervient dans le processus d'élaboration de fibres de carbone ex-cellulose.

II.1.2. Techniques de caractérisation.

II.1.2.1. Caractérisations mécaniques.

Caractérisation mécanique des fibres.

Les caractéristiques mécaniques des fibres sont déterminées en traction en adoptant la démarche suivante.

- Les fibres sont extraites, au hasard du fil, et fixées sur des cadres en papier à l'aide d'une colle à base de cyanoacrylate afin de faciliter leur manipulation.
- Le diamètre apparent des fibres est mesuré en employant la technique de diffraction optique à partir d'un faisceau laser. L'application, initialement faite par Fraunhofer, du modèle géométrique des fentes d'Young à la figure d'interaction entre le faisceau laser et le monofilament aboutit à l'expression suivante :

$$d = (2\lambda D) / i$$

où d est la dimension de l'objet diffractant, exprimée en μm .

D est la distance en mm de la fibre à l'écran sur lequel est recueillie la figure de diffraction.

λ est la longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$.

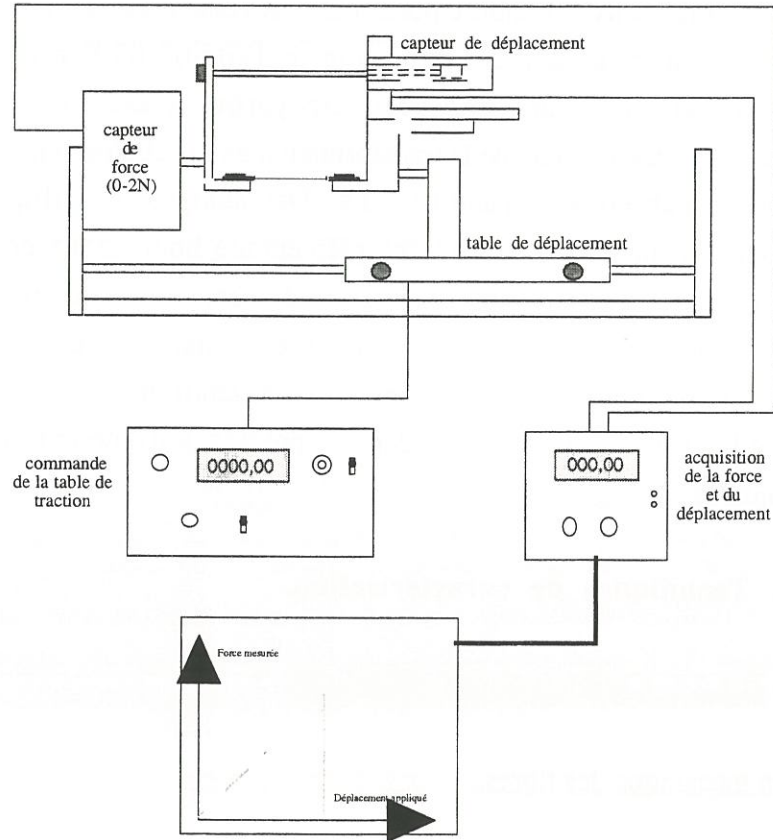


Figure II.1 : Dispositif expérimental de traction sur fibre.

i est la distance en mm entre les deux minima d'intensité d'ordre 1 de la figure de diffraction.

Une correspondance théorique entre le modèle de Fraunhofer et la théorie électromagnétique de la diffusion de la lumière par un cylindre circulaire, absorbant et optiquement isotrope, permet d'établir une relation entre la dimension d et le diamètre apparent ϕ du cylindre représentant la fibre :

$$\phi = 1,036d + 0,22 \quad [\text{Gagnaire},84]$$

Le calcul de ϕ à partir de la mesure de i est effectué systématiquement pour chaque fibre.

- L'essai de traction monofilamentaire est mené à l'aide du dispositif expérimental présenté à la figure II.1. Le cadre est disposé dans les mors de l'appareillage puis découpé. La fibre est alors sollicitée en traction en imposant une déformation, mesurée par un capteur de déplacement de type 1/2 pont inductif. La force est mesurée à l'aide d'un capteur d'étendue de mesure 0-2 N. La courbe de comportement représentant la force en fonction du déplacement est enregistrée sur un support en papier. Les données caractérisant la fibre sollicitée sont extraites de cette courbe.

Les essais sont menés à la température ambiante et à une vitesse constante de déplacement de 0,4 mm/min.

Chaque type de fibre est testé pour deux longueurs de jauge initiales, 10 et 25 mm, afin de s'affranchir de la déformation du système expérimental, dont on détermine la valeur moyenne par régression linéaire sur l'ensemble des valeurs obtenues. Les caractéristiques E (module élastique), σ_r (contrainte nominale à rupture) et ε_r (déformation nominale à rupture) sont moyennées sur une vingtaine de mesures faites sur les échantillons de longueur initiale 10 mm. La vitesse de déformation est dans ce cas $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

- La distribution des caractéristiques à rupture des fibres de carbone peut être décrite en utilisant l'analyse statistique de Weibull [Jones,72] [Tagawa,97]. Les contraintes à rupture sont classées par ordre croissant et l'on associe à la contrainte de rang i une probabilité de rupture P_{ri} . L'estimateur de probabilité le plus adapté à un nombre total de fibres testées N supérieur à 20 est $P_{ri} = (i-0,5)/N$ [Bergman,84]. La probabilité et la contrainte sont liées par la relation :

$$P_r = 1 - \exp(-V/V_0(\sigma_r/\sigma_0)^m) \quad \text{où}$$

V est le volume du matériau sollicité

V_0 et σ_0 sont des constantes (σ_0 constante associée à la probabilité nulle, V_0 constante de normalisation)

m est le module de Weibull de la fibre.

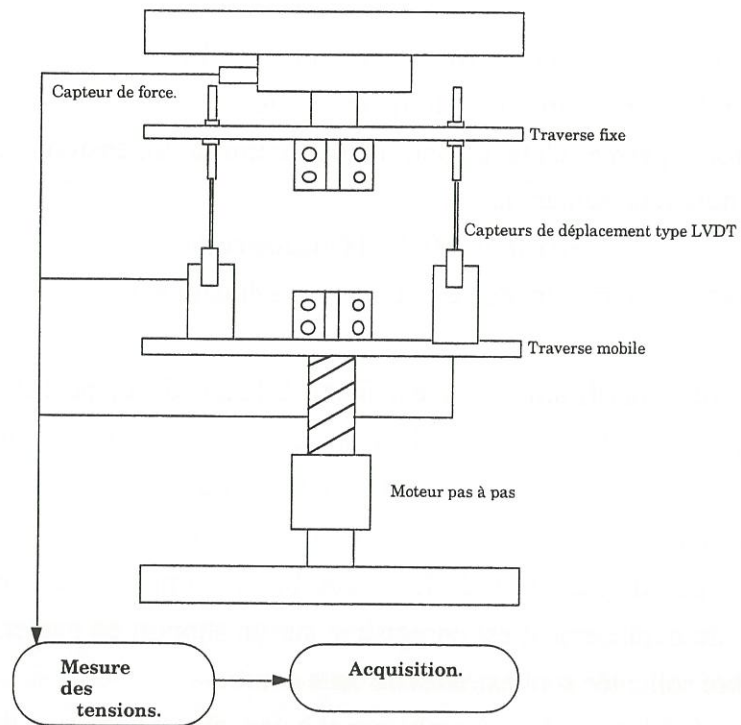


Figure II.2 : Dispositif expérimental de traction sur fil.

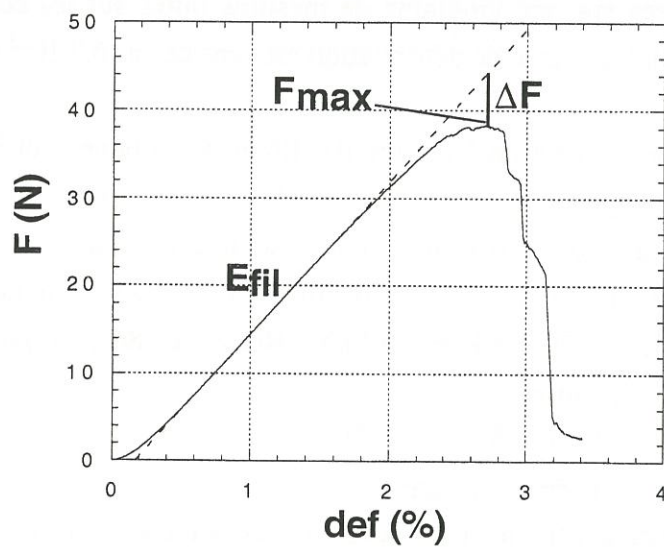


Figure II.3 : Détermination des caractéristiques des fils de carbone.

Le module de Weibull m traduit la dispersion des mesures de contrainte à rupture de la fibre. Il évolue dans le même sens que la dispersion. Il est déterminé par régression linéaire sur les valeurs expérimentales à partir de l'expression suivante :

$$\ln(-\ln(1-P_r)) = C^{te} + m \ln(\sigma_r)$$

Il est possible, à partir de l'équation linéaire, de calculer la contrainte associée à une probabilité de rupture de 50% ($\sigma_{0,5}$).

Caractérisation mécanique des fils.

Deux dispositifs expérimentaux de traction ont été utilisés pour caractériser les fils.

- La caractérisation mécanique du fil à différentes étapes de l'élaboration (paragraphe II.2.4.2.) a été faite sur une machine INSTRON 4505. Les échantillons sont, d'une manière analogue à la procédure utilisée pour la caractérisation monofilamentaire, fixés sur des cadres en carton à l'aide d'une colle à base d'époxyde. Les fils, positionnés dans les mors et libérés de leur cadre, sont sollicités en traction, à température ambiante. La vitesse de déplacement de la traverse est 0,2 mm/min. La longueur de jauge initiale est 25 mm. On extrait de la courbe de comportement de chaque échantillon la force maximale supportée par le fil (F_{max}) et la déformation associée (ϵ_{max}), calculée après soustraction de la déformation attribuée au dispositif expérimental.

- Les fils de carbone élaborés en présence de différents additifs (paragraphe II.3.2.) sont testés en traction à l'aide du dispositif expérimental détaillé à la figure II.2. Les extrémités du fil sont fixées dans des tubes métalliques à l'aide d'une colle à base d'époxyde. Les tubes sont maintenus dans les mors de l'appareillage. Le fil est alors sollicité en tension en imposant un déplacement constant à la traverse inférieure à la vitesse de 0,05 mm/min. La déformation du fil est déduite de la mesure de deux capteurs de déplacement de type LVDT et de la valeur de la déformation du système expérimental, qui est de 0,3 $\mu\text{m}/\text{N}$. Un capteur de force, d'étendue de mesure 500 N, mesure la charge appliquée au fil. La longueur de jauge initiale est 20 mm.

Les paramètres retenus pour caractériser chaque fil sont :

- γ (%), le taux de fibres rompues avant l'essai mécanique, assimilé au pourcentage de fibres rompues au cours de l'élaboration.

$$\gamma = 1 - E_{fil} / E_{fibre} \text{ [Lissart,94]}$$

où E_{fibre} est le module moyen de la fibre

E_{fil} est le module du fil, déduit de la partie linéaire de la courbe expérimentale, dans l'hypothèse où aucune des fibres n'est rompue dans le fil avant la sollicitation mécanique.

L'expression de γ suppose une répartition uniforme de la charge sur toutes les fibres non rompues et supposées parallèles.

- F_{\max} (N), la force mesurée au maximum de la courbe expérimentale.

- R_{\max} , la résistance du fil ramenée à sa masse, exprimée en cN/tex. Ce paramètre permet de comparer la tenue mécanique de fils constitués d'un nombre variable de fibres différentes. Il est exprimé en cN/tex, le tex étant la masse en gramme d'un fil de longueur un kilomètre.

- σ_{\max} (MPa), la contrainte déduite de F_{\max} . Son évaluation nécessite de connaître le pourcentage de fibres rompues au cours de la sollicitation mécanique. Ce pourcentage de ruptures préliminaires, noté α , est obtenu à partir de la différence ΔF entre le comportement linéaire du fil associé à l'absence de rupture de fibres et le comportement réel du fil (voir figure II.3). Au maximum de la courbe expérimentale, α vaut

$$\alpha_c = \Delta F / (F_{\max} + \Delta F) \text{ [Lissart,94] et}$$

$$\sigma_{\max} = F_{\max} / (A_{\text{fil}}(1 - \alpha_c)) \text{ avec}$$

$A_{\text{fil}} = N(1 - \gamma)S_{\text{fibre}}$ où N est le nombre de fibres effectivement présentes dans le fil et S_{fibre} est la section moyenne de la fibre déduite de son diamètre moyen mesuré par diffraction laser.

II.1.2.2. Caractérisations physicochimiques.

Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 en phase solide (CP/MAS ^{13}C NMR).⁽¹⁾

Elle est menée sur un spectromètre BRUKER DPX 400 MHz, en polarisation croisée. La fréquence de résonance est 100,6 MHz. Les spectres sont obtenus, à partir d'échantillons pulvérulents placés dans une cellule en zircone de diamètre 4 mm, par la technique de polarisation croisée (CP) avec rotation de la cellule à l'angle magique à une fréquence comprise entre 6 et 8 kHz (MAS). La technique de polarisation croisée permet une amplification du signal issu des noyaux du carbone 13 en exploitant le couplage de ce dernier avec les noyaux d'hydrogène.

Analyse élémentaire.⁽²⁾

Les échantillons sont envoyés au laboratoire d'analyse sans précaution particulière, sauf les échantillons de cellulose et ceux traités à 285°C qui sont envoyés dans une capsule scellée, sous atmosphère d'argon, après dégazage sous une pression résiduelle de 100Pa. Pour les échantillons traités au-delà de 285°C, l'analyse inclut les gaz adsorbés sur la fibre.

(1) Centre d'Etudes Structurales et d'Analyse des Molécules Organiques

(2) Service Central d'Analyse du CNRS

Spectrométrie des électrons Auger (Auger electron spectroscopy AES).⁽³⁾

Les analyses sont effectuées sur un spectromètre VG Microlab 310-F. Les échantillons sont introduits dans la chambre d'analyse sans préparation particulière. La zone analysée est d'environ 20 nm. Le décapage de la fibre se produit sous l'action d'un faisceau d'ions Ar⁺. Les profondeurs apparentes de décapage sont calculées à partir de la durée de décapage en prenant pour référence la vitesse de décapage de l'oxyde de tantale (Ta₂O₅).

Spectrométrie de rayons X (Electron probe microanalysis EPMA et Particle Induced X-ray Emission PIXE).

Les deux analyses EPMA⁽⁴⁾ et PIXE⁽⁵⁾ ont en commun leur principe général qui consiste en une analyse élémentaire quantitative à partir du spectre de rayons X émis par les atomes de l'échantillon soumis à un faisceau de particules. Le faisceau incident est constituée d'électrons dans le cas de l'analyse EPMA et de protons dans le cas de l'analyse PIXE. Ces deux techniques ont été utilisées pour déterminer le taux de silicium au coeur des fibres de carbone. Elles nécessitent une préparation particulière de l'échantillon. Le fil étudié est tout d'abord traité à l'acide fluorhydrique puis les fibres sont recouvertes d'une couche d'environ 1 µm de cuivre. Les échantillons enrobés dans une résine époxyde sont polis de manière à faire apparaître des sections planes de fibres entourées d'une couronne de cuivre.

L'analyse EPMA est effectuée sur un spectromètre CAMECA SX100. La raie d'analyse est celle de Si K α . La tension d'accélération des électrons incidents est 10 kV. Le taux de silicium est déterminé par référence au silicium pur. L'enrobage des fibres par le cuivre permet d'établir un critère de validation de la zone analysée, l'absence de signal caractéristique de l'élément cuivre.

L'analyse PIXE est menée sur un montage expérimental. L'énergie du faisceau incident est 1 MeV, ce qui correspond à une profondeur d'analyse de 5 µm. Le diamètre du spot d'analyse est d'environ 2 µm. L'enrobage des fibres par le cuivre permet de localiser les sections à partir de l'imagerie élémentaire du cuivre.

Spectrométrie des photoélectrons (X-ray photoelectrons spectroscopy XPS).⁽⁴⁾

Les échantillons sont introduits non broyés dans la chambre d'analyse sous ultra-vide d'un spectromètre Vacuum Generators 220i-XL. Aucun décapage n'est effectué avant l'analyse. La source Mg K α non monochromatisée est utilisée pour irradier les matériaux. La puissance du rayonnement est 100 W. La zone analysée a un diamètre de 150 µm. La profondeur d'échappement des photoélectrons varie entre 3 et 5 nm.

⁽³⁾ Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés

⁽⁴⁾ Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés

⁽⁵⁾ Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan

Densité.

Elle est obtenue par pycnométrie à hélium. L'analyse est menée sur un appareil Micromeritics AccuPyc1330. La densité est calculée à partir de la masse sèche et du volume mesuré de l'échantillon.

Surface spécifique.

La mesure de la surface spécifique des fibres ex-cellulose nécessite de prendre des précautions particulières. Il est, d'une part, indispensable de dégazer les échantillons en les chauffant et en les soumettant à un vide poussé [Bohra,84] avant l'analyse, de manière à désorber l'oxygène et l'eau piégés dans les micropores ouverts. La cinétique d'adsorption dépend, d'autre part, du type de gaz d'analyse [Christner,71]. Les surfaces spécifiques sont déduites des isothermes d'adsorption du CO₂ à 0°C. Les échantillons sont préalablement dégazés à 350°C, sous une pression réduite de 1 Pa pendant au moins 10 heures. L'analyse est menée sur un appareil Micromeritics ASAP 2010.

Spectrométrie Raman. ⁽⁶⁾

Les analyses sont menées sur les échantillons n'ayant subi aucune préparation particulière. Les spectres sont établis à l'aide d'un spectromètre Dilor LABRAM 010. Le faisceau incident est un laser à Argon de résolution latérale 1 µm. L'épaisseur de la zone analysée est de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres.

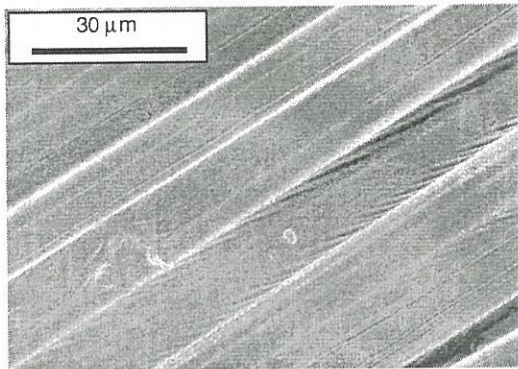
II.2. Suivi des caractéristiques des fibres lors de la transformation thermique de la cellulose en carbone. Etude de l'effet de l'additif organosilicié.

II.2.1. Dépôt de l'additif RTV sur le fil de rayonne cell1.

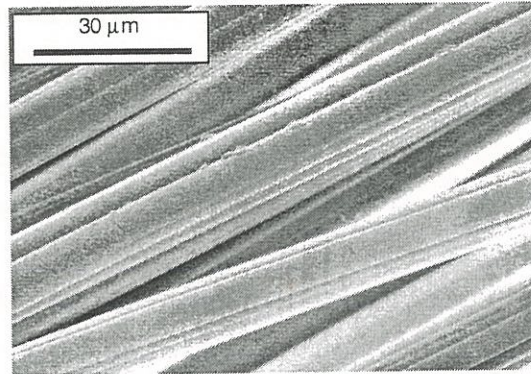
L'opération consiste à associer au fil de rayonne cell1 une quantité établie d'additif RTV, d'environ **3% en masse**, selon le protocole suivant :

- Le fil désensimé, stocké dans les conditions thermiques et hygrométriques ambiantes, est plongé pendant 15 minutes dans une solution de RTV dans le tétrachloroéthylène. La solution d'imprégnation est définie sur la base de 0,3 g de RTV dans 15 cm³ de tétrachloroéthylène dans le cas d'un fil long de 30 cm et pesant environ 110 mg.

⁽⁶⁾ Laboratoire de physicochimie moléculaire (UMR 5803)



cel1/RTV



cel1

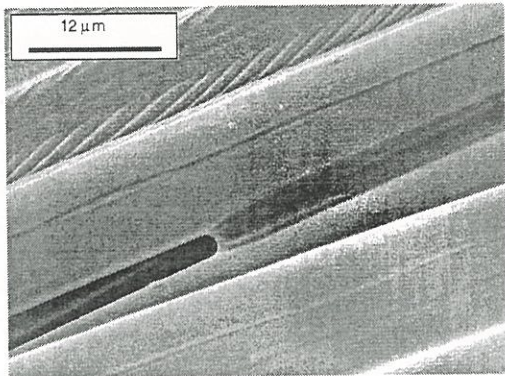


Figure II.4 : Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) des fils cel1 et cel1/RTV.

- Le fil est retiré de la solution puis maintenu dans une étuve réglée entre 100°C et 120°C afin d'évacuer le solvant résiduel.

- La quantité de RTV déposé sur le fil est déterminée à partir de la prise de masse du fil associée au passage dans la solution contenant l'additif. Les mesures sont effectuées à la température et sous humidité de l'air ambiant après stabilisation de la masse du fil. Une correction est apportée afin de tenir compte d'éventuelles variations de masse pouvant être dues aux variations des conditions thermiques et hygrométriques ou à une évaporation insuffisante du solvant. Elle est établie d'après les mesures de masse d'un fil de référence traité dans les mêmes conditions, à l'exception du fait que l'additif n'est pas présent dans la solution de tétrachloroéthylène.

Le fil de rayonne cell imprégné de RTV à un taux massique d'environ 3% dans les conditions décrites ci-dessus sera par la suite noté **cell/RTV** sans qu'il soit précisé, dans chaque cas, la quantité d'additif effectivement déposé sur le fil.

L'additif se présente au sein du fil imprégné sous la forme d'une couche visqueuse homogène déposée à la surface des fibres (figure II.4). L'épaisseur moyenne de la couche peut être estimée de deux manières :

- à partir du diamètre moyen des fibres cell et cell/RTV, déduit de mesures par diffraction laser (voir tableau II.1). On obtient $e_{\text{RTV}} \approx 0,35 \mu\text{m}$.

- à partir de la prise de masse moyenne associée au RTV (3%). En posant l'hypothèse que le RTV forme une couche uniforme autour des fibres schématisées par des cylindres d'un rayon déduit de la moyenne des mesures du diamètre des fibres cell par diffraction laser, on calcule : $e_{\text{RTV}} \approx 0,14 \mu\text{m}$.

Le RTV se présente ainsi dans le fil imprégné sous la forme d'une **gaine d'une épaisseur de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres**. Son caractère filmogène et peu visqueux ($\eta = 1100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C) facilite sa répartition autour des fibres.

Il ne se produit pas de réaction chimique particulière entre l'additif et la fibre lors de l'opération d'imprégnation. On constate en effet une désorption totale du RTV par simple traitement au dichlorométhane du fil imprégné. Les conditions expérimentales précédemment décrites sont de plus éloignées des conditions nécessaires pour engendrer une silylation de la cellulose [Klemm,98a] [Gambut,97].

II.2.2. Evolution des caractéristiques physiques.

II.2.2.1. Analyse thermogravimétrique du fil cel1/RTV.

Les analyses thermogravimétriques du précurseur cellulosique et de l'additif organosilicié ont montré que les deux matériaux se dégradent dans deux zones de température distinctes, entre 250°C et 400°C dans le cas de la rayonne cel1, au delà de 400°C dans le cas du RTV. Il n'est cependant pas exclu que l'un puisse influencer la dégradation de l'autre lors de la pyrolyse du fil cel1/RTV. L'évolution des pertes de masse de ce dernier, lorsqu'il est chauffé sous azote est proche de celle obtenue pour la cellulose cel1 (figure II.5). Le comportement diffère entre 350°C et 550°C mais la zone de dégradation principale et la perte de masse finale sont similaires.

Une éventuelle interaction peut être mise en évidence en comparant la courbe expérimentale du fil cel1/RTV et la courbe de la perte de masse d'un mélange cel1+RTV(3%), construite à partir des courbes expérimentales des deux constituants. Cette méthode a déjà été appliquée dans le cas d'un mélange d'une cellulose microcristalline et de divers composés pharmaceutiques [Lerdkanchanaporn,98]. La superposition des deux courbes thermogravimétriques est présentée à la figure II.6. Elle confirme que **la présence du RTV ne modifie pas l'évolution de la perte de masse de la rayonne cel1**. Réciproquement, la cellulose semble avoir une influence sur la dégradation de l'additif organosilicié. Les pertes de masse finales calculée et expérimentale sont certes similaires mais la dégradation du RTV est décalée vers les basses températures dans le mélange effectif cel1/RTV. Il pourrait s'agir d'un effet catalytique du sodium, impureté principale de la rayonne (il est présent à un taux de 0,15%), qui favoriserait la dépolymérisation du PDMS [Kendrick,89], constituant principal du RTV, et accélérerait ainsi la dégradation de l'additif organosilicié. L'effet résultant sur l'évolution des pertes de masse du mélange cel1/RTV est limité, étant donné la faible quantité de RTV déposé sur les fibres de rayonne (environ 3% en masse).

II.2.2.2. Suivi des caractéristiques physiques du fil.

L'évolution des caractéristiques massiques et morphologiques des fils cel1 et cel1/RTV est suivie de manière discontinue au cours de l'élaboration des fils de carbone. Le traitement thermique est interrompu après les paliers thermiques à 330°C, 485°C, 555°C, 655°C et 1200°C. Le résidu fibreux est alors caractérisé par les paramètres suivants :

- longueur résiduelle du fil (%) : L_p/L_0 L_p : longueur du fil traité à la température T_p
 L_0 : longueur initiale du fil

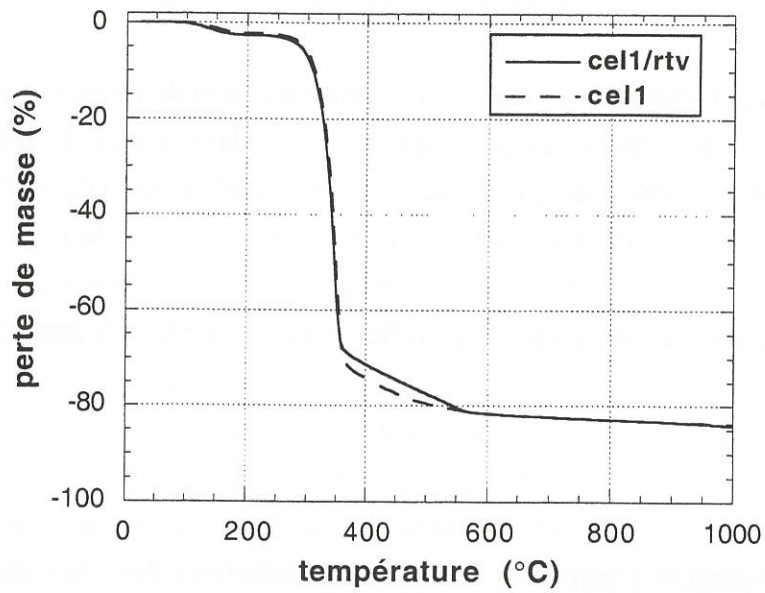


Figure II.5 : Courbes ATG des fils cell1 et cell1/RTV ($v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous azote).

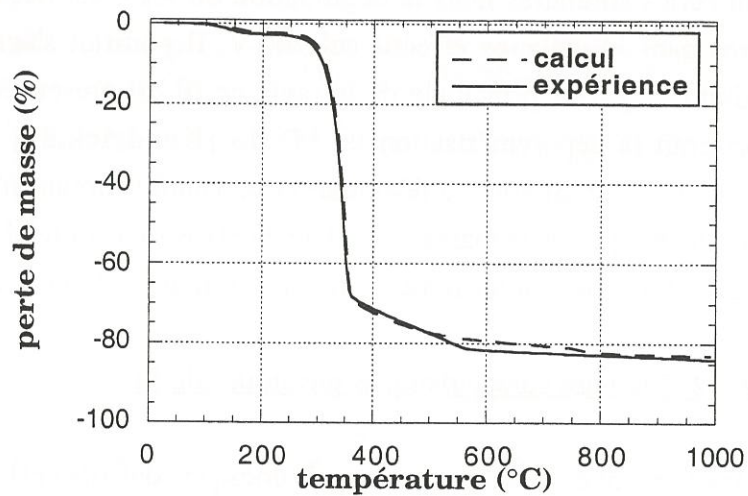


Figure II.6 : Courbes ATG calculée et expérimentale du fil cell1/RTV ($v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous azote).

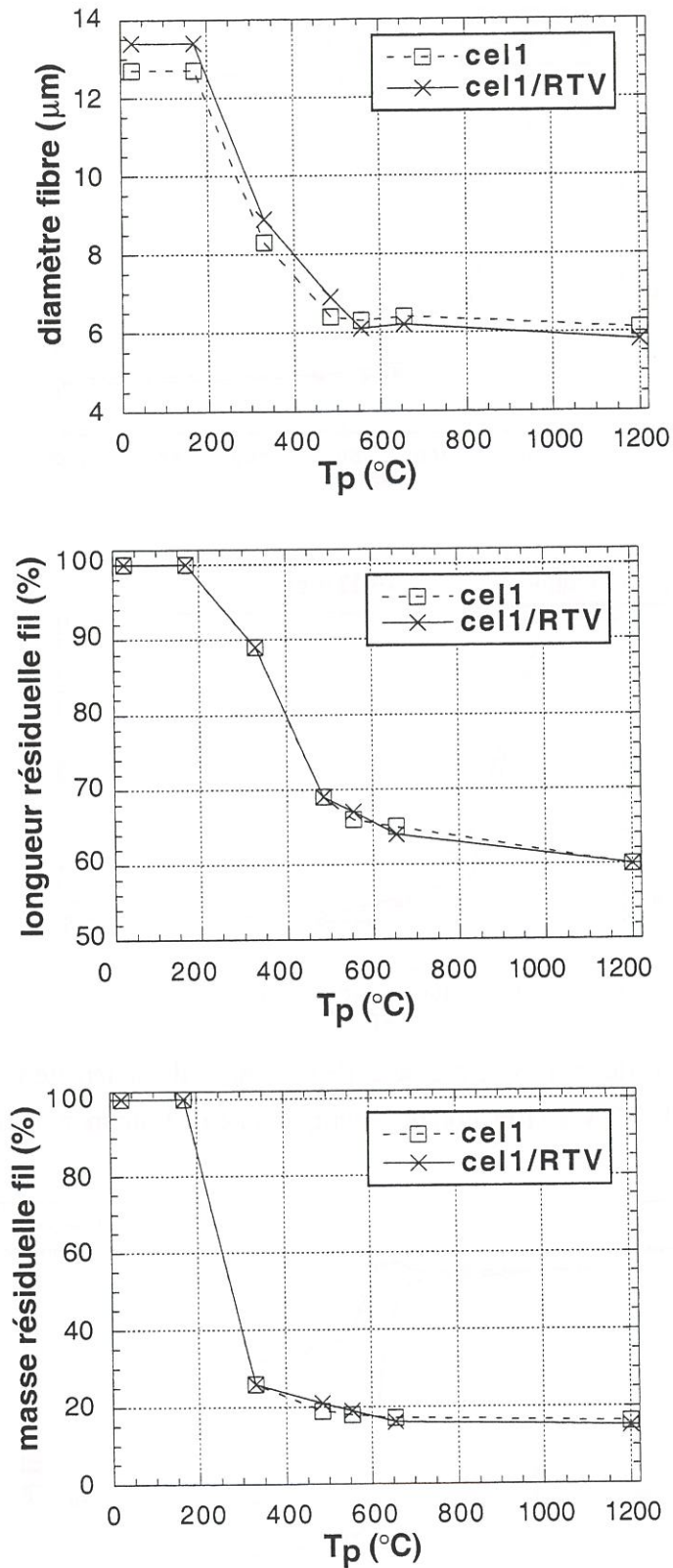


Figure II.7 : Evolution des caractéristiques des fils cel1 et cel1/RTV en fonction de la température de traitement thermique.

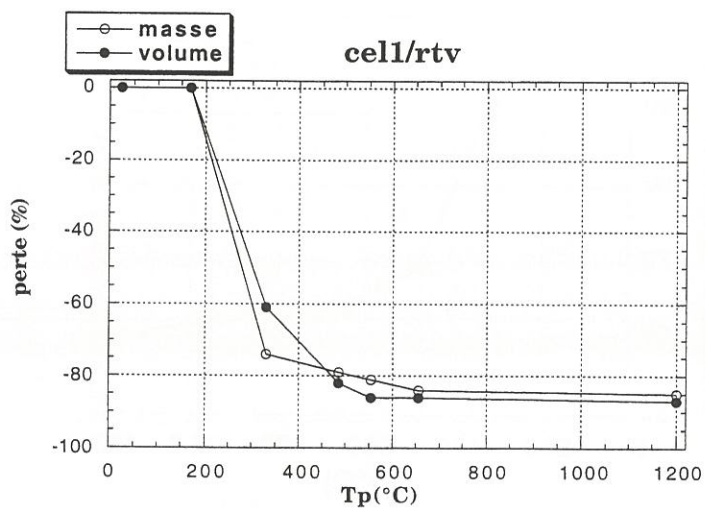
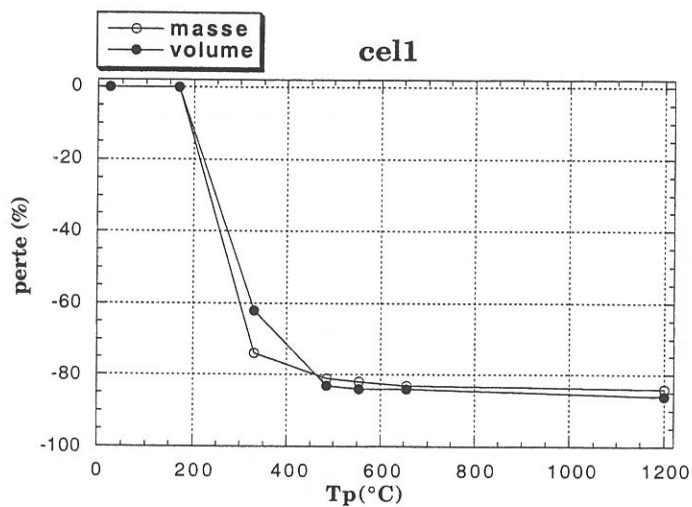


Figure II.8 : Evolution des pertes de masse et de volume et de la densité géométrique des fils cell1 et cell1/RTV en fonction de la température de traitement thermique.

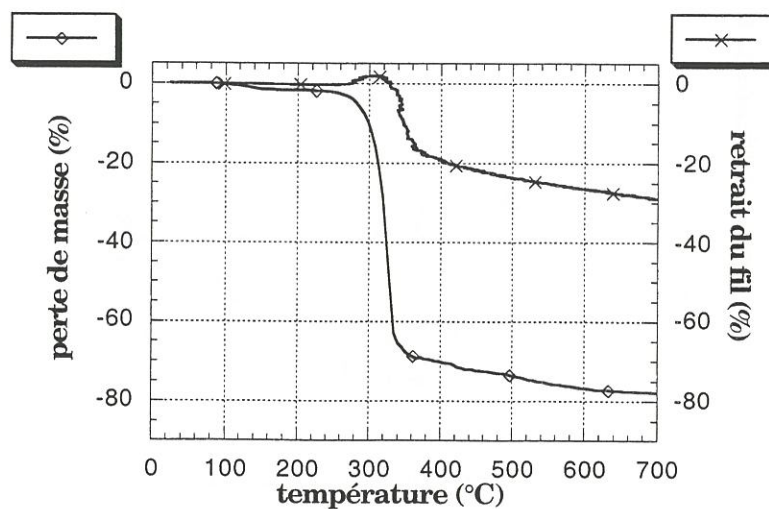


Figure II.9 : comparaison des pertes de masse et du retrait longitudinal lors de la pyrolyse du fil cell1 sous azote ($v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

- masse résiduelle du fil (%) : m_p/m_0 m_p : masse du résidu à la température T_p
 m_0 : masse initiale du fil

- diamètre des fibres : il s'agit d'une valeur moyenne obtenue pour une trentaine de mesures de diamètre de fibres extraites au hasard du fil traité à la température T_p .

Les données sont regroupées ci-dessous et l'évolution en fonction de T_p de chaque paramètre est présentée à la figure II.7.

		E.I.	330°C	485°C	555°C	655°C	1200°C
longueur fil (%)	cell1	0	89	69	-34	66	60
	cell1/RTV	0	89	69	67	64	60
masse (%)	cell1	100	26	19	18	17	16
	cell1/RTV	100	26	21	19	16	15
diamètre (μm)	cell1	12,7	8,3	6,4	6,3	6,4	6,1
	cell1/RTV	13,4	8,9	6,9	6,1	6,2	5,8
perte de masse (%)	cell1	0	-74	-81	-82	-83	-84
	cell1/RTV	0	-74	-79	-81	-84	-85
perte de volume (%)	cell1	0	-62	-83	-84	-84	-86
	cell1/RTV	0	-62	-83	-84	-84	-86

E.I. : état initial

Tableau II.1 : Caractéristiques massiques et morphologiques des fils cell1 et cell1/RTV traités à différentes températures.

On observe la réduction progressive de la masse et des dimensions transversales et longitudinales au fur et à mesure de l'avancée du traitement thermique **sans qu'une différence entre le fil brut et le fil imprégné soit mise en évidence.**

Les données expérimentales permettent de calculer pour chaque température T_p la perte de masse et la perte de volume de l'échantillon (tableau II.1). L'évolution avec T_p de ces deux paramètres est représentée à la figure II.8 pour le fil brut, d'une part, et pour le fil imprégné, d'autre part.

Les réductions massiques et volumiques du fil de cellulose sont similaires en présence ou en l'absence de RTV. Un phénomène notable se produit dans les deux cas. Les échantillons traités à 330°C présentent un taux de réduction massique supérieur au taux volumique, contrairement aux échantillons traités à plus haute température pour lesquels les pertes de masse et de volume sont similaires. Il pourrait être la conséquence d'un décalage thermique des pertes de masse et de volume. On observe en effet sur la figure II.9 que le retrait principal du fil cell1 pyrolysé se produit en retard par

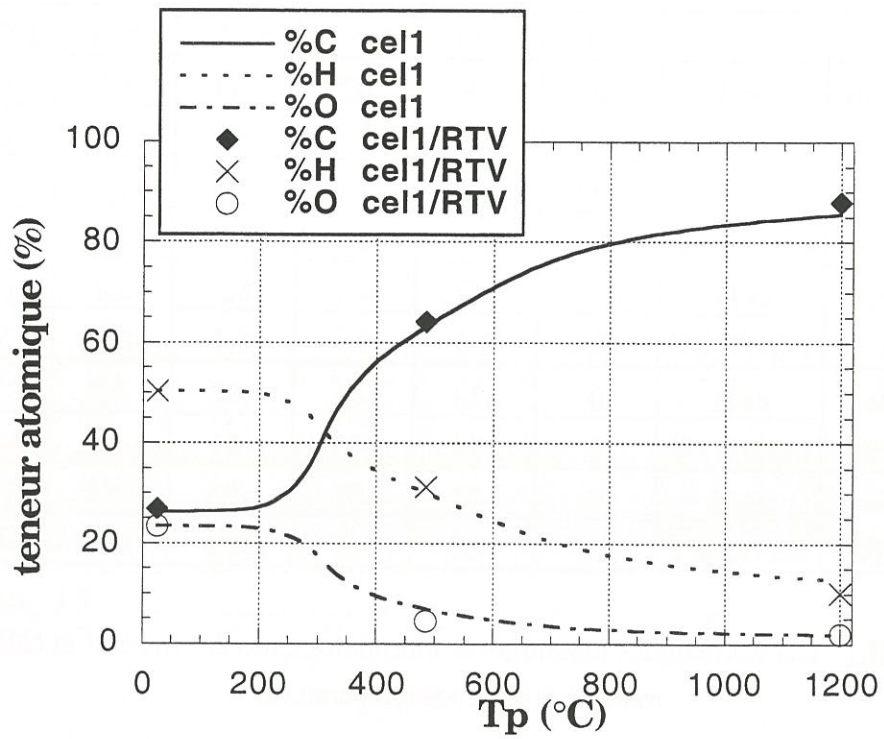


Figure II.10 : Evolution de la composition élémentaire des fils cell1 et cell1/RTV au cours du traitement thermique.

rapport à la perte de masse déterminée en ATG dans des conditions thermiques équivalentes. Ce phénomène de **retard du retrait volumique par rapport au retrait massique** est avancé pour expliquer la création de la **porosité** au cours de l'élaboration de fibres ex-cellulose [Christner,71]. Les courbes de la figure II.9 permettent d'associer ce phénomène à un petit allongement du fil qui se produit à environ 300°C, dans la zone de perte de masse principale de la cellulose. Une réduction massique et une extension longitudinale concomitantes entraînent l'apparition de discontinuités dans le volume de l'échantillon.

Il s'avère finalement que le suivi des caractéristiques massiques et morphologiques du résidu fibreux de pyrolyse **ne permet pas de mettre en évidence une quelconque influence de l'additif organosilicié sur la transformation de la cellulose en carbone.**

II.2.3 Evolution des caractéristiques chimiques.

La composition chimique du résidu de pyrolyse des fils cell1 et cell1/RTV est déterminée à différents stades de l'élaboration des fils de carbone. On s'attache à mettre en évidence des particularités de la constitution chimique pouvant être attribuées à la présence du RTV lors de la pyrolyse de la cellulose.

II.2.3.1. Etude de la composition élémentaire.

L'évolution de la composition élémentaire des fibres cell1 au cours du traitement thermique est présentée à la figure II.10. On observe, à partir de $T_p=250^\circ\text{C}$, un enrichissement progressif en carbone au détriment de l'oxygène et de l'hydrogène. Les teneurs relatives en carbone, oxygène et hydrogène des fibres cell1/RTV brutes et traitées à $T_p=485^\circ\text{C}$ et $T_p=1200^\circ\text{C}$ sont surperposées aux courbes de la figure II.10. Il en ressort que **la présence du RTV n'influence pas l'évolution de la composition élémentaire du résidu de pyrolyse de la rayonne cell1.**

II.2.3.2. Etude de la structure chimique par RMN en phase solide.

Les spectres du fil cell1 traités à différentes températures sont présentés à la figure II.11. On observe sur le spectre de la cellulose initiale la résonance des différents noyaux des atomes de carbone du motif élémentaire de la cellulose dans la zone 60-120 ppm [Atalla,80]. L'évolution du spectre du résidu solide de pyrolyse au cours du traitement thermique est cohérente avec les résultats expérimentaux [Pastorova,94] et les

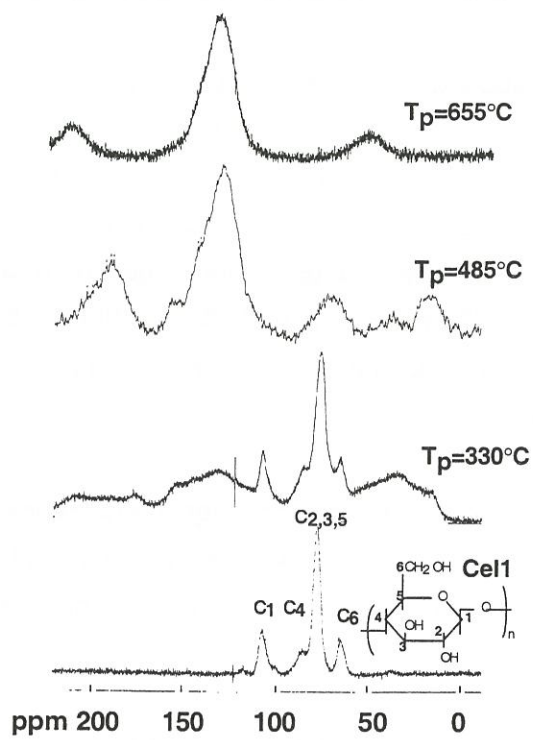


Figure II.11 : Spectres ^{13}C CP/MAS NMR du fil cell1 traité à différentes températures.

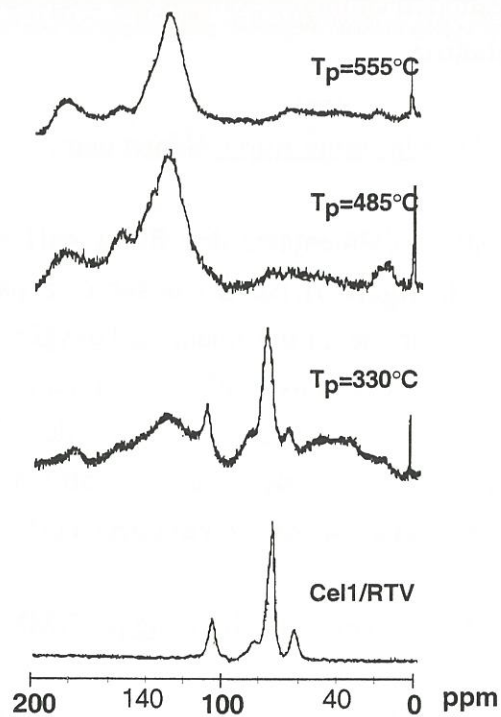


Figure II.12 : spectres ^{13}C CP/MAS NMR du fil cell1/RTV traité à différentes températures.

mécanismes de transformation de la cellulose en carbone proposés dans la littérature (paragraphe 2.1.2 de la synthèse bibliographique). La déshydratation du motif glucopyrannose se traduit par l'apparition de massifs caractéristiques des atomes de carbone liés par des liaisons éthyléniques (vers 130 ppm) et engagés dans des groupements carboxylés et carbonylés (170 et 180 ppm) puis l'on constate la formation du réseau de carbone par la croissance du massif centré vers 130 ppm.

Il n'y a pas de différence significative de l'évolution des massifs attribuables à la cellulose pyrolysée lorsque que le traitement thermique du fil est mené en présence de RTV (figure II.12). Un pic supplémentaire apparaît à environ 0 ppm, traduisant la présence d'atomes de carbone liés au silicium, caractéristiques des motifs M et D₂ qui constituent partiellement l'additif. Il n'est pas présent sur le spectre du fil cell1/RTV non pyrolysé, le nombre de liaisons C-Si étant trop faible pour être détectées. Par la suite, la dégradation de la cellulose survient avant celle de l'additif et la quantité relative de liaisons siliciées augmente dans l'échantillon analysé. Le pic à 0 ppm est toujours présent sur la spectre du fil traité à 555°C. Les analyses thermogravimétriques du RTV indiquent que les pertes de masse de l'additif sont inférieures à 50% à cette température.

La présence du RTV, à des taux massiques de l'ordre de 3%, n'engendre pas de modification notable de l'évolution chimique du résidu de pyrolyse de la cellulose cell1.

II.2.4. Evolution des caractéristiques mécaniques.

Les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils sont déterminées à différents stades du traitement thermique d'élaboration. Les fils cell1 et cell1/RTV sont soumis au prétraitement thermique sous air à 150°C puis la pyrolyse est menée jusqu'à différentes températures T_p : 330°C, 485°C, 555°C, 655°C et enfin 1200°C. Les échantillons caractéristiques de chaque température T_p sont testés en traction uniaxiale à l'échelle de la fibre et à celle du fil. Les échantillons ayant subi la totalité du traitement de pyrolyse et de carbonisation sont notés ex-cell1 et ex-cell1/RTV

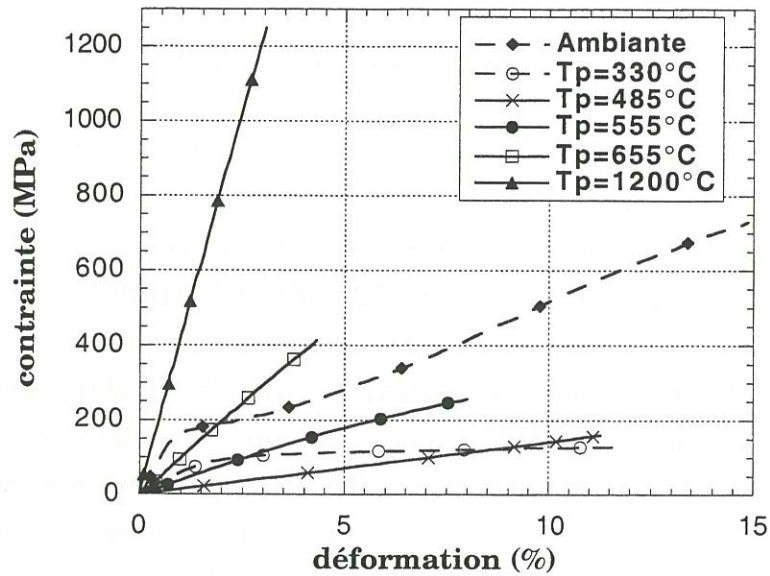


Figure II.13 : Courbes de comportement mécanique de la fibre cell1/RTV traitées à différentes températures.

	ϕ (μm) (ET)	ϵ_r (%) (ET)	σ_r (MPa) (ET)	E (GPa) (ET)
Cell1	12,7 (0,6)	13,7 (2,9)	674 (76)	23 (4)
Cell1 Tp=330°C	8,3 (0,4)	12,4 (2,6)	125 (13)	6 (1)
Cell1 Tp=485°C	6,4 (0,3)	9,6 (3,5)	214 (24)	5 (1)
Cell1 Tp=555°C	6,3 (0,3)	5,5 (1,1)	254 (43)	6 (1)
Cell1 Tp=655°C	6,4 (0,4)	2,7 (0,9)	294 (93)	11 (1)
Cell1 Tp=1200°C	6,1 (0,3)	1,5 (0,6)	576 (238)	38 (4)
Cell1/RTV	13,4 (1,2)	13,1 (2,5)	634 (110)	22 (5)
Cell1/RTV Tp=330°C	8,9 (0,6)	8,7 (2,1)	113 (18)	6 (1)
Cell1/RTV Tp=485°C	6,9 (0,8)	9,5 (2,3)	180 (24)	4 (1)
Cell1/RTV Tp=555°C	6,1 (0,2)	6 (1,1)	316 (46)	7 (1)
Cell1/RTV Tp=655°C	6,2 (0,5)	3,3 (0,5)	507 (109)	15 (3)
Cell1/RTV Tp=1200°C	5,8 (0,3)	2,8 (0,7)	1126 (305)	40 (5)

ET : écart-type

Tableau II.2 : Caractéristiques mécaniques des fibres cell1 et cell1/RTV traitées à différentes températures.

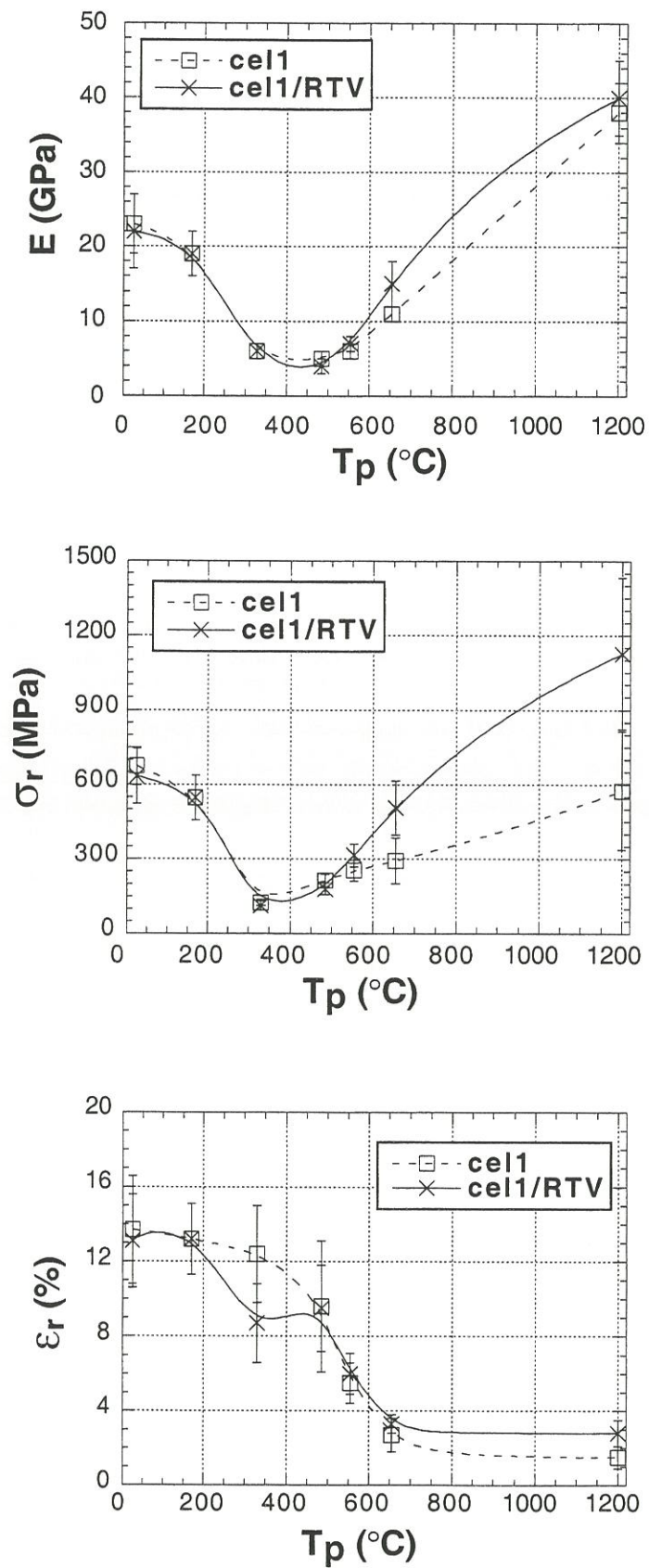


Figure II.14 : Evolution des caractéristiques mécaniques des fibres cel1 et ce1/RTV au cours du traitement thermique.

II.2.4.1. Caractérisation mécanique des fibres.

II.2.4.1.1. Comportement mécanique.

Les courbes de comportement mécanique des fibres cell1 et cell1/RTV présentent des évolutions similaires au cours du traitement thermique. Elles sont représentées à la figure II.13 dans le cas de la fibre cell1/RTV. L'échantillon traité à 330°C présente encore le comportement élastoplastique du précurseur. Cependant, la déformation plastique se produit sans augmentation de la contrainte. On observe ensuite une linéarisation progressive de la courbe lorsque la température de traitement T_p augmente. Le comportement linéaire caractéristique de la fibre minérale de carbone est effectif à partir de $T_p=655^\circ\text{C}$.

II.2.4.1.2. Caractéristiques mécaniques.

L'évolution des caractéristiques mécaniques (E , module d'Young, σ_r et ε_r contrainte et déformation à rupture) est présentée à la figure II.14. L'ensemble des données recueillies est présenté au tableau II.2.

On observe dans les deux cas que la rigidité et la résistance à rupture présentent un minimum entre 300°C et 500°C, associé à l'état le plus dégradé de la cellulose. L'amélioration consécutive de la tenue mécanique est tel que l'augmentation de la contrainte à rupture se produit avant celle du module [Bacon,74]. **La présence du RTV n'influence pas l'évolution du module au cours de la carbonisation. L'augmentation de la contrainte à rupture est par contre fortement soumise à l'influence de l'additif.** Il se produit de manière plus prononcée en présence de ce dernier. Les fibres cell1/RTV carbonisées à 1200°C présentent ainsi des **contraintes à rupture améliorées**, dont la valeur moyenne dépasse 1100 MPa. Elles sont deux fois plus résistantes que les fibres ex-cell1.

L'augmentation de la température de traitement T_p est associée à une diminution progressive de la déformation à rupture. Il apparaît sur la courbe d'évolution de ε_r un point singulier. La déformation à rupture de l'échantillon cell1/RTV traité à 330°C est anormalement faible. La fibre ex-cell1/RTV présente une capacité à la déformation élevée par rapport à celle des autres fibres de carbone [Peebles,95]. **Sa déformation à rupture moyenne avoisine 3%.**

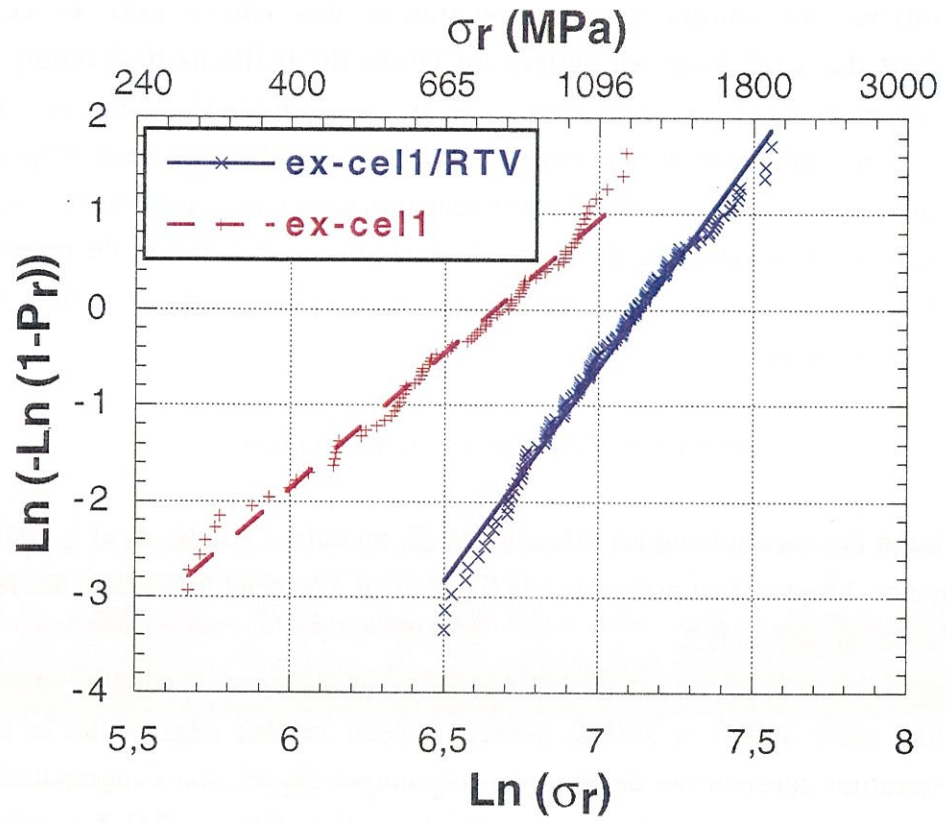


Figure II.15 : Diagramme de Weibull des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV.

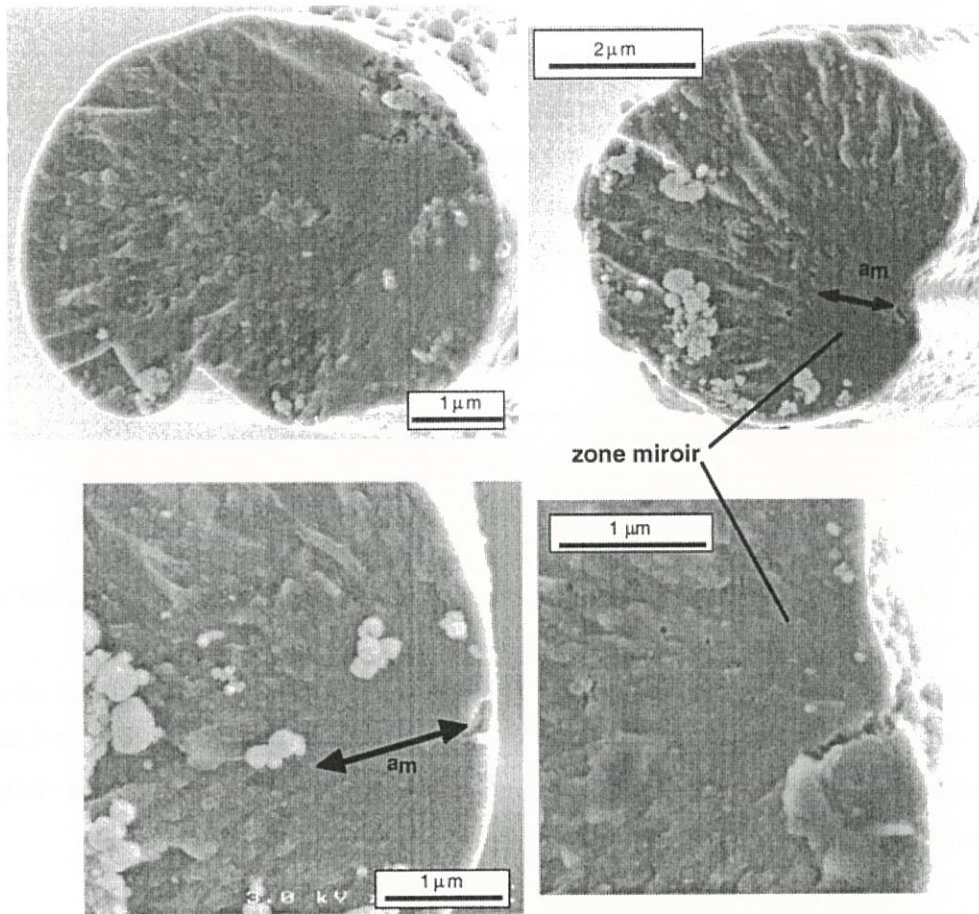


Figure II.16: Observations en MEB des défauts à l'origine de la rupture des fibres ex-cell/RTV.

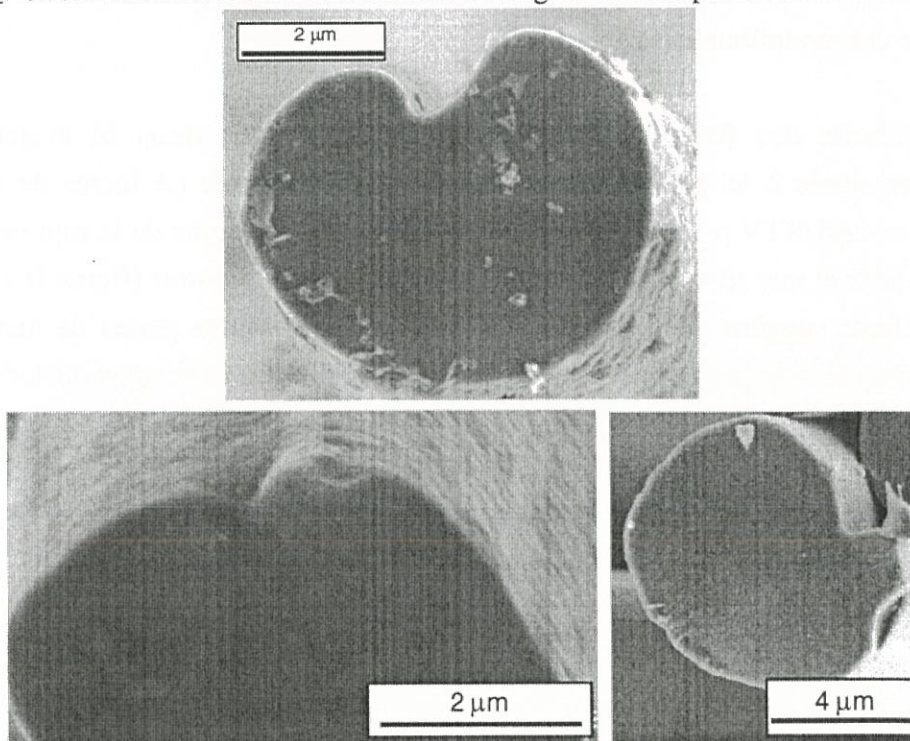


Figure II.17 : Observations en MEB des faciès de rupture des fibres ex-cell.

II.2.4.1.2. Comportement à rupture des fibres de carbone.

Le diagramme de Weibull obtenu en rassemblant l'ensemble des mesures faites, sur des fibres, à partir de différents fils ex-cell et ex-cell/RTV est tracé à la figure II.15 et le module de Weibull (m) et la contrainte associée à une probabilité de rupture de 50 ($\sigma_{0,5}$) apparaissent ci-dessous.

	m	$\sigma_{0,5}$ (MPa)
ex-cell	2,8	686
ex-cell/RTV	4,4	1156

Tableau II.3 : Caractéristiques de Weibull des fibres ex-cell et ex-cell/RTV.

L'amélioration de la contrainte à rupture attribuée au RTV est associée à une diminution de la dispersion du phénomène de rupture. Les valeurs $\sigma_{0,5}$ caractérisant les deux fibres sont cohérentes avec les valeurs moyennes des contraintes à rupture.

Les caractéristiques à rupture des fibres de carbone en traction uniaxiale ont été reliées à la taille des défauts à l'origine de la rupture [Johnson,69] [Noguchi,84]. Ces défauts peuvent être observés en microscopie électronique à balayage (MEB) sur les faciès de rupture des monofilaments.

Les défauts des fibres ex-cell et ex-cell/RTV sont dans la majeure partie des cas situés à la périphérie de la section des fibres. Le faciès de rupture des fibres ex-cell/RTV présente généralement un défaut à l'origine de la rupture facilement identifiable et une zone lisse entourant le défaut, dite zone miroir (figure II.16). L'aspect des défauts suggère qu'ils ont pour origine les importantes pertes de matière qui se produisent lors de la dégradation thermique de la cellulose. Il est plus difficile de repérer les défauts sur les sections rompues des fibres ex-cell (figure II.17). De plus, les faciès ont souvent un aspect lisse et uniforme. La mesure de la taille de la zone miroir est alors impossible. On peut en faire une évaluation à partir de la mesure faite sur des fibres ex-cell/RTV. Il existe en effet une relation liant l'étendue de la zone miroir, a_m , et la contrainte à rupture de la fibre, σ_r :

$$\sigma_r = A / (a_m)^{1/2} \quad [\text{Kirchner,79}]$$

Une valeur de A peut être déduite des valeurs moyennes de σ_r (établies lors des essais de traction monofilamentaire) et a_m (mesurées sur les clichés de MEB) associées aux fibres ex-cell/RTV, puis utilisée pour évaluer a_m dans le cas des fibres ex-cell (tableau II.4).

	σ_r (MPa)	a_m (μm)
ex-cell1	576 *	5,3 **
ex-cell1/RTV	1126 *	1,4 *

Tableau II.4 : Contrainte à rupture et étendue de la zone miroir moyennes des fibres ex-cell1 et ex-cell1/RTV. $A=1,33 \text{ MPa(m)}^{1/2}$ **.

* valeur expérimentale, ** valeur calculée.

L'étendue moyenne de la zone miroir associée aux fibres ex-cell1 est de l'ordre de grandeur du diamètre moyen des fibres ($6,1 \mu\text{m}$). L'aspect lisse de la plupart des faciès de rupture de ces fibres vient du fait que la zone miroir s'étend sur l'ensemble de la section rompue.

Des mesures directes de la taille des défauts sont faites sur une dizaine de faciès pour lesquels le défaut est clairement identifiable. Il apparaît que la taille moyenne des défauts des fibres ex-cell1/RTV est inférieure à celle des fibres ex-cell1 (tableau II.5).

	a_c mesuré (MEB) (μm) (ET)	a_c calculé (K_{Ic}) (μm)
ex-cell1	0,86 (0,43)	0,57
ex-cell1/RTV	0,30 (0,18)	0,15

Tableau II.5 : taille des défauts à l'origine de la rupture des fibres ex-cell1 et ex-cell1/RTV

On peut relier la valeur des contraintes à rupture à la taille des défauts par le biais de relations établies dans le cadre de la mécanique linéaire élastique de la rupture. L'expression la plus adaptée au cas des défauts de surface dans les fibres semble celle correspondant à l'hypothèse d'une fissure latérale de longueur a dans une plaque infinie. La ténacité K_{Ic} du matériau est alors :

$$K_{Ic} = \sigma_r Y (\Pi a_c)^{1/2}$$

où a_c est la taille critique du défaut engendrant la rupture sous la contrainte σ_r .

Y est un facteur de forme qui vaut dans ce cas 1,12.

Cette expression a déjà été utilisée pour déterminer une valeur de la ténacité associée à des fibres ex-PAN [Helmer,95]. La démarche inverse peut être appliquée. On cherche, à partir d'une estimation de la ténacité de la fibre, à évaluer la taille moyenne des défauts à l'origine de la rupture. La structure désordonnée des fibres ex-cellulose incite à retenir, en

première approximation, une valeur de ténacité obtenue pour un carbone vitreux ($K_{Ic}=0,75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [Sakai,91]). Les tailles moyennes des défauts critiques calculées à partir des valeurs moyennes des contraintes à rupture apparaissent au tableau II.5. Elles sont du même ordre de grandeur, mais inférieures aux valeurs moyennes des mesures faites en MEB. Les observations en MEB se font après la sollicitation mécanique, qui peut engendrer un accroissement de la taille du défaut initialement à l'origine de la rupture.

Un modèle théorique de la rupture a été développé pour les fibres de carbone [Reynolds,74]. Il est basé sur l'hypothèse que la résistance à rupture de la fibre est gouvernée par les contraintes de cisaillement développées dans les zones les plus désorientées du matériau. Ce modèle permet d'associer au degré d'orientation moyen de la fibre une valeur de module et de contrainte à rupture, puis une taille de défaut critique par l'intermédiaire de la relation de Griffith. Les auteurs obtiennent dans le cas d'une fibre isotrope une valeur théorique de a_c de $0,112 \mu\text{m}$, associée à une contrainte à rupture de 1550 MPa . il s'agit d'une valeur idéale qui borne de manière cohérente les valeurs expérimentales du tableau II.5.

Il apparaît ainsi que l'amélioration de la résistance à la rupture des fibres carbonisées peut être reliée à une **réduction de la taille des défauts de surface** à l'origine de la rupture. **Un effet de l'additif semble être d'éliminer ou de cicatrifier les défauts les plus sévères engendrant une rupture prématurée des fibres.** Le diagramme de Weibull de la figure II.15 est une bonne illustration de cet effet.

II.2.4.2. Caractérisation mécanique des fils.

On extrait de la courbe de comportement mécanique des fils la force maximale supportée par le fil (F_{max}) et la déformation associée (ϵ_{max}).

L'évolution en fonction de T_p de ces deux paramètres est présentée à la figure II.18. Il apparaît que la présence du RTV lors de la carbonisation de la rayonne cell évite un **effondrement de la résistance du fil** à partir de $T_p=330^\circ\text{C}$. La force maximale supportée par le fil ex-cell/RTV atteint ainsi presque 40 N pour $T_p=1200^\circ\text{C}$. L'amélioration de la tenue mécanique est associée à une amélioration de sa capacité à la déformation. Une analyse plus détaillée des propriétés mécaniques du fil cell traité jusqu'à 1200°C en présence de différents additifs organosiliciés, dont le RTV, est proposée au paragraphe II.3.2.

L'explication d'un premier effet de l'additif RTV mis en évidence par le suivi des propriétés mécaniques du fil est apportée par des observations en microscopie électronique à balayage de l'état de surface et des faciès de rupture des fibres au sein du

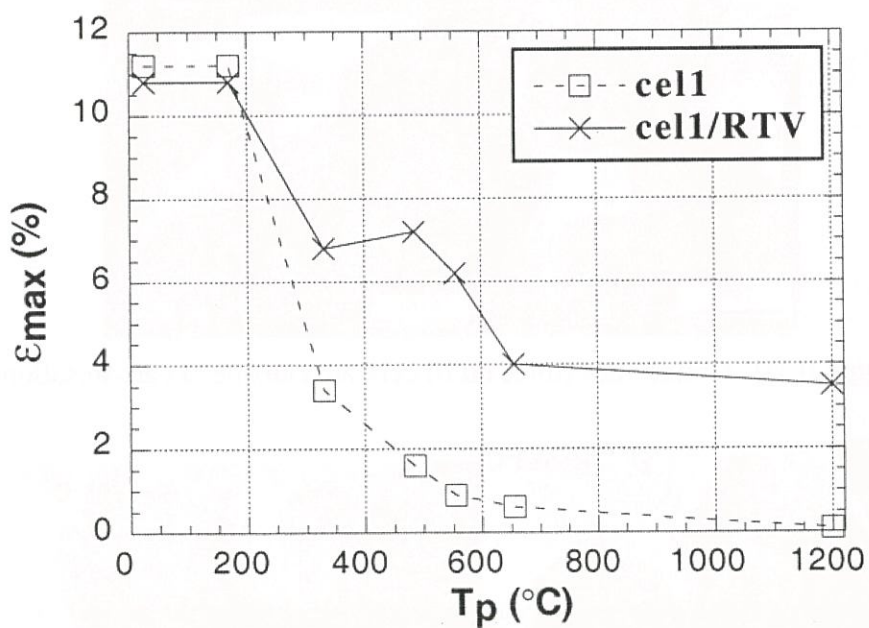
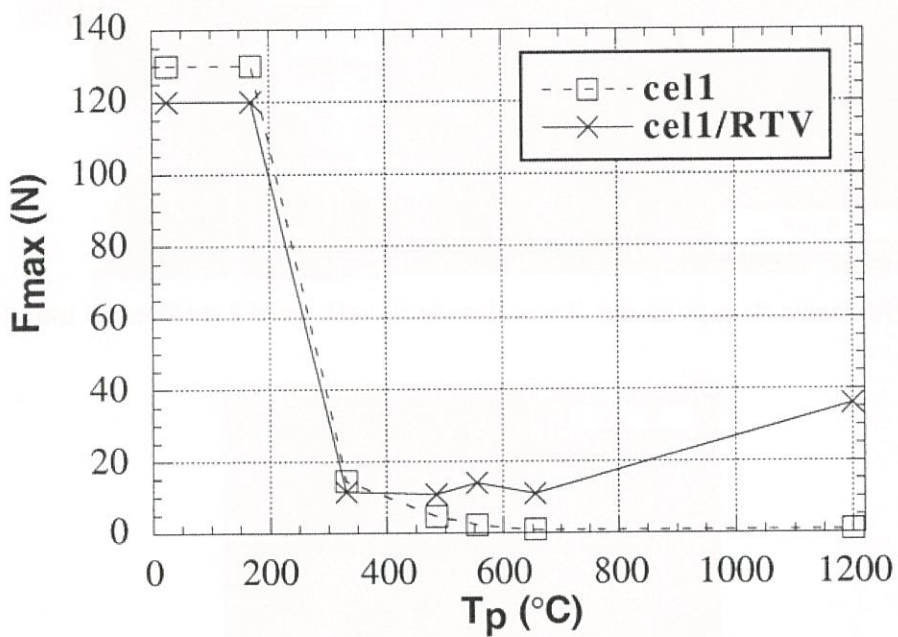


Figure II.18 : Evolution des caractéristiques mécaniques des fils cel1 et cel1/RTV au cours du traitement thermique.

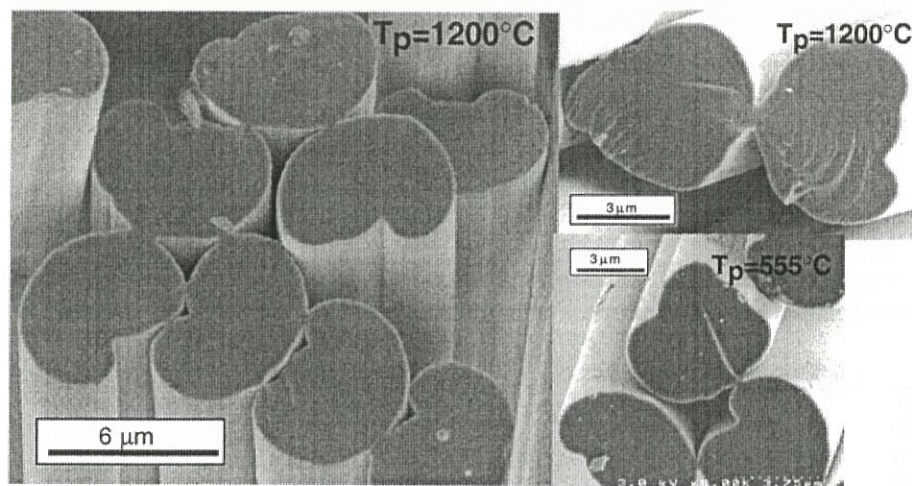


Figure II.19 : Faciès de rupture des fibres dans le fil cell1 traité à différentes températures.

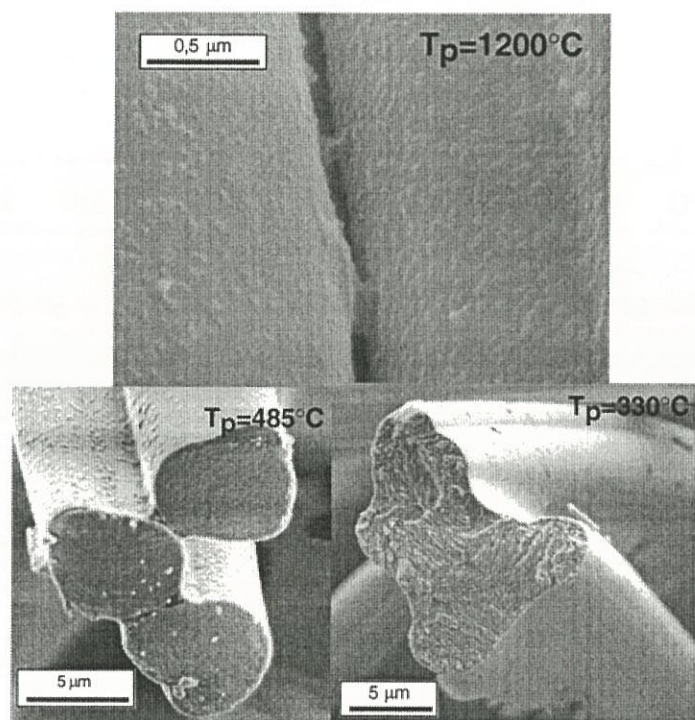


Figure II.20 : Collage des fibres du fil cell1 au cours de la carbonisation.

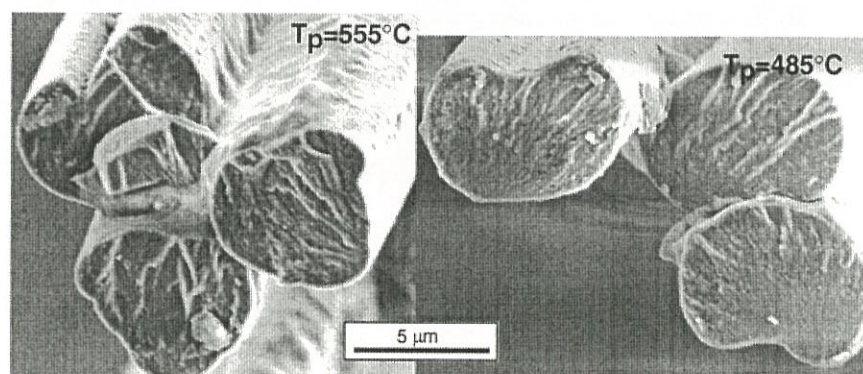


Figure II.21 : Faciès de rupture des fibres dans le fil cell1/RTV traité à différentes températures.

fil. On peut associer l'effondrement de la résistance du fil traité sans additif à l'apparition de **pontages entre les fibres**, observés à partir de $T_p=555^\circ\text{C}$ (figure II.19). Ces pontages proviennent du dépôt à la surface des fibres de goudrons issus de la pyrolyse de la cellulose (figure II.20 $T_p=485^\circ\text{C}$) et de leur carbonisation ultérieure (figure II.20 $T_p=1200^\circ\text{C}$). Des résidus carbonés des goudrons ont été détectés sur des fibres de rayonne (NAR) carbonisées [Elmset,93]. L'observation de certains faciès de rupture amène à penser que le collage des fibres pourrait avoir pour origine un ramollissement local des fibres de rayonne sous l'effet de la chaleur (figure II.20 $T_p=330^\circ\text{C}$). La transition vitreuse de la cellulose se situe en effet entre 230°C et 245°C [Klemm,98c]. De plus, des observations microscopiques ont récemment mises en évidence le passage d'une cellulose microcristalline par un état fondu sous l'effet d'un intense flash lumineux [Boutin,98]. Cependant, le collage des fibres observé à $T_p=330^\circ\text{C}$ pourrait être déjà présent dans le fil de cellulose et se produire lors de la coagulation du xanthate de cellulose dans le bain de filage. A $T_p=1200^\circ\text{C}$, Les fibres liées entre elles se rompent simultanément dans le même plan au cours de la traction (figure II.19), la rupture fragile se propageant d'une fibre à l'autre par le biais des pontages de carbone. **Les fibres traitées après imprégnation du RTV ne sont pas liées par ces pontages directs**. L'additif s'intercale entre les fibres évitant ainsi leur collage. Les ruptures des fibres au sein du fil se produisent de manière indépendante, dans des plans différents (figure II.21).

Il apparait que la présence du RTV sous forme d'une **gaine thermorésistante** entourant les fibres empêche la formation de pontages directs entre celles-ci et évite ainsi un effondrement de la résistance mécanique du fil carbonisé.

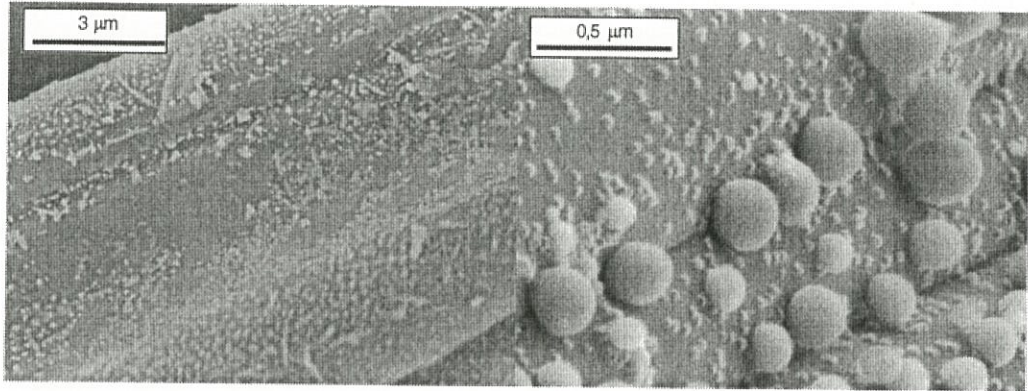
II.2.5. Analyse et rôle du silicium résultant de l'additif dans la fibre de carbone.

II.2.5.1. Analyse du silicium dans les fibres ex-cel1/RTV.

La compréhension du mécanisme d'action de l'additif organosilicié passe par la localisation du silicium dans la fibre ex-cellulose et l'identification de la forme chimique sous laquelle il se trouve.

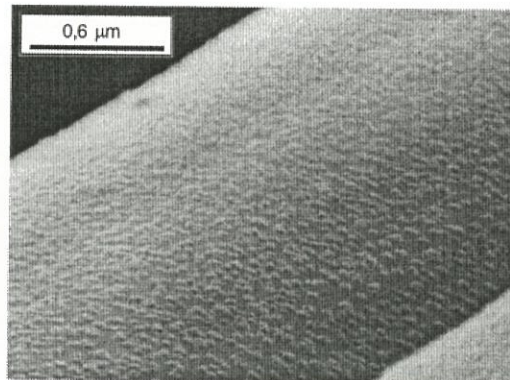
II.2.5.1.1. Localisation du silicium dans les fibres ex-cel1/RTV.

Les observations microscopiques mettent en évidence à la la surface des fibres ex-cel1/RTV des dépôts résiduels attribuables à l'additif organosilicié (figure II.22). La présence de nombreux nodules, dont la taille est de



l'échantillon est incliné de 75 par rapport au faisceau incident

Figure II.22 : Observations en MEB de la surface des fibres ex-cel1/RTV.



l'échantillon est incliné de 75 par rapport au faisceau incident

Figure II.23 : Observations en MEB de la surface des fibres ex-cel1.

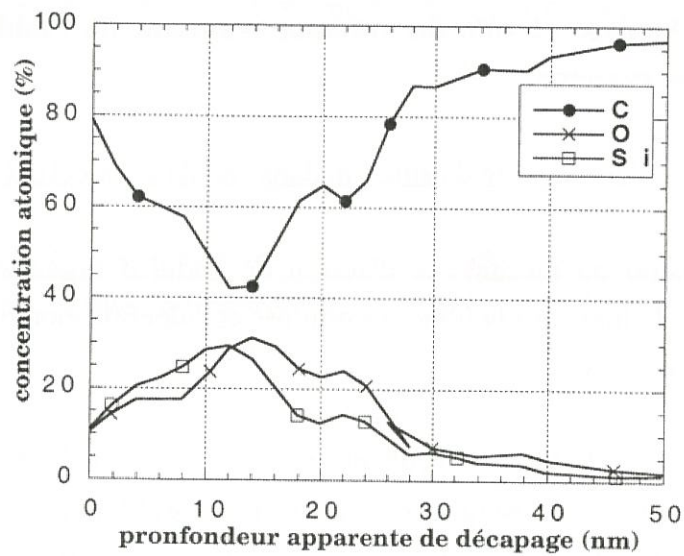


Figure II.24 : Profil de concentration atomique des fibres ex-cel1/RTV (AES).

l'ordre de quelques centaines de nanomètres, suggère que le résidu de l'additif est passé, au cours du traitement thermique, par un état fondu. On observe de plus une rugosité de surface, de la taille de quelques dizaines de nanomètres, qui est de même décelée à la surface des fibres ex-cel1 (figure II.23), et que l'on peut associer à la carbonisation des goudrons issus de la dégradation de la cellulose. Des fibres de cellulose carbonisées en présence de NH_4Cl ne présentent en effet pas cette rugosité de surface (figure V.5).

Le silicium est présent dans la composition élémentaire globale des fibres ex-cel1/RTV à un taux massique de 0,7%. On note aussi la présence non négligeable de sodium dans les fibres cel1 carbonisées avec ou sans additif (tableau II.6). Le sodium provient de l'élaboration du précurseur par le procédé viscosé.

	C	O	H	Na	Si	autres
	%m	%m	%m	%m	%m	%m
ex-cel1	93,4	2,8	1,1	0,4	/	2,3
ex-cel1/RTV	92,2	2,8	0,9	0,4	0,7	3
	%at	%at	%at	%at	%at	
ex-cel1	85,8	1,9	12,1	0,2	/	
ex-cel1/RTV	87,3	2,0	10,2	0,2	0,3	

Tableau II.6 : composition élémentaire des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV

Un profil de concentrations atomiques est établi en spectrométrie des électrons Auger (AES) par décapage ionique d'une fibre ex-cel1/RTV (figure II.24). Le spot d'analyse est positionné sur un dépôt résiduel observé en MEB. **Le silicium, associé à l'oxygène et au carbone, est majoritairement présent à la surface de la fibre.** Son taux diminue et devient négligeable au cours du décapage. Les forts taux de carbone obtenus en début d'analyse sont dus à une pollution de surface de l'échantillon.

Le résultat du dosage du silicium par analyses EPMA et PIXE est présenté ci-dessous.

	PIXE	EPMA
Si (ppm)	1100	480
(écart-type)	(150)	(90)

Tableau II.7 : dosage du silicium au coeur de la fibre ex-cel1/RTV (concentration massique).

Le silicium est présent au coeur de la fibre à un taux massique moyen inférieur à 0,1 %, nettement inférieur au taux global (0,7%). L'écart entre les mesures en PIXE et en EPMA pourrait provenir d'un plus grand volume analysé en PIXE qui engloberait en partie la surface de la fibre.

Les différentes analyses menées jusqu'ici tendent à montrer que **le silicium est essentiellement présent à la surface des fibres carbonisées**. La spectrométrie des photoélectrons (XPS) devrait par conséquent permettre d'apporter des informations complémentaires sur la composition chimique du résidu de carbonisation de l'additif organosilicié.

II.2.5.1.2. Analyse de surface des fibres ex-cel1/RTV.

Le tableau II.8 présente de manière comparative la composition élémentaire de la surface des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV.

% atomique	C (ET)	O (ET)	Na (ET)	Si (ET)
ex-cel1	92,3 (0,3)	6,0 (0,0)	1,1 (0,4)	/
ex-cel1/RTV	61,1 (0,6)	24,4 (1,2)	8,3 (0,5)	6,1 (1,1)

ET : écart-type

Tableau II.8 : analyse XPS des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV

On note la présence de sodium à la surface de la fibre ex-cel1 [Elmset,93], vraisemblablement sous forme de carbonate (Na_2CO_3) ou d'oxyde (Na_2O) de sodium. Le sodium est aussi présent sur les fibres ex-cel1/RTV à un taux plus important. La désomation du pic Si2p du silicium en doublets caractéristiques des différents environnements chimiques du silicium (figure II.25) montre que cet élément existe principalement sous forme de motifs Q (SiO_4). Des motifs siliciés M (SiOMe_3) et (D,T), (SiO_2Me_2) et (SiO_3Me), sont aussi présents.

Les fibres ex-cel1/RTV ont été soumises à deux traitements spécifiques afin de mieux cerner la forme siliciée :

- un traitement à l'eau distillée dans laquelle se solubilisent l'oxyde et le carbonate de sodium, ainsi que le silicate de sodium [Lide,90].
- un traitement à l'acide fluorhydrique HF (solution aqueuse à 40%) dans lequel les verres siliciés se décomposent.

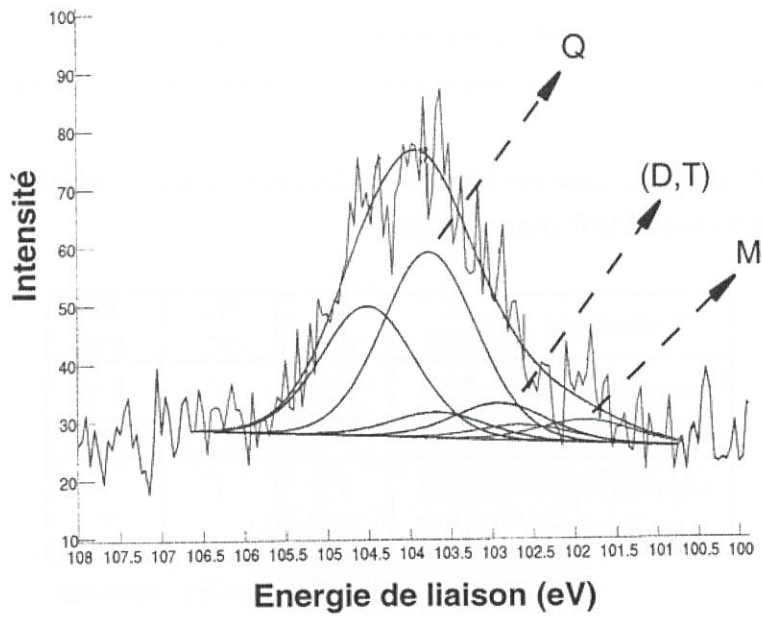
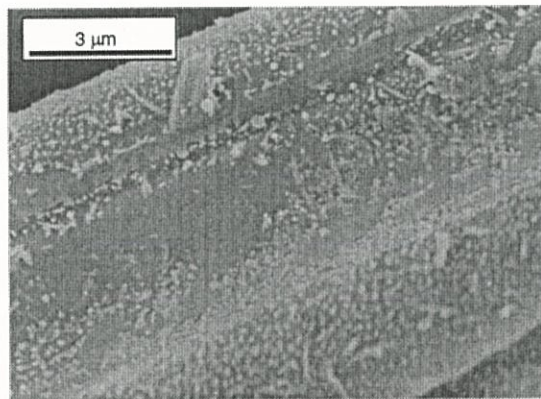
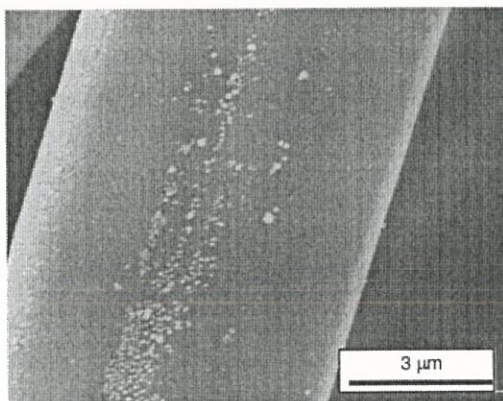


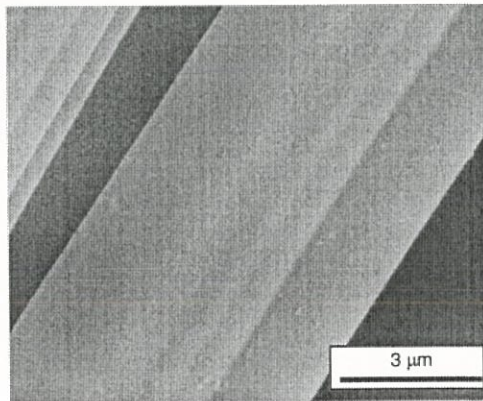
Figure II.25 : Spectre XPS de la fibre ex-cel1/RTV (pic Si2p).



ex-cel1/RTV



ex-cel1/RTV traité H₂O



ex-cel1/RTV traité HF

Figure II.26 : Observations en MEB de l'effet des traitements à l'eau distillée et à l'acide fluorhydrique.

Les fibres subissent un traitement aux ultra-sons dans l'eau distillée ou la solution de HF pendant un quart d'heure puis sont rincées et séchées dans une étuve régulée entre 100°C et 120°C.

L'effet de ces deux traitements sur l'état de surface des fibres ex-cel1/RTV est étudié en XPS (tableau II.9) et en MEB (figure II.26).

% atomique	C (ET)	O (ET)	Na (ET)	Si (ET)
ex-cel1/RTV traité H₂O	73,7 (1,8)	17,6 (0,6)	/	8,7 (1,3)
ex-cel1/RTV traité HF	93,2 (1,6)	5,0 (0,2)	/	/ *

* F : 0,9 (0,4) ET : écart-type

Tableau II.9 : Analyse XPS des fibres ex-cel1/RTV traité à l'eau distillée et à l'acide fluorhydrique.

On constate une élimination partielle des dépôts résiduels issus du RTV par le traitement à l'eau distillée, associée à la disparition du sodium surfacique, et leur disparition totale par le traitement à l'acide fluorhydrique, associée à l'élimination du sodium et du silicium. Les fibres ex-cel1/RTV traitées à l'acide fluorhydrique ont une teneur en carbone et en oxygène de surface proche de celle des fibres ex-cel1.

L'ensemble de ces analyses amène à penser que **le silicium est présent à la surface des fibres ex-cel1/RTV sous la forme d'un verre d'oxycarbure de silicium $\text{SiO}_x\text{C}_{(4-x)}$** . De plus, le sodium initialement présent dans la fibre de rayonne migre à la surface au cours de la carbonisation et interagit avec la couche siliciée pour former localement un **silicate de sodium [Doremus,73]**. Les différents composés définis du système ($\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$) présentent des températures de fusion inférieures à 1200°C (tableau II.10). Ceci justifie la présence des dépôts sous forme nodulaire.

	T_f (°C)
Na_2SiO_3	1088
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	874
Na_4SiO_4	1018

Tableau II.10 : Température de fusion des silicates de sodium [Lide,90].

II.2.5.2. Influence du dépôt silicié de surface sur les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone.

Des fibres extraites d'un fil ex-cel1/RTV ont été testées en traction successivement brutes d'élaboration, après un traitement à l'eau distillée, puis après un traitement à l'acide fluorhydrique.

L'invariance de la contrainte à rupture (tableau II.11) signifie que la **couche siliciée recouvrant les fibres ex-cel1/RTV n'intervient pas directement sur l'effet d'amélioration de la résistance à rupture** des fibres carbonisées.

	σ_r (MPa) (ET)	m
ex-cel1/RTV	1091 (228)	5,5
+ trait. H₂O	1272 (314)	4,0
+ trait. HF	1225 (268)	5,1

ET : écart-type

Tableau II.11 : Effet des traitements à l'eau distillée et à l'acide fluorhydrique sur la contrainte à rupture des fibres ex-cel1/RTV.

Il s'avère finalement que les fibres ex-cel1/RTV traitées à l'acide fluorhydrique ont une composition chimique équivalente à celle des fibres ex-cel1 mais une résistance à rupture moyenne deux fois supérieure. **L'amélioration de la contrainte à rupture attribuée à la présence du RTV lors de la pyrolyse des fibres de rayonne est indépendante de l'existence de la couche siliciée à la surface de la fibre.**

Une analyse comparative de l'état de surface des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV peut, à ce niveau de l'étude, apporter des informations complémentaires aux observations des faciès de rupture en MEB.

II.2.6. Analyse de l'état de surface des fibres de carbone.

L'état de surface des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV peut être approché en comparant deux types de densité :

- une densité géométrique d_{geom} déduite des pertes de masse et des retraits longitudinaux et transversaux qui se produisent lors du traitement thermique.
- une densité d_{He} obtenue par pycnométrie à hélium.

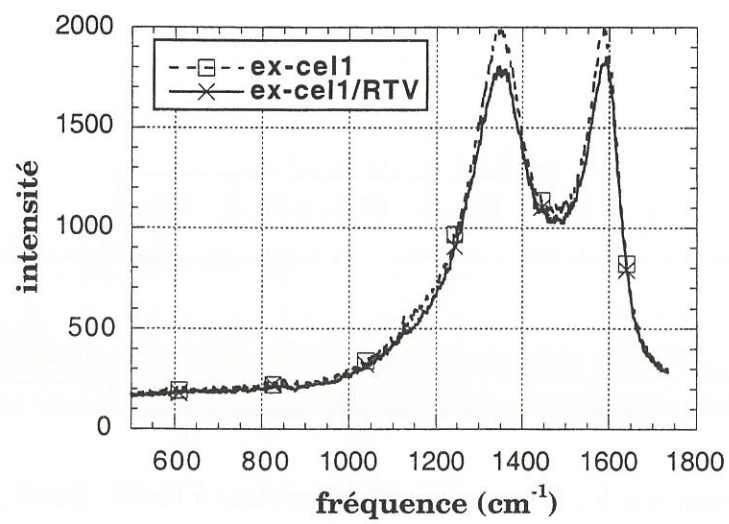


Figure II.27 : Spectres Raman des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV.

La densité mesurée par pycnométrie à hélium est supérieure dans les deux cas à la densité géométrique (tableau II.12). Les fibres présentent en effet une importante microporosité ouverte, qui a été décrite, dans le cas de poudre de cellulose Whatman traitée sous azote jusqu'à 1400°C, comme un ensemble de pores interconnectés par de larges écartements des plans graphènes pouvant atteindre 2 nm [Masters,84]. La densité mesurée par pycnométrie à hélium est une densité déduite d'un volume excluant les micropores ouverts, ce qui explique sa valeur élevée.

	d_{geom}	d_{He} (écart-type)	$S_{\text{spé}}$ (m^2/g)
ex-cel1	1,5	1,99 (0,006)	298
ex-cel1/RTV	1,6	1,95 (0,004)	293

Tableau II.12 : Densités et surface spécifique des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV.

Les valeurs de surface spécifique, déduites des isothermes d'adsorption du CO_2 à 0°C, sont d'environ 300 m^2/g . Elles confirment la présence d'une importante **microporosité ouverte**.

Le degré d'organisation d'une surface carbonée peut être évalué en microspectroscopie Raman. Les spectres Raman des matériaux carbonés présentent généralement deux bandes d'absorption, l'une vers 1600 cm^{-1} associée à un mode de vibration des liaisons C-C caractéristiques des plans graphène, et l'autre vers 1350 cm^{-1} traduisant la présence de zones désorganisées [Tuinstra,70]. Les spectres des fils ex-cel1 et ex-cel1/RTV (figure II.27) sont caractéristiques d'un matériau carboné fortement **désorganisé**. Ils sont similaires et ne permettent pas de mettre en évidence une différence d'organisation structurale du carbone de la surface de la fibre.

L'état de surface des fibres ex-cel1 et ex-cel1/RTV ne présente pas de différence significative pouvant expliquer la présence de défauts de taille différente dans les deux fibres.

II.3. Action de différents additifs organosiliciés sur les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone.

Les différents additifs utilisés comme adjuvants de pyrolyse des fibres cell se distinguent les uns des autres par leur structure chimique et leurs caractéristiques physiques (I.3 du chapitre I) mais aussi par les conditions dans lesquelles ils sont disposés sur les fils. Une comparaison de leurs effets respectifs sur les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone devrait permettre de mieux cerner le rôle que peut jouer un composé organosilicié lors de l'élaboration de fibres ex-cellulose.

II.3.1. Conditions de mise en oeuvre des additifs.

II.3.1.1. Dépôt de l'additif par voie liquide.

Cette méthode est décrite en détail dans le cas du RTV au paragraphe II.2.1. Elle consiste à déposer sur les fibres une quantité établie de l'additif par passage du fil dans une solution de tétrachloroéthylène contenant l'additif. Le taux d'additif dans la solution est déterminé de manière à déposer sur le fil une quantité massique d'environ 3%.

Les additiifs RTV, MQ, MQbis, et PDMS sont mis en oeuvre par ce procédé. Les fils imprégnés sont respectivement notés cell/RTV, cell/MQ, cell/MQbis et cell/PDMS. L'élaboration des fils de carbone correspondants se déroule dans les conditions décrites en annexe (paragraphe 2). Le prétraitement thermique sous air s'effectue à 170°C.

II.3.1.2. Dépôt de l'additif par voie gazeuse.

Cette méthode concerne les additifs qui présentent la propriété de s'évaporer à basse température. C'est le cas du TES40, dont la température d'ébullition du constituant le plus léger, le silicate d'éthyle, est 165°C [Lide,90]. Un autre composé silicié est testé dans les mêmes conditions, le méthyl-trichlorosilane (MTS), CH_3SiCl_3 , dont la température d'ébullition est 66°C [Lide,90].

II.3.1.2.1. Conditions de dépôt de l'additif.

La procédure expérimentale comprend deux phases :

- Un faisceau de fils de rayon cell est maintenu sous vide (pression résiduelle de 100 Pa) pendant une heure à la température ambiante. La majeure partie de l'eau adsorbée est alors éliminée.

- Le dépôt de l'additif par voie gazeuse est effectué dans les conditions suivantes : chauffage à 10°C/min jusqu'à 200°C puis palier de 5 minutes.

Le MTS est introduit sous forme gazeuse dans l'enceinte réactionnelle. La pression reste de l'ordre de 100 Pa. Le fil obtenu est noté cel1/200/MTS.

Le TES40 à l'état liquide est positionné dans la zone chaude du four, à proximité des fils, sans qu'il soit en contact direct avec ces derniers. On constate à la fin du traitement une évaporation partielle du TES40. L'échantillon est noté cel1/200/TES40.

Un faisceau de fil est traité dans des conditions similaires en l'absence de composé silicié. Il s'agit d'une référence notée cel1/200.

Les trois types de fil présentent, après le traitement, une coloration brune pouvant être attribuée à une déshydratation précoce de la cellulose.

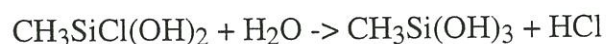
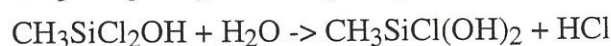
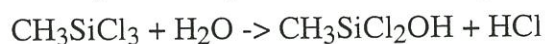
La présence de l'additif sur les fibres cel1/200/TES40 et cel1/200/MTS est vérifiée en déterminant la composition atomique de la surface des deux échantillons en analyse XPS (tableau II.13).

%atomique (ET)	C	O	Si	Na
cel1/200/TES40	46,1 (1,8)	39,7 (0,5)	14,3 (2,3)	/
cel1/200/MTS	50,8 (1,6)	37,6 (5,3)	8,4 (0,3)	/
cel1/200	64,3 (0,1)	34,8 (0,6)	/	0,9 (0,5)

ET : écart-type

Tableau II.13 : Analyses XPS des fils cel1 prétraités à 200°C.

La forme Si2p indique que le silicium est présent sous la forme de motifs $\text{SiO}_x\text{C}_{(4-x)}$ $1 \leq x \leq 4$. Le MTS a très probablement subi une hydrolyse en présence de l'eau adsorbée sur les fibres ou de la déshydratation partielle des motifs glucopyranose :



L'absence de chlore dans la composition de surface du fil cel1/200/MTS amène à penser que le MTS est entièrement hydrolysé.

Les conditions de dépôt de l'additif par voie gazeuse restent éloignées des conditions nécessaires pour engendrer une silylation de la cellulose [Gambut,97] [Klemm,98]. L'additif n'a vraisemblablement pas réagi avec la fibre de cellulose.

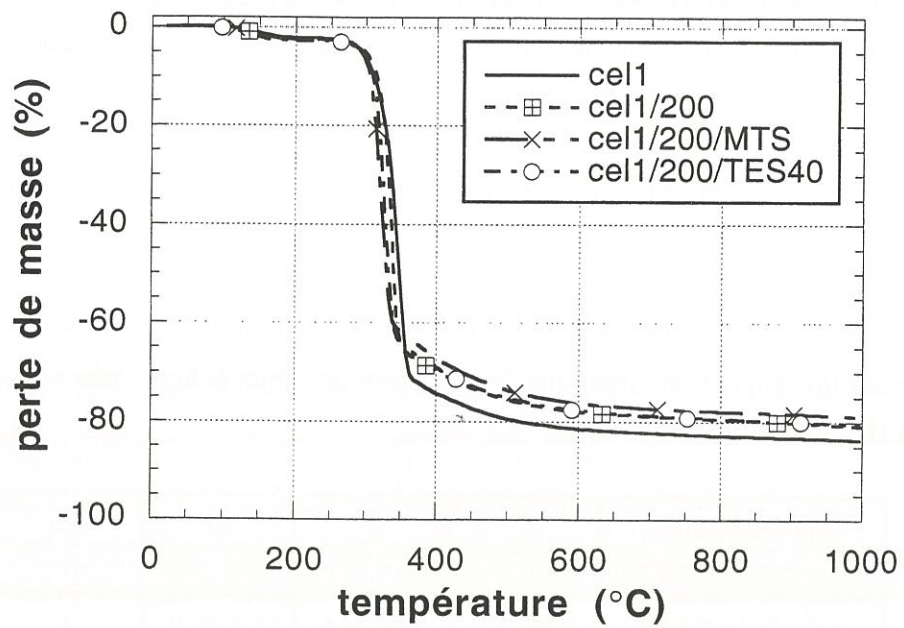


Figure II.28 : courbes ATG des fils cel1 prétraités à 200°C (sous azote, $v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

II.3.1.2.2. Analyse thermogravimétrique des fils traités à 200°C.

L'évolution thermique des fils cel1/200, cel1/200/TES40 et cel1/200/MTS sous flux d'azote et à une vitesse constante de montée en température de 10°C/min est comparée à celle du fil cel1 (figure II.28 et tableau II.14).

	T _{max} (°C)	perte de masse à 650°C (%)
cel1	345	84,1
cel1/200	339	81,5
cel1/200/TES40	331	80,5
cel1/200/MTS	320	79

Tableau II.14 : Données ATG des fils cel1 prétraités à 200°C.

Le traitement à 200°C sous vide entraîne un petit décalage vers les basses températures de la zone de dégradation principale de la cellulose et une amélioration de quelques pourcents du rendement massique de carbonisation. Le processus de déshydratation des motifs glucopyranose est engagé lors du traitement à 200°C et est ainsi favorisé, lors de la pyrolyse sous azote, vis à vis des réactions de dégradation concurrentes qui engendrent la formation des "goudrons" [Antal,90]. L'effet du traitement à 200°C en présence de TES40 sur l'évolution des pertes de masse est similaire. Il est plus marqué dans le cas du traitement en présence de MTS. On peut attribuer ce phénomène à la présence probable dans l'atmosphère gazeuse de HCl issu de l'hydrolyse du MTS. **La déshydratation lors de l'étape à 200°C est alors accélérée par un phénomène de catalyse acide [Shindo,69].**

Les fils ayant subi le traitement à 200°C sont par la suite carbonisés dans les conditions habituelles. On observe en MEB des dépôts surfaciques caractéristiques du résidu de pyrolyse de l'additif (figure II.29).

II.3.1.3. Mise en oeuvre de l'additif au cours de la pyrolyse.

Le dispositif expérimental de mise en oeuvre du TES40 est décrit dans le paragraphe 3.2 de l'annexe. Le fil de cellulose est en présence de l'additif jusqu'à ce que la température atteigne 485°C. Au delà de cette température, le traitement est mené sous gaz neutre. Le fil de carbone issu de ce traitement est noté ex-cel1/pyro/TES40.

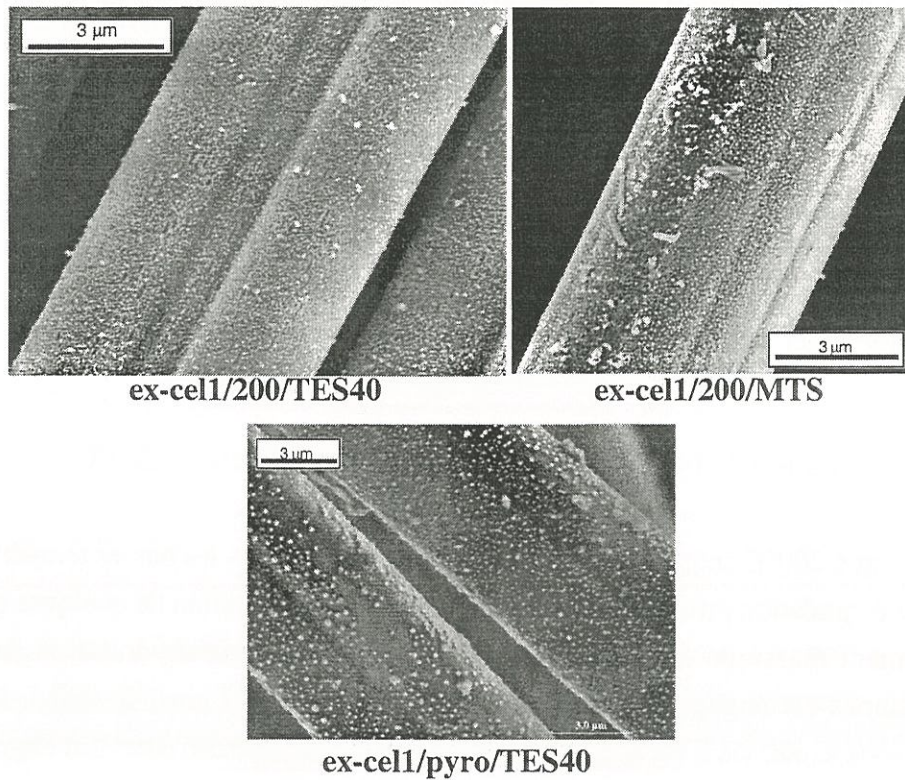


Figure II.29 : Observations en MEB de l'état de surface des fils ex-cel1/200/TES40, ex-cel1/200/MTS et ex-cel1/pyro/TES40.

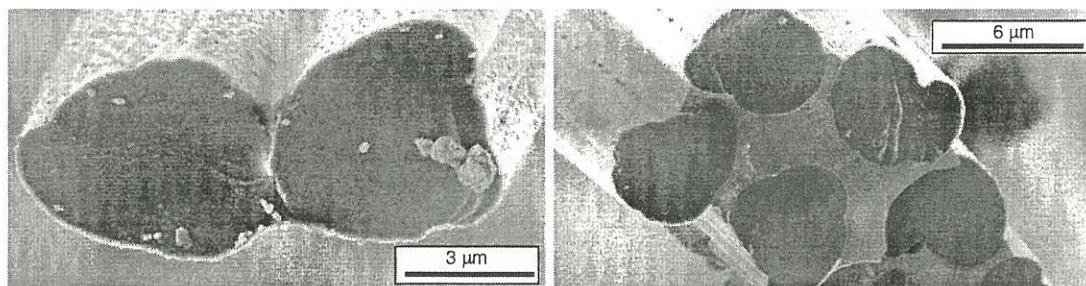


Figure II.30 : Observations en MEB des fibres rompues dans les fils ex-cel1/pyro/TES40 et ex-cel1/MQ.

	FIBRE			FIL			
	E (GPa) (ET)	σ_r (MPa) (ET)	m	F _{max} (N) (ET)	R _{max} (cN/tex) (ET)	γ (%) (ET)	σ_{max} (MPa) (ET)
ex-cel1	38 (4)	663 (235)	2,8	2,3 (0,6)	2,7 (0,8)	68,2 (10,0)	126 (4)
ex-cel1/RTV	40 (5)	1126 (305)	5,1	42,4 (2,5)	50,1 (2,9)	25,5 (0,3)	1093 (72)
ex-cel1/MQ	44 (7)	1235 (352)	4,3	4,0 (0,9)	5,4 (1,3)	64,0 (5,3)	330 (176)
ex-cel1/PDMS	36 (4)	743 (196)	3,9	8,3 (1,6)	9,4 (1,9)	50,7 (11,6)	349 (25)
ex-cel1/MQbis	38 (6)	1143 (414)	2,9				
ex-cel1/200				2,1	2,4	76,0	159
ex-cel1/200/TES40	34 (2)	937 (261)	3,6	15,7 (3,7)	17,9 (4,3)	52,5 (1,6)	623 (126)
ex-cel1/200/MTS	33 (4)	910 (201)	4,8	17,2 (0,8)	19,6 (0,8)	54,9 (8,1)	813 (46)
ex-cel1/pyro/TES40	38 (5)	928 (244)	4,4	2,2	2,6	65,9	118

ET : écart-type

Tableau II.15 : Caractéristiques mécaniques des fibres et des fils ex-cel1 élaborés en présence de différents additifs organosiliciés.

La présence de nodules à la surface des fibres carbonisées atteste du dépôt de l'additif sur la fibre par voie gazeuse (figure II.29).

II.3.2. Analyse comparative des caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone.

Les caractéristiques des différents fibres et fils de carbone ex-cell sont rassemblées au tableau II.15.

Deux effets des additifs organosiliciés sur les propriétés mécaniques des fibres et fils de carbone peuvent être mis en évidence :

(i) **Une amélioration de la résistance de la fibre de carbone est observée** en premier lieu. La contrainte à rupture moyenne des fibres ex-cell/RTV et ex-cell/MQ est d'environ 1200 MPa , celle des fibres ex-cell/200/TES40, ex-cell/200/MTS et ex-cell/pyro/TES40 d'environ 900 MPa. L'amélioration des caractéristiques à rupture est associée à une **réduction de leur dispersion**. L'augmentation du module de Weibull est la plus marquée lorsque l'additif RTV est utilisé. Le module m de la fibre ex-cell/MQ est supérieur à celui de la fibre ex-cell/MQbis. Les deux additifs sont équivalents du point de vue de la structure chimique mais la résine MQbis est plus réticulée que la résine MQ. Elle est ainsi moins susceptible de se répartir uniformément sur l'ensemble des fibres lors de l'imprégnation. Cet effet de l'additif a été relié, dans le cas des fibres ex-cell/RTV, à une réduction de la **taille des défauts de surface** à l'origine de la rupture.

(ii) Une amélioration de la **tenue mécanique du fil** (F_{max} et R_{max}) associée à une réduction du taux de fibres rompues au cours de la pyrolyse (γ) est observée dans certains cas. L'effet est le plus marqué lorsque l'additif RTV est utilisé. Il est de même significatif dans le cas du PDMS, et du TES40 et MTS déposés à 200°C. Il a été précédemment associé, dans le cas du RTV, à la réduction, voire à la **suppression des collages directs entre fibres** qui se produisent au cours de la pyrolyse. L'absence de collage se traduit par une similitude des valeurs σ_r de la fibre et σ_{max} du fil. On l'observe pour les fils ex-cell/RTV et ex-cell/200/MTS. L'efficacité de l'additif semble être liée à sa capacité à former une **gaine protectrice thermorésistante homogène autour des fibres de cellulose**. Cette action de l'additif n'implique pas nécessairement une interaction chimique avec la fibre au cours de la pyrolyse.

Les effets (i) et (ii) sont dissociés dans certains cas. Ainsi, l'utilisation de l'huile PDMS aboutit à une réduction partielle de la soudure des fibres sans augmentation de la contrainte à rupture du monofilament. L'effet (ii) semble être corrélé à la présence de **motifs siloxane réticulés** dans l'additif. A contrario, la contrainte à rupture du monofilament est améliorée dans le cas du TES40 déposé au cours de la pyrolyse et dans le cas de la résine MQ mais la tenue mécanique du fil reste faible. L'observation en MEB des fibres rompues dans le fil (figure II.30) indique que le collage des fibres est dû dans le premier cas aux "goudrons" carbonisés et dans le second cas au résidu silicié de la résine. L'additif organosilicié doit ainsi être stable dans la zone thermique dans laquelle les "goudrons" se carbonisent et ne doit pas aboutir à un résidu en surface de la fibre trop important.

L'analyse comparative de l'effet des différents additifs organosiliciés permet ainsi de **d'identifier** et de **distinguer** deux effets possibles de l'additif sur les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone ex-cellulose. **L'action de l'additif entraînant la réduction des défauts de surface de la fibre de carbone est indépendante de la prévention des soudures des fibres.** Son mécanisme reste à être identifié.

CHAPITRE III

**Etude de l'interaction chimique entre des structures
glucopyranose et siloxane au cours de leur
évolution thermique.**

III.1. Généralités concernant l'étude.

III.1.1. Démarche analytique.

Le mécanisme d'action de l'additif organosilicié sur le résidu fibreux au cours de la pyrolyse de la rayonne cell, qui aboutit à une réduction des défauts de surface de la fibre de carbone, n'a pas été identifié à ce stade de l'étude. Les caractérisations physicochimiques et structurales menées sur le fil cell imprégné ou non de RTV à différents stades de la pyrolyse et sur les fils de carbone correspondants n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque influence de l'additif sur l'évolution thermique de la fibre de rayonne. Il semble cependant que l'amélioration des caractéristiques à rupture des fibres carbonisées soit liée à la présence de **motifs siloxane réticulés** dans l'additif.

L'effet d'une éventuelle interaction chimique dans le fil cell/RTV est certainement difficile à déceler du fait du peu d'additif déposé sur la fibre (environ 3%) et du faible taux de résidu de celui-ci (7% à 1000°C). Cet effet peut être **amplifié** en étudiant un "système" chimique équivalent au fil cell/RTV.

- La cellulose cell est remplacée par son motif constitutif : le **cellobiose** $C_{12}H_{22}O_{11}$ (4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose).

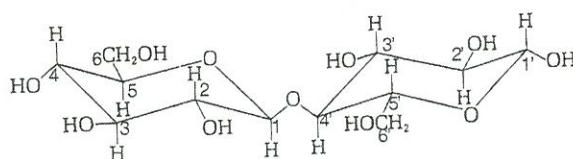


Figure III.1 : Structure moléculaire du cellobiose.

L'évolution thermique sous azote du cellobiose est proche de celle de la rayonne cell (figure III.2). La zone de dégradation principale est décalée d'environ 30°C par rapport à la fibre cell vers les basses températures et la perte de masse à 1000°C est d'environ 80%.

Le taux moyen d'adsorption d'eau du cellobiose est faible par rapport à celui de la cellulose. Il est d'environ 1%.

- Le composé organosilicié est la **résine réticulée (MQ ou MQbis)**. Son effet sur les caractéristiques à rupture des fibres de carbone issues du précurseur cell a été mis en évidence au chapitre II (paragraphe II.3.2). **La résine MQ est le constituant du RTV qui intervient dans l'amélioration de la résistance des fibres de**

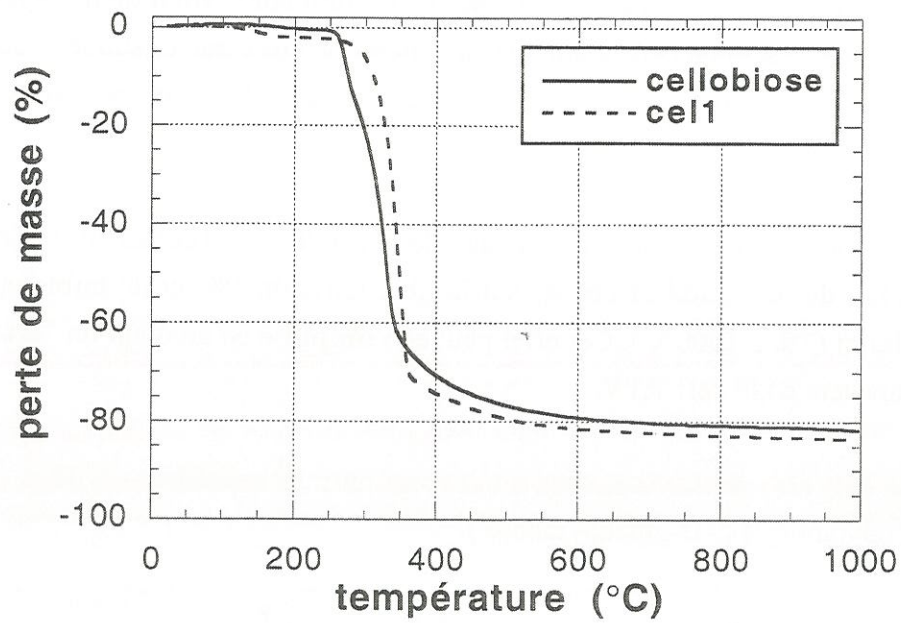


Figure III.2 : Courbes ATG du cellobiose et de la rayonne cel1 (sous azote, $v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

carbone. La résine a de plus l'avantage de présenter un taux résiduel massique de pyrolyse élevé : 65% pour la résine MQ et 70% pour la résine MQbis à 1000°C.

Le "système" cellobiose/résine est mis en oeuvre dans les proportions massiques **2/3Cellobiose+1/3Résine**. Il est noté **cello/MQ** ou **cello/MQbis**.

L'analyse physicochimique du cellobiose, de la résine et du mélange cellobiose/résine à différents stades du traitement thermique est menée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (**DRIFT**) et résonance magnétique nucléaire en phase solide du carbone 13 et du silicium 29 (**CP/MAS ¹³C** et **CP/MAS ²⁹Si RMN**). Les résultats obtenus sont ensuite corrélés aux résultats des analyses par spectrométrie des photoélectrons (**XPS**), spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse, associée à une pyrolyse "flash" de l'échantillon (**Py/CG/SM**), et en résonance paramagnétique électronique (**RPE**). Une extrapolation des résultats au cas de la rayonne cell est finalement opérée par le biais de la RMN du ²⁹Si et de l'analyse en Py/CG/SM.

III.1.2. Préparation des échantillons d'analyse.

Le cellobiose est un produit commercial d'Aldrich.

La rayonne cell est décrite dans le chapitre I (paragraphe I.2).

Les résines MQ et MQbis, sont décrites au chapitre I (paragraphe I.3.1).

Les mélanges cellobiose/résine et cellulose/résine sont constitués de la manière suivante :

- dissolution d'une quantité m de résine dans le tétrachloroéthylène.
- ajout d'une quantité 2m de cellobiose ou de rayonne cell finement broyée et agitation manuelle.
- évaporation du tétrachloroéthylène dans une étuve régulée entre 100°C et 120°C.

Aucune perte de masse n'est constatée au cours de l'opération. La masse des mélanges cellobiose/résine et cellulose/résine, après évaporation du solvant, est la somme des masses de ses constituants.

Du sodium est introduit dans certains échantillons de cellobiose, sous forme d'éthylate de sodium C_2H_5ONa , en quantité telle qu'il représente 0,3% de la masse du cellobiose.

Les échantillons sont pyrolysés sous un débit d'azote de 390 cm³/min, correspondant à une vitesse de balayage des gaz de 20 cm/min, selon le protocole suivant : montée en température à 10°C/min jusqu'à la température T_p , palier de 0,1 heure, puis refroidissement jusqu'à la température ambiante. Le traitement ultérieur à 1200°C, sous azote, dure 2,5 minutes. Les échantillons sont réduits en poudre par broyage manuel avant toute analyse, sauf pour l'analyse en XPS.

Tp (°C)	masse résiduelle (%)			
	330°C	485°C	555°C	655°C
Cello <i>expérimental</i>	36	23	20	19
Cell <i>expérimental</i>	26	19	18	17
MQ <i>expérimental</i>	94	64	59	58
MQbis <i>expérimental</i>		67		62
Cello/MQ <i>expérimental</i>	52	41	37	35
2/3Cello+1/3MQ <i>calculée</i>	54	36	32	31
Cello/MQbis <i>expérimental</i>				37
2/3Cello+1/3MQbis <i>calculée</i>				33
Cell/MQ <i>expérimental</i>		39	33	34
2/3Cell+1/3MQ <i>calculée</i>		34	32	31
Cell/MQbis <i>expérimental</i>		36		33
2/3Cell+1/3MQbis <i>calculée</i>		35		32

Tableau III.1 : Evolution des masses résiduelles (%) des échantillons de cellobiose, de cellulose et de résines au cours du traitement thermique.

Le tableau III.1 présente l'évolution avec la température T_p de la masse résiduelle du cellobiose, de la rayonne cell, des résines MQ et MQbis et des mélanges cellobiose/résine et cellulose/résine. Les valeurs "calculées" associées au terme $2/3\text{Cello}+1/3\text{Résine}$ et $2/3\text{Cell}+1/3\text{Résine}$ sont celles déduites des masses résiduelles du cellobiose, de la rayonne et des résines si l'on fait l'hypothèse qu'aucune interaction chimique ne se produit au cours du traitement thermique. On observe systématiquement, pour une température de traitement supérieure ou égale à 485°C , que **la masse résiduelle effective du mélange cellobiose/résine ou cellulose/résine est supérieure de quelques % à la masse correspondante calculée**. Cette différence pourrait résulter d'une **interaction** entre les structures glucopyranose du cellobiose ou de la cellulose et les structures siloxane de la résine en cours de pyrolyse.

III.1.3. Techniques d'analyse.

III.1.3.1. Résonance magnétique nucléaire en phase solide. ⁽¹⁾

Les analyses sont menées sur un spectromètre BRUKER DPX 400 MHz équipé d'une sonde solide multinoyaux. La fréquence de résonance est 100,6 MHz pour l'analyse en ^{13}C et 39 MHz pour l'analyse en ^{29}Si . Les spectres sont obtenus à partir des échantillons pulvérulents placés dans une cellule en zircone de diamètre 4 mm, par la technique de polarisation croisée (CP) avec rotation de la cellule à l'angle magique (MAS) à une fréquence comprise entre 6 et 8 kHz.

III.1.3.2. Spéctrométrie infrarouge. ⁽²⁾

L'analyse en spectrométrie infrarouge est effectuée en réflexion diffuse (DRIFT) sur un appareil à transformée de Fourier Perkin-Elmer PARAGON 1000.

III.1.3.3. Spectrométrie des photoélectrons. ⁽³⁾

Les échantillons sont introduits non broyés dans la chambre d'analyse sous ultra-vide d'un spectromètre Vacuum Generators 220i-XL. Aucun décapage n'est effectué avant l'analyse. La source Mg $K\alpha$ non monochromatisée est utilisée pour irradier les matériaux. La puissance du rayonnement est 100 W. La zone analysée a un diamètre de 150 μm . La profondeur d'échappement des photoélectrons varie entre 3 et 5 nm. L'exploitation des spectres expérimentaux, en particulier la détermination quantitative de la composition atomique et la déssommation des pics, est menée à l'aide du logiciel Eclipse de Vacuum Generators.

(1) Centre d'Etudes Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques

(2) Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR 5802)

(3) Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés

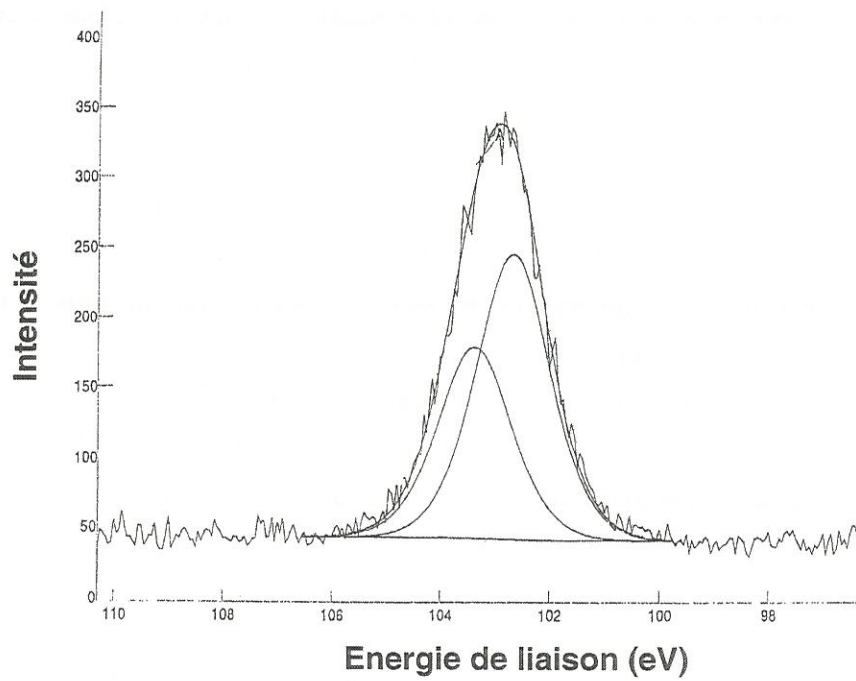


Figure III.3 : Spectre XPS de la résine T (pic Si2p).

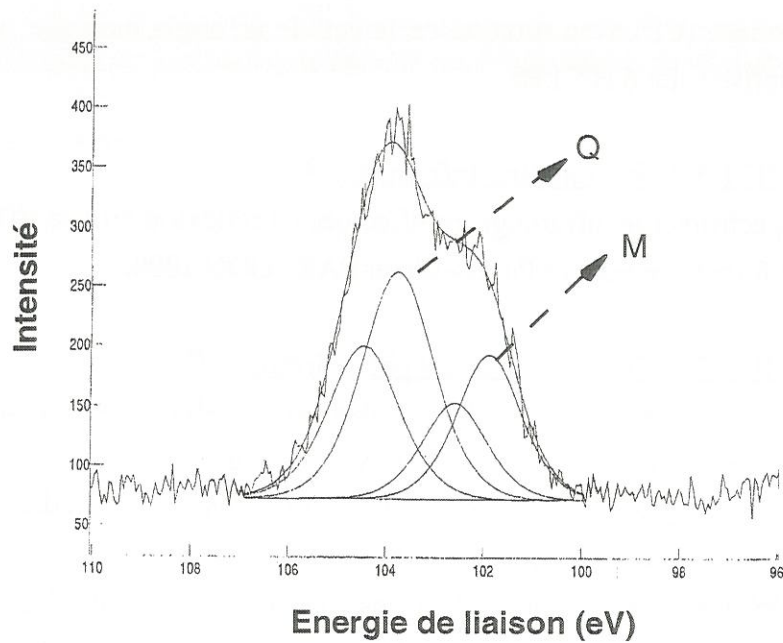


Figure III.4 : Spectre XPS de la résine MQ (pic Si2p).

La spectrométrie des photoélectrons permet, d'une manière générale, de déterminer la composition atomique de la surface de l'échantillon analysé. Une étude fine du signal caractéristique des éléments chimiques constituant l'échantillon permet en outre de connaître l'environnement chimique immédiat des éléments. On cherchera, dans notre cas, d'une part à déterminer la composition atomique relative en C, Si, O, et d'autre part à identifier et à évaluer les différents motifs siliciés constitutifs des échantillons analysés.

L'étude structurale consiste à relier la forme du pic Si2p aux différents environnements chimiques possibles du silicium. Le pic apparaît dans la zone d'énergie 100-108 eV. Chaque environnement est associé à un doublet de pics (correspondant aux niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ de Si) dont le décalage en énergie (0,6 eV) et le rapport des hauteurs (0,67) sont fixés. On cherche à déssommer la courbe expérimentale en doublets caractéristiques des liaisons chimiques établies par le silicium. Chaque doublet est par la suite défini par la position en énergie du maximum du pic majeur du doublet (Si $2p_{3/2}$).

La validation de l'analyse a été faite sur la résine MQ, préalablement étudiée en ^{29}Si RMN (chapitre I, paragraphe I.3.1.3), et sur des résines siloxane de constitution connue, notées T et DQ.

- La résine T est obtenue par hydrolyse du méthyltrichlorosilane. Elle est constituée en grande majorité de motifs T_3 . Le spectre obtenu dans la zone en énergie du silicium est représenté à la figure III.3. La courbe est correctement interprétée par un unique doublet à 102,7 eV.

- Le signal Si2p de la résine MQ peut être reproduit à l'aide de deux doublets positionnés à 101,9 eV et 103,8 eV (figure III.4). On peut évaluer à partir de l'aire respective des deux doublets les proportions de motifs Q et M dans la résine : Q=64%, M=36%. Ces valeurs sont très proches de celles déduites des analyses en ^{29}Si RMN (Q=66%, M=34%). L'analyse XPS, bien qu'elle ne concerne que la surface de l'échantillon, est dans ce cas représentative de l'ensemble du matériau. Il n'est pas possible de distinguer les motifs Q_4 et Q_3 .

- La résine DQ, obtenue par co-hydrolyse du diméthylchlorosilane et du tétrachlorosilane, est constituée essentiellement de motifs Q_4 et D_2 . Une déssommation du pic Si2p est possible avec deux doublets positionnés à 103,8 eV et 102,7 eV.

Les déplacements énergétiques dus aux modifications structurales sont tels qu'il est très difficile de distinguer tous les motifs C-Si-O présents dans les résines étudiées. Trois doublets sont finalement retenus :

- un doublet positionné à $E_f=103,8$ eV associé aux motifs de type Q.
- un doublet positionné à $E_f=102,7$ eV associé aux motifs de type D et T.
- un doublet positionné à $E_f=101,9$ eV associé aux motifs de type M.

L'analyse quantitative menée à partir de l'aire des doublets caractéristiques des motifs siliciés est validée dans le cas de la résine MQ.

La détermination de la composition atomique relative en C, Si, O est faite à partir de l'aire des signaux caractéristiques de chaque élément. Elle peut être validée par la comparaison des valeurs "expérimentales" avec les valeurs calculées à partir des proportions des motifs constituants les trois résines étudiées (tableau III.2).

	expérimental			calculé		
	Si	O	C	Si	O	C
T	30	40	30	29	42	29
MQ	25	40	35	30	39	31
DQ	27	51	22	30	52	18

Tableau III.2 : Analyse XPS des résines siloxanes (teneur atomique en %).

Les valeurs coïncident de manière satisfaisante. Le pourcentage "expérimental" de carbone est toujours supérieur au pourcentage attendu. Ceci peut être dû à des effets de pollution de la surface, systématiquement observés en XPS.

III.1.3.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. ⁽⁴⁾

L'analyse consiste à identifier les produits de dégradation de l'échantillon analysé par spectrométrie de masse (SM) après leur séparation par chromatographie en phase gazeuse (CG). Les échantillons sont brutalement pyrolysés à 700°C par un pyrolyseur SGE-Pyrojector II. La séparation des produits de dégradation est faite dans un chromatographe VARIAN STAR 3400CX par une colonne capillaire CPSIL 5CB. L'analyse en spectrométrie de masse est menée sur un appareil VARIAN SATURN 4D. L'énergie du faisceau d'ionisation est 70 eV. Le séparateur des ions formés est de type "trappe à ions". L'identification des spectres de masse est basée sur les données des bibliothèques Wiley et Nist. L'analyse quantitative des espèces chimiques décelées repose sur l'intégration des pics correspondants du chromatogramme.

III.1.3.5. Résonance paramagnétique électronique. ⁽⁵⁾

Le système d'analyse est un spectromètre Bruker fonctionnant en bande X. L'onde monochromatique utilisée a une fréquence de 9,5 GHz, ce qui correspond à une champ de

⁽⁴⁾ Centre d'Etudes Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques

⁽⁵⁾ Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température

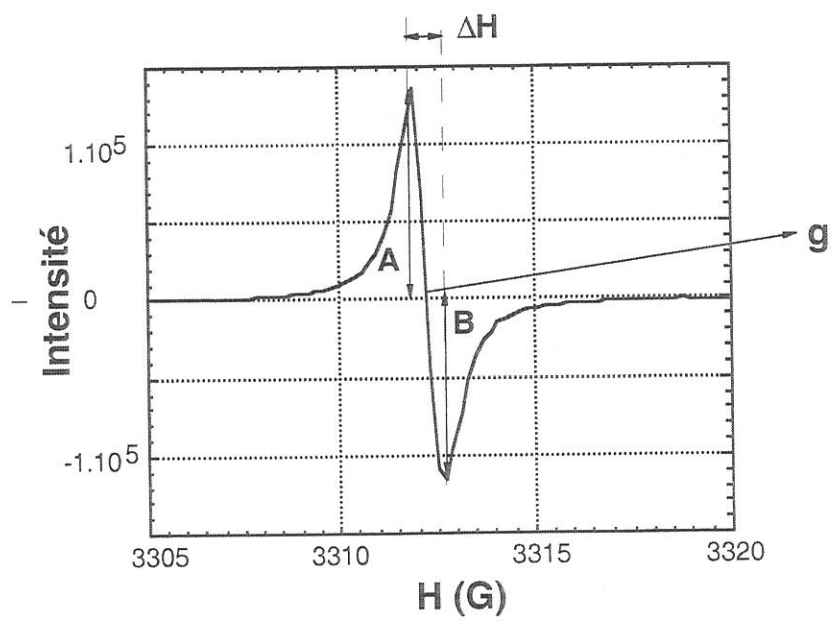


Figure III.5 : spectre RPE de l'échantillon cellobiose à $T=600^{\circ}\text{C}$.

résonance de 3390 G pour une valeur de g de 2. Le spectromètre est muni d'une cavité chauffante dont la température est contrôlée par un régulateur thermique Eurotherm 900 HP. Les échantillons sont pesés puis placés dans le tube d'analyse sous atmosphère inerte d'argon. L'étanchéité est assurée par un capuchon isolant l'intérieur du tube de l'air extérieur. La pyrolyse de l'échantillon peut ainsi être menée in-situ dans le spectromètre sous atmosphère statique d'argon.

L'acquisition des spectres est faite entre 160°C et 700°C avec un pas de 20°C selon la procédure répétitive suivante : montée en température à 10°C/min, palier de 5 minutes puis acquisition du spectre pendant 100 secondes entre 3200 G et 3400 G, zone de champ magnétique dans laquelle résonne l'électron des radicaux libres du carbone, étant données les conditions expérimentales. L'exploitation des spectres expérimentaux est faite à l'aide du logiciel Winepr de Bruker. Les pertes de masse des échantillons sont mesurées dans des conditions thermiques comparables par analyse thermogravimétrique (Setaram Tag 24).

Différents paramètres du signal RPE sont suivis au cours du traitement thermique des différents échantillons :

- le rapport de l'intensité du signal sur la masse carbonée I/m , qui est proportionnel à la concentration en radicaux libres, en supposant que l'échantillon présente un comportement magnétique qui obéit à la loi de Curie. L'intensité du signal est obtenue par une double intégration du signal expérimental.
- la largeur du signal ΔH mesurée par l'écart en Gauss entre les deux extrema (figure III.5).
- le facteur de Landé g de l'électron déduit de la formule

$$h\nu = g\beta H$$

- où
- $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck)
 - ν : fréquence mesurée au cours de l'acquisition du spectre
 - $\beta = 0,927 \cdot 10^{-23}$ J/T (magnéton de Bohr)
 - H : champ magnétique appliqué à la résonance

- le rapport d'assymétrie A/B entre les hauteurs respectives du maximum et du minimum du signal (figure III.5) et dont la variation traduit l'existence de phénomènes de conduction dans l'échantillon.

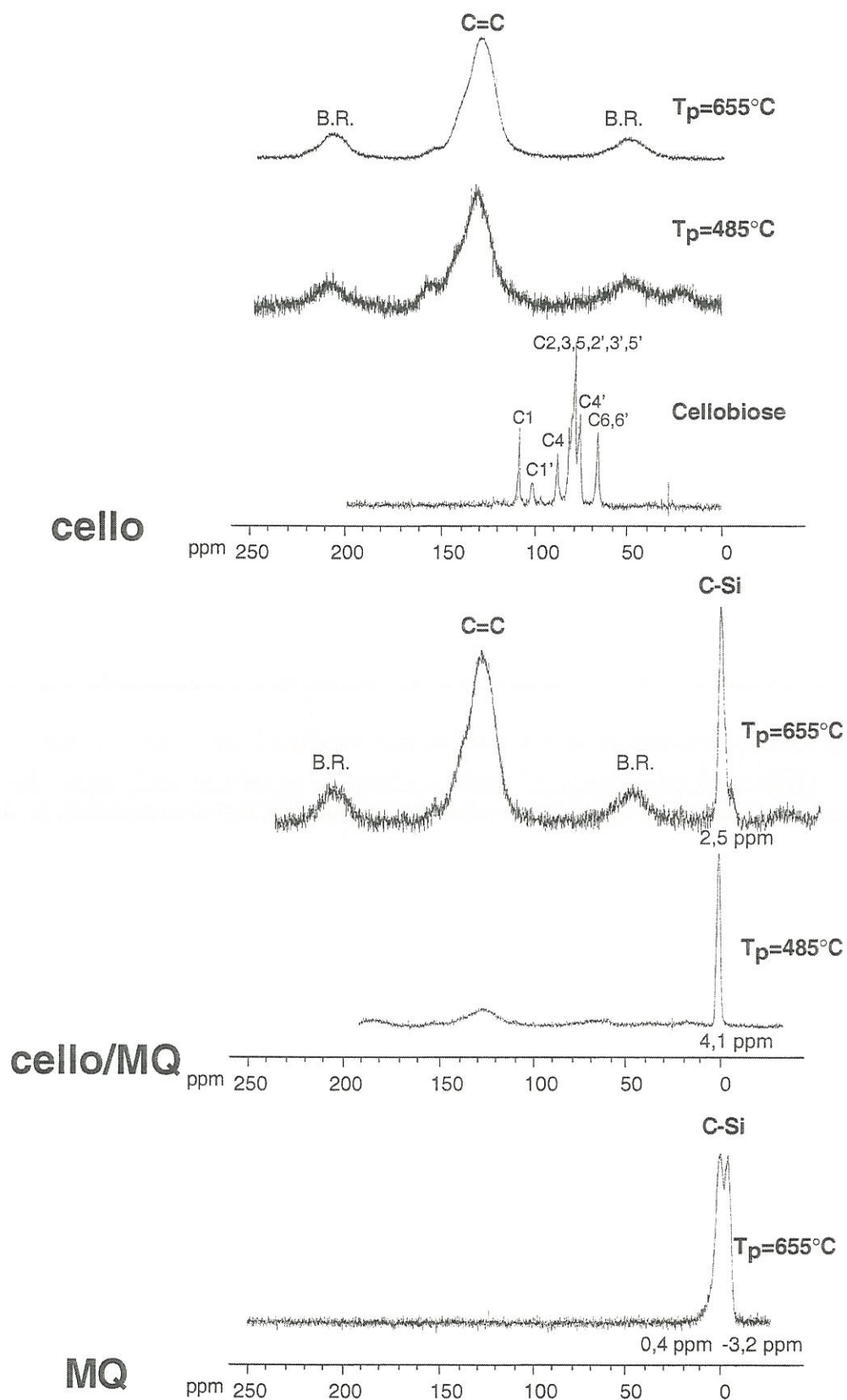


Figure III.6 : Evolution des spectres ^{13}C CP/MAS RMN du cellobiose, de la résine MQ et du mélange cello/MQ au cours du traitement thermique.

III.2. Etude du système simplifié cellobiose/résine

III.2.1. Etude de l'évolution chimique des résidus de pyrolyse par RMN en phase solide et spectrométrie IR.

III.2.1.1. Analyse en CP/MAS ^{13}C RMN.

On observe sur le spectre initial du cellobiose (figure III.6) la résonance des différents atomes de carbone de la molécule entre 60 et 110 ppm. La résolution est suffisante pour pouvoir attribuer les pics les plus significatifs [Fyfe,83]. L'évolution avec T_p du spectre du cellobiose (figure III.6) est semblable à celle observée pour la cellulose cell1. La croissance du massif centré à 130 ppm, caractéristique des atomes de carbone engagés dans des liaisons aromatiques et éthyléniques, traduit la formation progressive du réseau de carbone au cours du traitement thermique. En parallèle, les signaux caractéristiques des atomes de carbone liés à de l'oxygène, à 40 ppm pour les fonctions éther aliphatiques et à 155 ppm pour les fonctions éther éthyléniques et aromatiques, s'atténuent puis disparaissent. Les deux massifs, à environ 50 ppm et 210 ppm, notés B.R. correspondent aux bandes de rotation relatives au massif principal.

Le pic principal du spectre du mélange cello/MQ traité à 485°C et 655°C (figure III.6) est associé aux atomes de carbones liés au silicium de la résine. Il est fin et centré à 4,1 ppm pour $T_p=485^\circ\text{C}$. Il s'élargit et se déplace (2,5 ppm) pour $T_p=655^\circ\text{C}$. Ceci traduit une modification de la structure chimique de la résine. Le massif à 130 ppm, caractéristique des atomes de carbone du cellobiose pyrolysé, est beaucoup moins intense que le pic C-Si à $T_p=485^\circ\text{C}$. La comparaison de ce signal avec celui du spectre du cellobiose traité sans résine est ainsi difficile.

Le spectre de la résine MQ traitée à 655°C (figure III.6) présente aussi un massif vers 0 ppm traduisant la présence d'atomes de carbone liées au silicium. Ce pic est dédoublé (0,4 ppm et -3,2 ppm) et décalé par rapport au pic C-Si du mélange cello/MQ traité à 655°C. Il semblerait donc que **la présence du cellobiose influence l'évolution thermique de la structure chimique de la résine**. L'analyse en ^{29}Si RMN, mieux adaptée à l'étude des structures siliciées, devrait apporter des informations complémentaires.

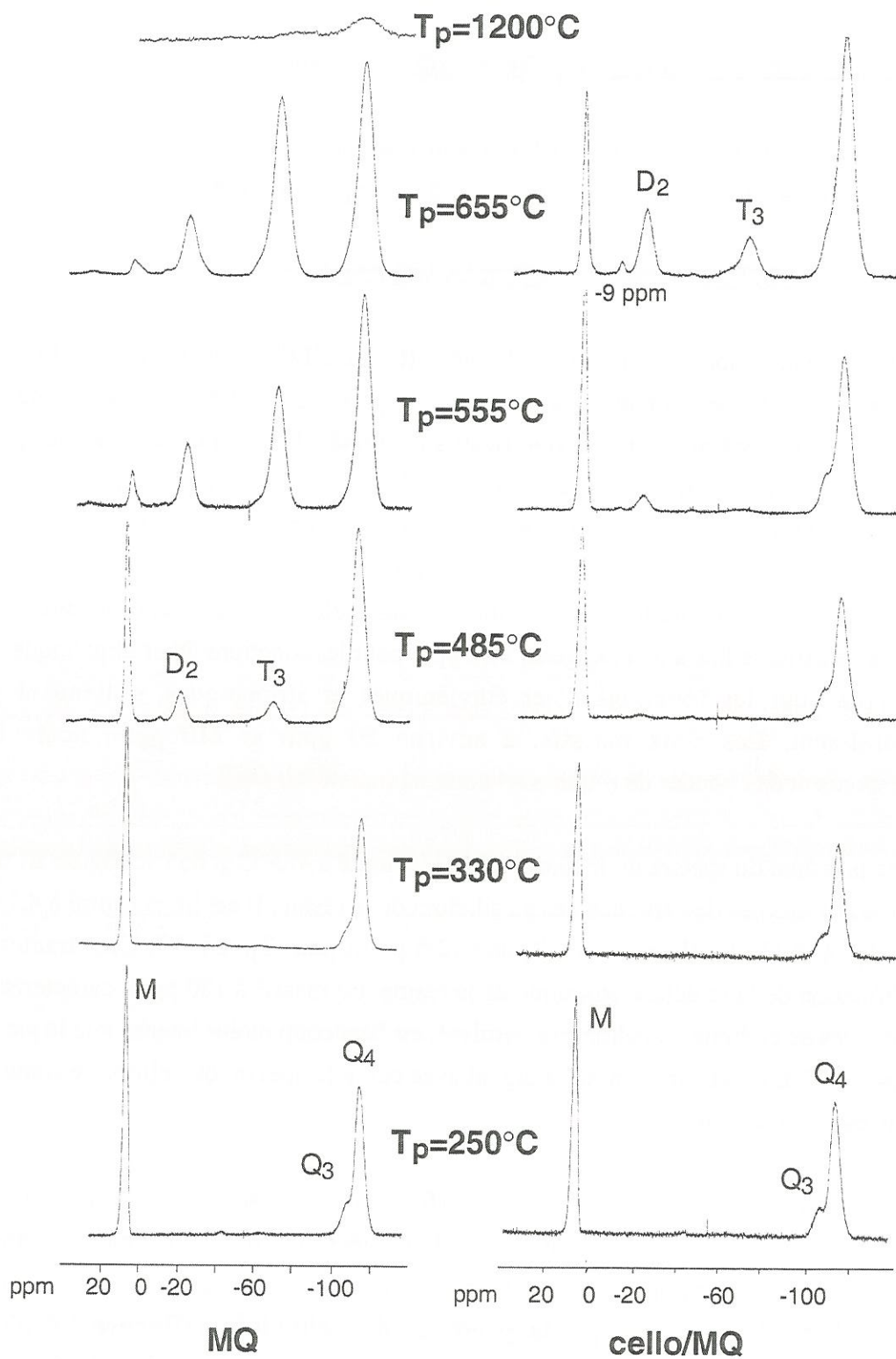


Figure III.7 : Evolution des spectres ^{29}Si CP/MAS RMN de la résine MQ et du mélange cello/MQ au cours du traitement thermique.

III.2.1.2. Analyse en CP/MAS ^{29}Si RMN.

Les spectres de la résine MQ traitée à 250°C et 330°C (figure III.7) indiquent que le matériau évolue peu jusqu'à cette dernière température. On retrouve les massifs caractérisant les motifs constitutifs de la résine : motifs Q_4 et Q_3 résonant à -114 ppm et -110 ppm, motifs M résonant à 6 ppm. A partir de $T_p=485^\circ\text{C}$, deux massifs apparaissent, à -20 ppm et -70 ppm, et augmentent en amplitude lorsque la température de traitement augmente. Ils traduisent l'apparition de motifs D_2 et T_3 dans la structure de la résine. Ce phénomène correspond à une **redistribution, sous l'effet de la température, des liaisons Si-O et Si-C** selon la réaction globale :



Ce type de redistribution a déjà été observé lors du traitement thermique de résines constituées de motifs T_3 ou D_2 et T_3 [Belot,92].

L'épaule du massif à -114 ppm, exprimant la présence de motifs Q_3 disparaît à partir de $T_p=485^\circ\text{C}$.

Le résidu de pyrolyse de la résine traitée à 1200°C est constitué essentiellement de motifs Q_4 . La faible amplitude du massif est due au fait que l'effet d'amplification du signal de résonance du carbone 13 par la technique de polarisation croisée est fortement atténué par la diminution, voire la disparition, des groupements méthyle.

Il apparaît nettement sur l'évolution des spectres du mélange cello/MQ au cours du traitement thermique (figure III.7) que les **réactions de redistribution de la résine sont modifiées en présence du pyrolysate de cellobiose**. Elles sont décalées vers les hautes températures d'au moins 100°C.

L'épaule à -110 ppm du massif caractéristique des motifs Q_4 est toujours présente à $T_p=555^\circ\text{C}$ et $T_p=655^\circ\text{C}$. Il pourrait traduire la persistance des motifs Q_3 (HOSiO_3) ou l'apparition de motifs COSiO_3 .

Un pic supplémentaire apparaît à -9 ppm sur le spectre de l'échantillon traité à 655°C. Sa position, entre les motifs D_2 (O_2SiMe_2), résonant à -21 ppm et M (OSiMe_3), résonant à 7 ppm, permettrait de l'attribuer, soit à des motifs D_1 (HOSiOMe_2) soit à des motifs COSiOMe_2 . Un domaine de déplacement chimique associé à la résonance des motifs D_1 est proposé dans la littérature [Belot,92]. Il s'étend de -11 à -14 ppm. Il n'inclut pas la position du pic étudié. Cet argument est cependant insuffisant pour attribuer sans équivoque le pic à des motifs COSiOMe_2 .

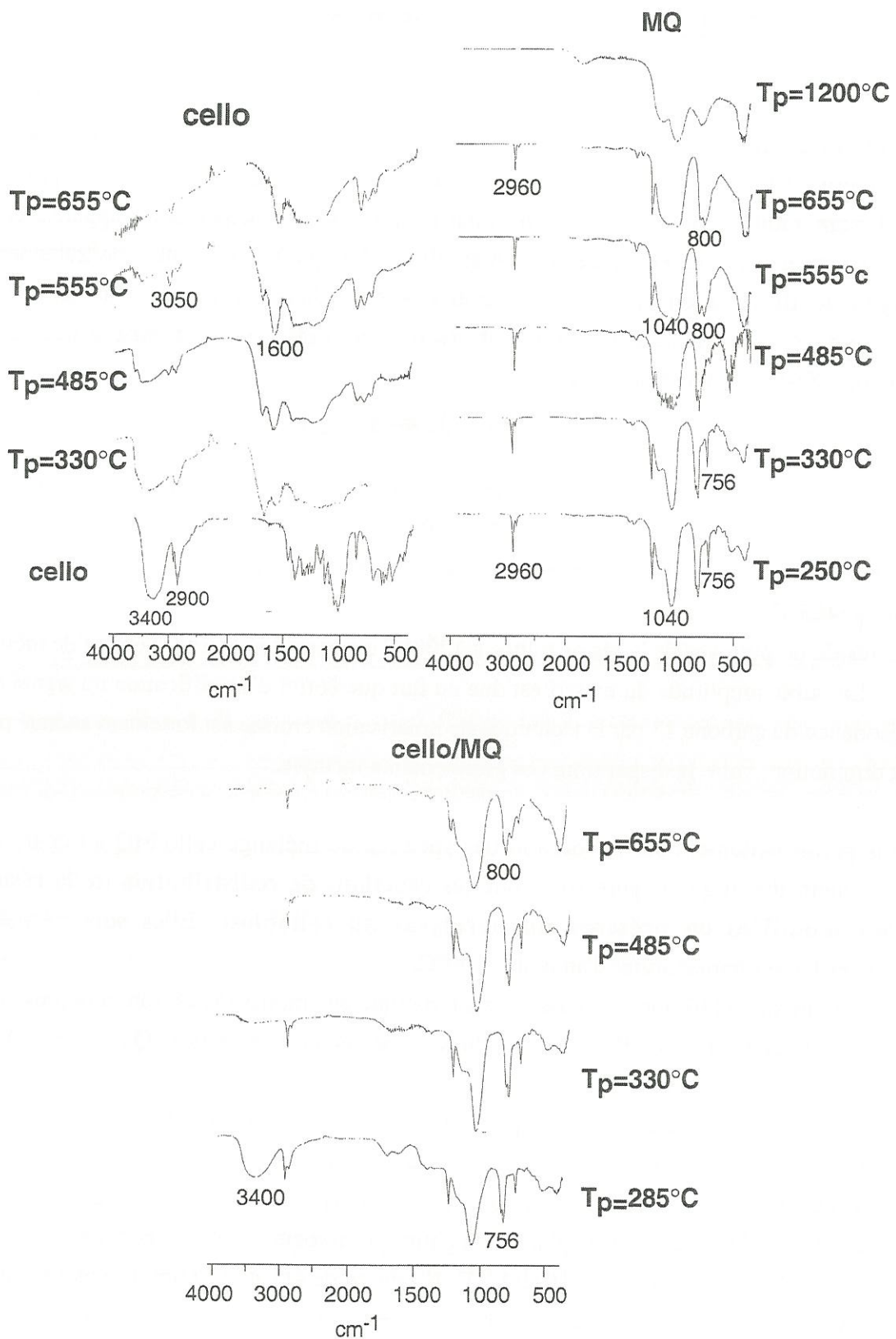


Figure III.8 : Evolution des spectres DRIFT de la résine MQ, du cellobiose et du mélange cello/MQ au cours du traitement thermique.

III.2.1.3. Analyse en DRIFT.

Le spectre de la résine MQ commence à évoluer à partir de $T_p=485^\circ\text{C}$ (figure III.8). On observe la disparition de la bande d'adsorption à 756 cm^{-1} , représentative des groupes SiMe_3 , et l'apparition vers 800 cm^{-1} d'une bande caractéristique des motifs SiMe et SiMe_2 . On a ainsi une nouvelle illustration de la redistribution des liaisons Si-O et Si-C de la résine. La bande Si-O vers 1040 cm^{-1} s'élargit progressivement, ce qui indique que la résine se réticule. Les groupe méthyles sont encore présents à $T_p=655^\circ\text{C}$ (bande à 2960 cm^{-1}) mais disparaissent à $T_p=1200^\circ\text{C}$, température à laquelle le spectre est semblable à celui de la silice.

Le spectre du cellobiose évolue significativement dès $T_p=330^\circ\text{C}$ (figure III.8). La bande d'absorption des fonctions OH (3400 cm^{-1}) diminue régulièrement en intensité puis disparaît à $T_p=655^\circ\text{C}$, comme celle du massif caractéristique des groupes alkyle (2900 cm^{-1}). L'aromatisation se traduit par la croissance des bandes à 3050 , 1600 , et 878 cm^{-1} .

On retrouve essentiellement dans le spectre du mélange cello/MQ traité thermiquement (figure III.8) l'évolution de la bande Si-O à 1040 cm^{-1} et des bandes à 756 cm^{-1} et 800 cm^{-1} caractéristiques de la résine. On note particulièrement la disparition progressive de la bande OH, qui n'est plus détectée à partir de $T_p=485^\circ\text{C}$.

Le constat de l'absence de fonctions hydroxyles dans le résidu de pyrolyse à 655°C du mélange cello/MQ permet alors, par élimination, d'attribuer le pic à -9 ppm et l'épaule du massif Q_4 , observés sur le spectre ^{29}Si CP/MAS RMN du même échantillon, respectivement à des motifs COSiOMe_2 et COSiO_3 . On aurait ainsi mis en évidence **la présence de liaisons Si-O-C dans le mélange cello/MQ traité à 655°C . Ces liaisons ne seraient pas détectées lorsque la résine est pyrolysée sans le cellobiose.**

Cette déduction issue des résultats obtenus en ^{29}Si CP/MAS RMN et DRIFT mérite d'être confirmée par d'autres analyses.

III.2.2. Analyses complémentaires en XPS, Py/CG/SM et RPE.

III.2.2.1. Analyse en XPS.

L'analyse de la composition atomique et la déssommation du pic Si2p sont effectuées pour chaque échantillon. Un exemple de déssommation à l'aide des 3 doublets Q, (D,T) et M est donné à la figure III.9. Les figures III.10 et III.11 présentent l'évolution en

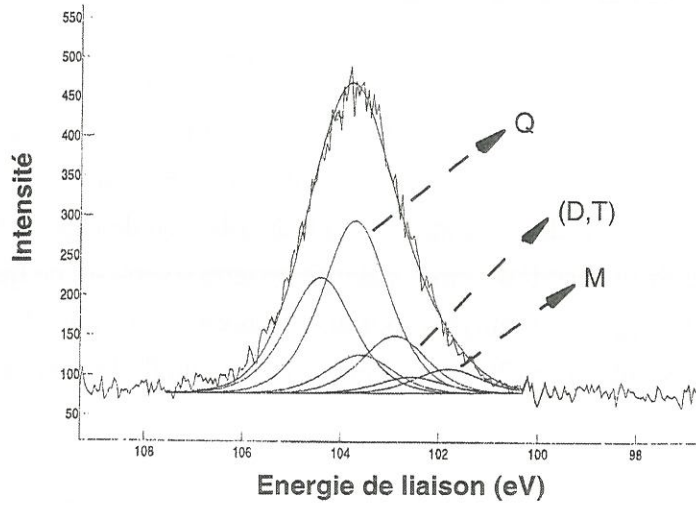


Figure III.9 : Spectre XPS de la résine MQ traitée à 555°C (pic Si2p).

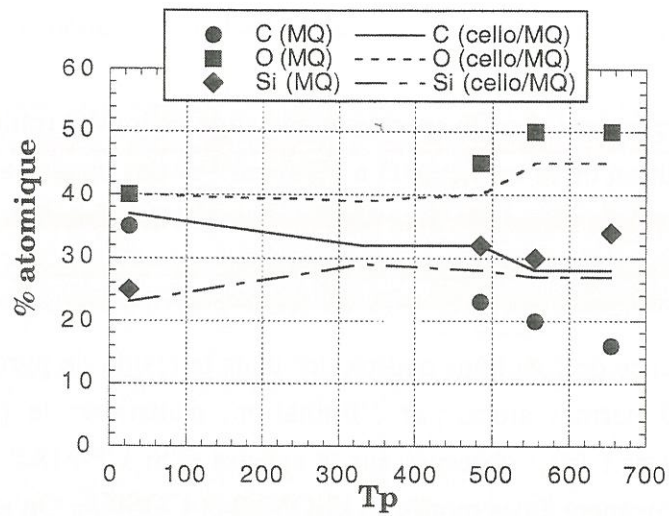


Figure III.10 : Variations de la composition atomique relative en C, O, Si de la résine MQ et du mélange cello/MQ au cours du traitement thermique.

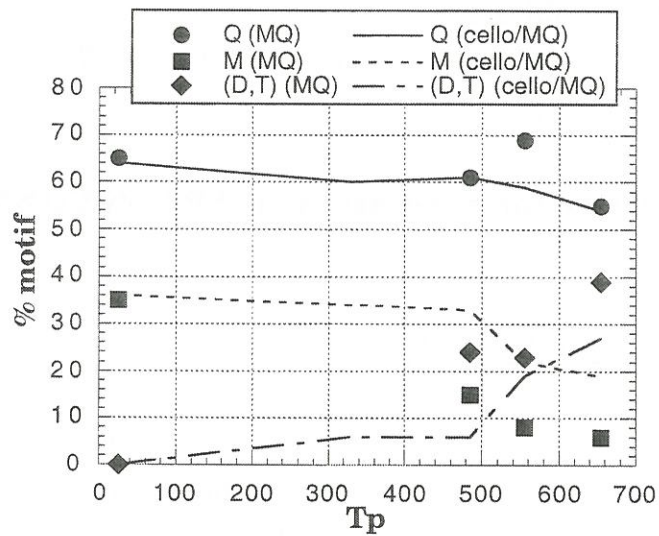


Figure III.11 : Variations de la constitution chimique de la résine MQ et du mélange cello/MQ au cours du traitement thermique.

fonction de T_p de la composition atomique et de la constitution chimique des échantillons MQ et cello/MQ.

Il apparaît sur la figure III.10 que les teneurs atomiques en C, Si et O de la résine MQ et du mélange cello/MQ sont proches. L'analyse XPS porte sur la surface de l'échantillon. Elle consiste vraisemblablement, dans le cas du mélange cello/MQ, en une analyse de la résine formant une couche à la surface des grains de cellobiose, d'une taille de l'ordre du micromètre. On observe, au cours du traitement thermique, un appauvrissement relatif en carbone qui peut s'interpréter par l'élimination des groupes méthyles. L'analyse en Py/CG/SM (température de pyrolyse de 600°C) de la résine MQ a permis l'identification des composés suivants : CH_4 , SiH_4 ou $MeSiH_3$, Me_4Si , Me_3SiOH , Me_3SiCH_2OH ou $Me_3SiCH_2OSiMe_3$ ou Me_6Si_2O . Il a été observé en spectrométrie de masse associée à une analyse thermogravimétrique (ATG/SM) que les produits de pyrolyse de diverses résines siloxane constituées soit de motifs T et D à groupes méthyles [Belot,92], soit de motifs T et M à groupes méthyles, phényles et vinyles [Wilson,97], sont, dans le premier cas, principalement le dihydrogène, le méthane, l'hexaméthylsiloxane (Me_6Si_2O), et des oligomères siloxane cycliques tels que le composé D_3 ($Me_6Si_3O_3$) et, dans le deuxième cas, exclusivement des hydrocarbures légers.

Sur la figure III.11, on met en évidence, de manière quantitative, la diminution de la quantité des motifs M au profit des motifs (D,T) lorsque la résine ou le mélange sont traités thermiquement. La proportion des motifs Q reste constante. On constate de plus que la diminution de la proportion des motifs M et l'augmentation du pourcentage des motifs (D,T) sont moins marquées dans le cas où la résine est pyrolysée en présence de cellobiose. Les résultats obtenus en ^{29}Si CP/MAS RMN sont ainsi confirmés par l'analyse XPS. L'accord de ces deux techniques d'analyse a aussi été vérifié dans le cas de verres d'oxycarbure de silicium [Laffon,89] [Corriu,94].

L'analyse XPS a ainsi permis une **appréciation quantitative des réactions de redistribution** des motifs de la résine MQ et **de l'influence du cellobiose pyrolysé** sur ces réactions d'échange de liaisons Si-O et Si-C.

III.2.2.2. Analyse en Py/CG/SM.

L'analyse en Py/CG/SM de la cellulose a permis de révéler la grande diversité de ses produits de dégradation [Boon,89] [Pastorova,94]. Il en a été de même pour le cellobiose [Ohnishi,75]. Les travaux menés sur les échantillons cello et le mélange cello/MQ ne visent pas à dresser une liste exhaustive des composés issus de la dégradation du cellobiose mais cherchent à mettre en évidence des composés chimiques qui pourraient résulter d'une interaction entre les structures glucopyranose et siloxane se produisant lors de la pyrolyse analytique.

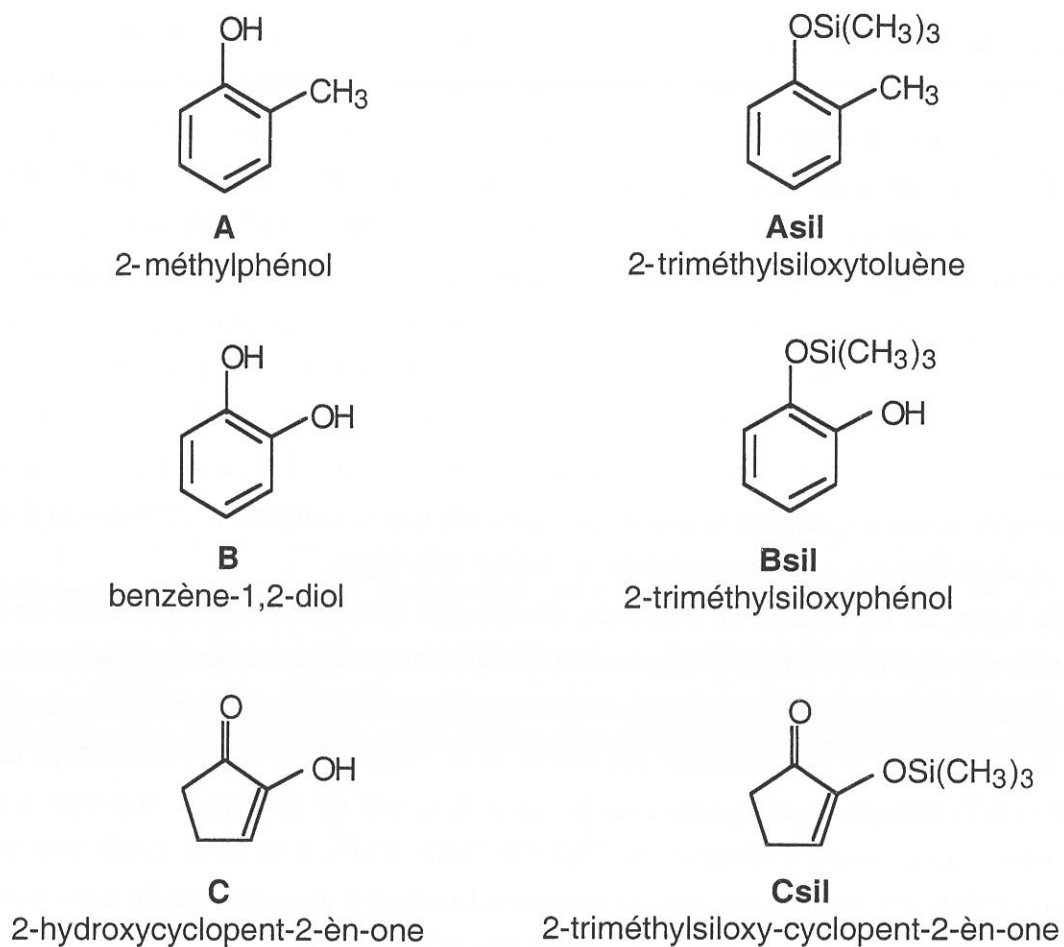


Figure III.12 : Trois produits de dégradation du cellobiose et leurs dérivés siliciés (analyse Py/CG/SM).

L'analyse de la résine MQ aboutit à la détection de traces de Me_3SiOH et de $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$. L'analyse du cellobiose permet de sélectionner trois composés caractéristiques de la dégradation de l'échantillon : deux composés aromatiques (A et B) et une cétone cyclique (C), précisés à la figure III.12.

On identifie dans les composés d'analyse du mélange cello/MQ des dérivés siliciés de ces trois composés notés Asil, Bsil, Csil (figure III.12). Les molécules Asil, Bsil, Csil sont dérivées des composés A, B, C en remplaçant une fonction hydroxyle OH par un motif M OSiMe₃. Les proportions relatives de ces six composés issus de l'analyse du mélange cello/MQ sont présentées ci-dessous.

A	Asil	B	Bsil	C	Csil
61%	7%	13%	4%	13%	2%

Tableau III.3 : Proportions relatives des composés A,B,C et de leurs dérivés siliciés (analyse Py/CG/SM du mélange cello/MQ).

Le greffage des motifs M sur les composés de dégradation du cellobiose s'est produit à un taux supérieur à 10%.

Les dérivés siliciés des composés de dégradation du cellobiose peuvent être considérés comme résultant d'une interaction chimique entre les structures glucopyranose et siloxane se produisant au cours de la pyrolyse flash du mélange cello/MQ. Les fonctions hydroxyles du cellobiose semblent être un site privilégié de cette interaction, qui aboutit au greffage de motifs M sur les produits de dégradation du cellobiose.

III.2.2.3. Analyse en RPE.

III.2.2.3.1. Analyse de la résine.

La résine ne produit pas de signal en RPE dans la zone de champ magnétique comprise entre 3200 G et 3400 G au cours de sa pyrolyse. Les mécanismes de redistribution des motifs siliciés par échange de liaisons Si-O et Si-C observés en ²⁹Si CP/MAS RMN et en XPS seraient plutôt de type hétérolytique. La liaison chimique Si-O présente en effet un caractère ionique marquée et sa rupture homolytique est négligeable jusqu'à 800°C [Corriu,94].

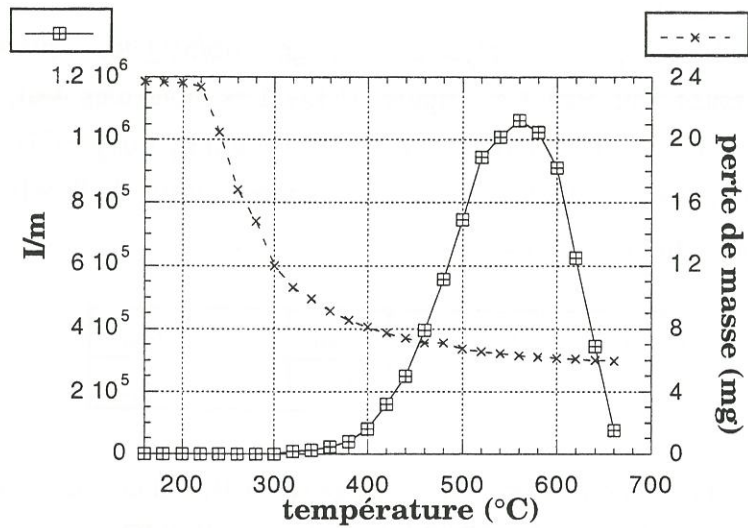


Figure III.13 : Evolution de l'intensité du signal RPE du cellobiose en fonction de la température.

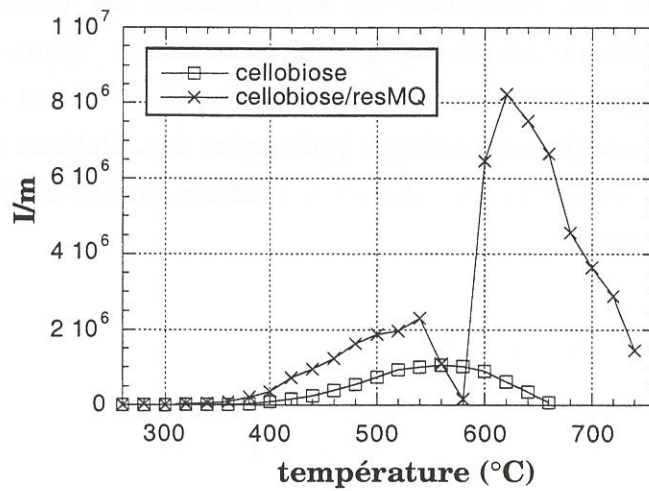


Figure III.14 : Evolution de l'intensité du signal RPE du cellobiose et du mélange cello/MQ en fonction de la température.

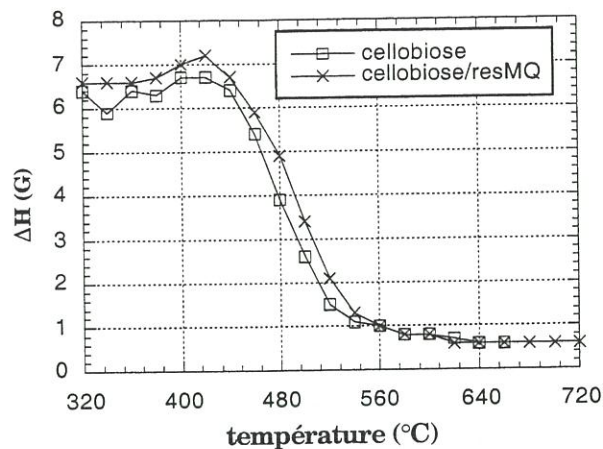


Figure III.15 : Evolution de la largeur du signal RPE du cellobiose et du mélange cello/MQ en fonction de la température.

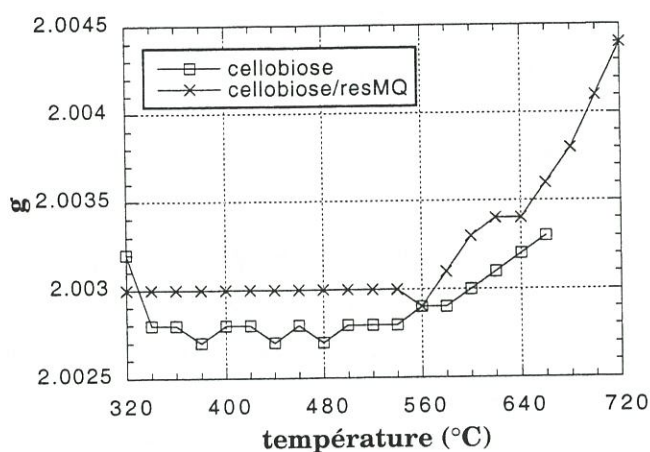


Figure III.16 : Evolution du facteur de Landé du cellobiose et du mélange cello/MQ en fonction de la température.

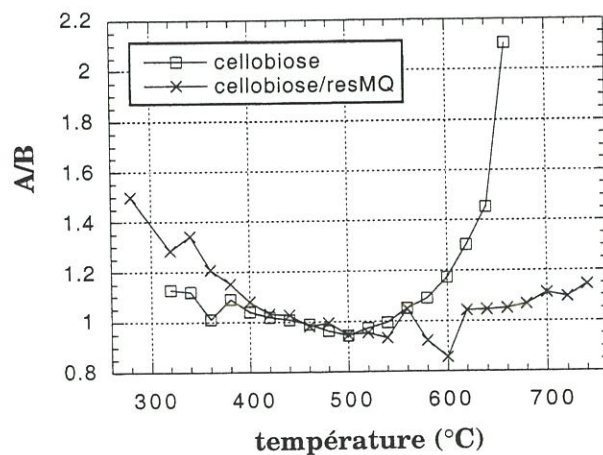


Figure III.17 : Evolution du rapport d'asymétrie A/B du signal RPE du cellobiose et du mélange cello/MQ en fonction de la température.

III.2.2.3.2. Analyse du cellobiose.

L'évolution du rapport de l'intensité intégrée du signal sur la masse carbonée I/m en fonction de la température (figure III.13) est celle attendue lors de la dégradation thermique d'un matériau carboné [Conard,84]. Un signal de résonance apparaît à 320°C après la perte de masse principale associée à la dégradation thermique du cellobiose et augmente régulièrement jusqu'à 500°C. Ceci traduit la présence croissante de **radicaux libres peu mobiles**, stabilisés par les groupements aromatiques en formation. Au delà d'une certaine concentration de radicaux libres dans le résidu de pyrolyse, les processus de recombinaison radicalaire deviennent prépondérants par rapport aux processus de création des radicaux et l'intensité du signal diminue. Il se produit en parallèle une délocalisation croissante des électrons célibataires due à l'extension des domaines aromatiques qui se traduit aussi par une diminution de l'intensité du signal.

III.2.2.3.3. Comparaison de l'évolution du signal du cellobiose et du mélange cello/MQ.

La présence de la résine MQ influence significativement l'évolution du rapport I/m en fonction de la température (figure III.14). Dans la partie croissante du signal, le rapport I/m est environ deux fois supérieur en présence de résine. Cette différence est vraisemblablement liée à des circonstances expérimentales. Une partie de l'échantillon de cellobiose est sortie, sous l'effet de la pyrolyse, de la zone du tube concernée par l'analyse. On observe ensuite une chute brutale de l'intensité du signal à 540°C suivie d'une augmentation jusqu'à des valeurs quatre fois supérieures à celles obtenues en l'absence de résine. La diminution brusque du signal pourrait être due à l'implication des radicaux libres carbonés dans une interaction chimique avec le composé silicié. L'augmentation consécutive du signal est difficilement interprétable. Elle ne reflète pas forcément une augmentation du nombre de radicaux mais pourrait traduire une modification du comportement magnétique de l'échantillon sous l'effet de la température et en présence de la résine siloxane.

La largeur ΔH et le facteur de Landé g évoluent de manière comparable en présence ou en l'absence de résine MQ (figures III.15 et III.16). L'affinement du signal RPE au cours du traitement thermique est associé à la délocalisation électronique au sein des amas aromatiques. L'augmentation de g observé à partir de 580°C traduit la présence d'oxygène lié directement aux groupements aromatiques [Conard,84].

L'analyse comparative de l'évolution du rapport d'assymétrie du signal RPE en fonction de la température est plus significative (figure III.17). Le rapport A/B devient nettement

supérieur à 1 au delà de 600°C pour l'échantillon cellobiose. Ceci traduit l'existence de phénomènes de conduction que l'on peut relier à l'extension croissante des domaines aromatiques. Le caractère conducteur de l'échantillon provoque une instabilité de certains paramètres expérimentaux qui rend difficile l'analyse en RPE pour des températures supérieures à 660°C. Cet effet n'est pas observé pour l'échantillon cello/MQ. Le rapport A/B reste proche de 1 jusqu'à 740°C. L'échantillon ne présente pas de phénomènes de conduction, ce qui pourrait expliquer la différence d'évolution de l'intensité du signal observée précédemment. Ce résultat peut être interprété par le fait que **l'extension des domaines aromatiques est limitée** lorsque le cellobiose est pyrolysé en présence de la résine siloxane. Il pourrait être la conséquence directe de la présence de **liaisons -O-Si-O-** entre les groupements aromatiques.

III.2.3. Bilan des analyses. Interaction chimique entre le cellobiose et la résine pyrolysés.

L'hypothèse de l'existence de liens de type C-O-Si-O-C entre le résidu de pyrolyse du cellobiose en cours d'aromatization et la résine siloxane MQ modifiée thermiquement peut être posée à la suite des observations suivantes :

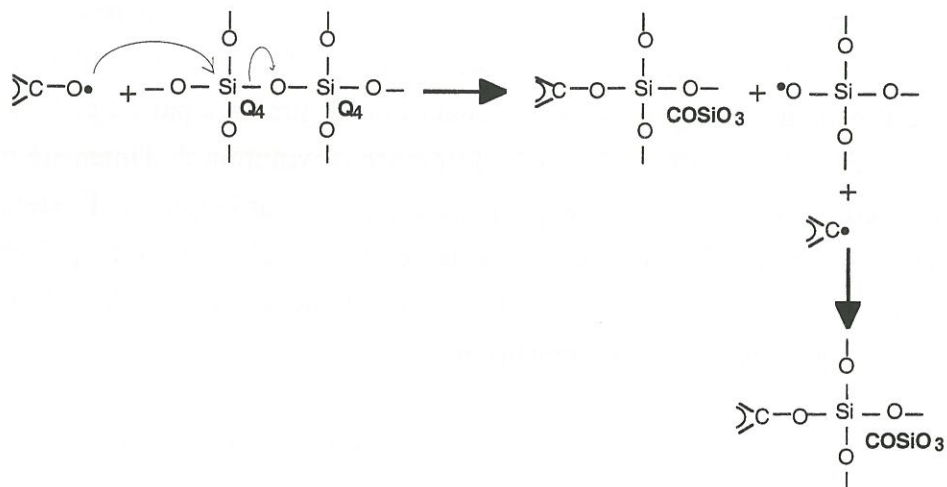
- La confrontation des analyses ^{29}Si CP/MAS RMN et DRIFT a permis d'identifier des motifs COSiOMe_2 et COSiO_3 dans le mélange cello/MQ traité à 655°C.
- Le greffage de motifs siliciés SiOMe_3 sur les fragments de pyrolyse de l'échantillon cello/MQ a été mis en évidence en Py/CG/SM.
- L'évolution en fonction de la température du signal de résonance en RPE du mélange cello/MQ peut être interprétée par la présence de liaisons -O-Si-O- entre les groupements aromatiques en formation constituant le cellobiose pyrolysé.

Il est de plus possible de préciser certaines caractéristiques de l'interaction chimique aboutissant à la formation des liaisons Si-O-C.

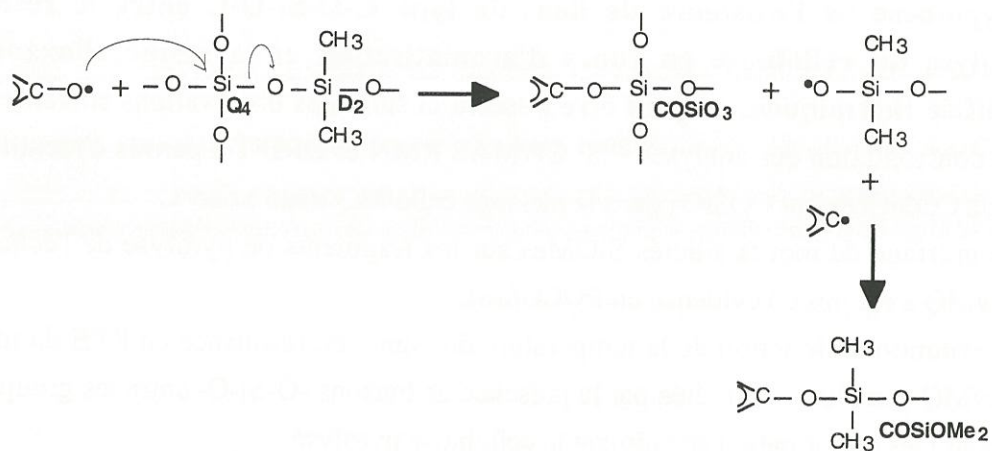
- L'interaction engendre une perturbation des réactions de redistribution des fonctions de la résine, décelée en ^{29}Si CP/MAS RMN et XPS. L'effet est constaté sur des échantillons traités au moins à 485°C.
- Elle peut être associée à une consommation des radicaux libres du cellobiose pyrolysé, observée en RPE à partir d'une température d'analyse de 540°C.
- Les fonctions hydroxyles issues du cellobiose sont un site envisageable de l'interaction.

Ces informations permettent d'une part de **situer l'interaction chimique** par rapport à la transformation thermique du cellobiose. Elle se produit lorsque **le résidu de pyrolyse évolue vers la formation du réseau carboné**. On peut d'autre part proposer des réactions pouvant être à l'origine de la formation des liaisons Si-O-C.

- Les radicaux libres du cellobiose pyrolysé peuvent réagir avec les fonctions réticulées de la résine (motifs Q₄ et M, puis D₂ et T₃) selon un processus concurrentiel ou concomitant des réactions de redistribution.

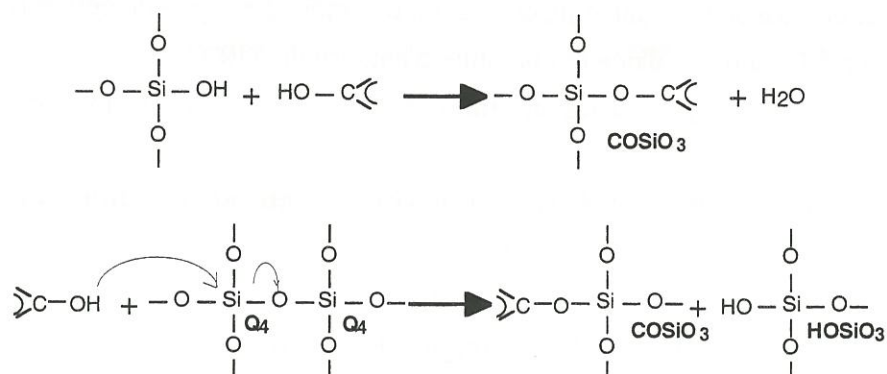


La réaction avec des motifs Q₄ aboutit à la formation de motifs COSiO₃.



La réaction avec des motifs Q₄ et D₂ aboutit à la formation de motifs COSiMe₂O et COSiO₃.

- Les groupements hydroxyle du cellobiose pyrolysé peuvent réagir avec les fonctions chimiques de la résine.



III.3. Extrapolation au cas de la rayonne cell1.

III.3.1. Rôle du sodium.

Le sodium est l'impureté principale des fibres de rayonne issues du procédé viscosé. Il est issu de l'étape de régénération par la soude [Treiber,85]. Il est présent à un taux massique de 0,15% dans la fibre cell1. Des composés alcalins (NaOH, KOH) ont été identifiés comme des catalyseurs de la dépolymérisation des polysiloxanes linéaires. Ils favorisent en effet la rupture des liaisons Si-C entraînant un décalage vers les basses températures de la décomposition du polymère [Kendrick,89]. Les sels alcalins pourraient par conséquent avoir une influence sur l'évolution thermique des résines siloxanes.

La résine siloxane utilisée dans ce paragraphe est la résine MQbis.

III.3.1.1. Etude en ^{29}Si CP/MAS RMN.

La comparaison des spectres des deux résines MQ et MQbis traitées à 655°C (figure III.18) montre que les réactions de redistribution sont plus avancées dans le cas de la résine MQ. La résine MQbis est en effet plus réticulée que la résine MQ.

La comparaison des spectres des mélanges cello/MQbis et cello/EtONa/MQbis traités à 655°C (figure III.18) met clairement en évidence l'influence du composé sodé sur l'évolution thermique de la résine siliciée. **L'éthylate de sodium favorise les réactions d'échange des liaisons Si-O et Si-C de la résine.** Les motifs M sont ainsi totalement convertis en motifs D₂ et T₃ en sa présence. On note sur le spectre du mélange cello/MQbis traité à 655°C la présence d'un faible pic à -11 ppm caractéristique de l'interaction chimique se produisant entre la résine et le cellobiose.

III.3.1.2. Etude en ^{13}C CP/MAS RMN.

Il apparaît sur les spectres de la figure III.19 que le processus d'aromatization du résidu de pyrolyse du cellobiose dans le mélange avec la résine est plus avancé en présence d'éthylate de sodium. Les courbes de perte de masse de la figure III.20 indiquent que cet effet est dû à une action directe du composé alcalin sur le cellobiose. Le caractère basique de l'alcoolate pourrait favoriser la formation du résidu carboné par une catalyse analogue à celle observée dans le cas de la cellulose [Barker,85]. On observe de plus sur les spectres ^{13}C CP/MAS RMN un élargissement et un décalage vers les valeurs négatives du déplacement chimique du pic caractéristique des atomes de carbone liés au silicium lorsque la pyrolyse est menée en présence de l'éthylate de sodium (figure III.19). On retrouve,

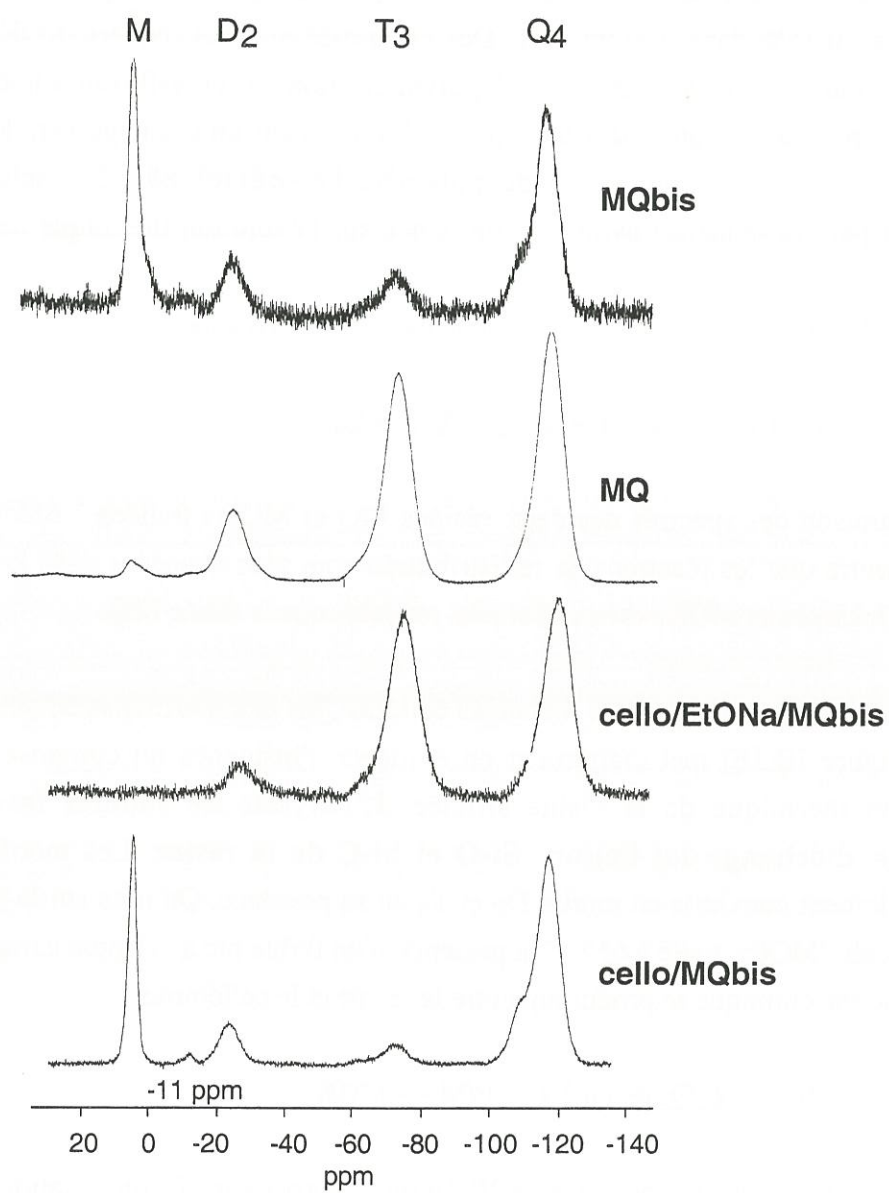


Figure III.18 : Spectres ^{29}Si CP/MAS RMN des résines MQ et MQbis et des mélanges cello/MQbis et cello/EtONa/MQbis traités à 655°C.

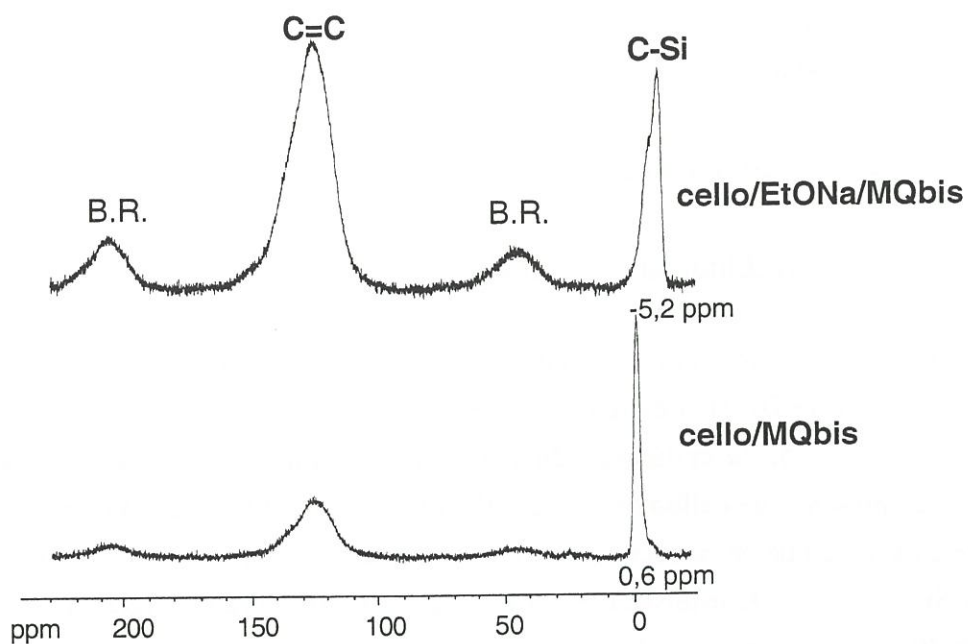


Figure III.19 : Spectres ^{13}C CP/MAS RMN des mélanges cello/MQbis et cello/EtONa/Qbis traités à 655°C .

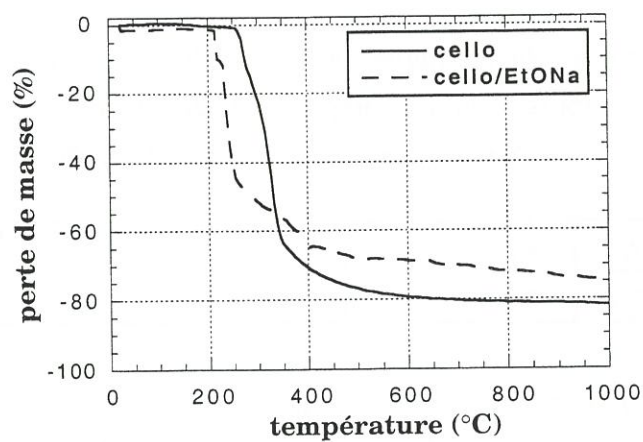


Figure III.20 : Courbes ATG du cellobiose en présence ou non d'éthylate de sodium (sous azote, $v=10^\circ\text{C}/\text{min}$).

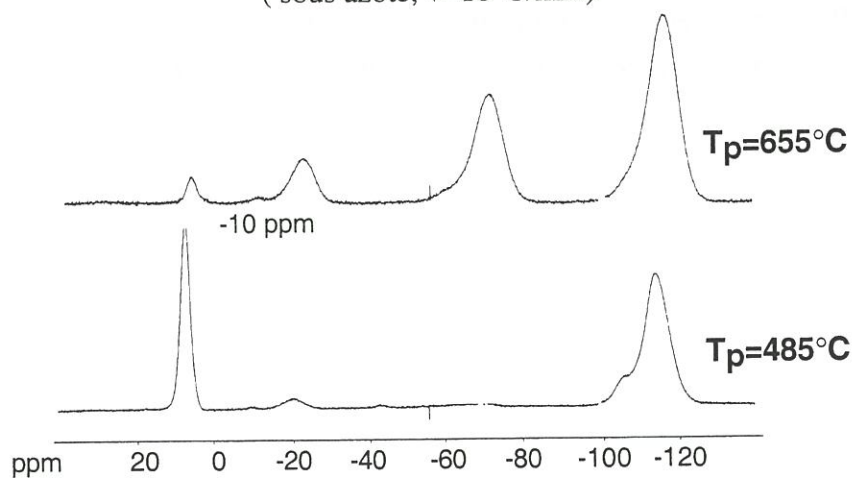


Figure III.21 : Spectres ^{29}Si CP/MAS RMN du mélange cel1/MQ traité à différentes températures.

par le biais de cette observation, l'influence du composé sodé sur les réactions de redistribution de la résine.

III.3.2. Cas du mélange cel1/MQ.

III.3.2.1. Etude en ^{29}Si CP/MAS RMN.

L'évolution avec la température de traitement T_p du spectre du mélange cel1/MQ est présentée à la figure III.21. Les réactions de redistribution de la résine se produisent malgré la présence de la cellulose. On peut supposer que leur limitation, observée nettement en présence de cellobiose, serait, dans le cas de la rayonne, compensée par la présence d'oxyde ou de carbonate de sodium qui favoriserait les réactions d'échange des liaisons Si-O et Si-C. **L'interaction chimique entre la rayonne cel1 et la résine MQ pyrolysées** peut cependant être mise à jour par la présence du faible pic à -10 ppm.

III.3.2.2. Etude en Py/CG/SM.

Une démarche analogue à celle entreprise dans le cas du cellobiose permet de mettre en évidence le greffage de motifs M sur les composés de dégradation A, B et C de la rayonne cel1. Le taux de greffage des motifs siliciés est cependant plus faible (tableau III.4).

A	Asil	B	Bsil	C	Csil
52%	2%	25%	1%	20%	traces

Tableau III.4 : Proportions relatives des composés A,B,C et de leurs dérivés siliciés (analyse Py/CG/SM du mélange cel1/MQ).

L'interaction chimique mise en évidence entre le cellobiose et la résine siloxane est ainsi toujours effective lorsqu'on **remplace le dimère cellobiose par le polymère cellulose**. Elle se produit cependant de manière moins prononcée.

CHAPITRE IV

Action d'un additif organosilicié sur la cellulose au cours de son évolution thermique vers le carbone. Bilan et application.

Elaboration sous tension mécanique de fibres ex-cellulose.

IV.1. Action d'un additif organosilicié sur la cellulose au cours de son évolution thermique vers le carbone. Bilan.

L'étude décrite au chapitre II a permis de distinguer deux effets des additifs organosiliciés intervenant dans l'élaboration des fibres ex-cellulose. On peut réexaminer ces deux effets à la lueur des résultats rapportés au chapitre III, en précisant les phénomènes physicochimiques qui en sont la cause et en détaillant les caractéristiques de l'additif qui jouent un rôle prépondérant.

(i) En premier lieu, **une amélioration de la résistance à rupture de la fibre de carbone** est mise en évidence, et reliée à une réduction de la **taille des défauts de surface** à l'origine de la rupture. Les analyses chimiques du chapitre III amènent à supposer l'existence de **liens constitués de motifs siloxane entre les structures chimiques carbonées** (préfigurant les plans de graphène) de la fibre pyrolysée en présence de composés organosiliciés. Ces liens chimiques permettraient un **renfort structurel de la fibre** et ainsi les phénomènes de **rupture des fibres** et de **développement des défauts**, dus aux tensions de retrait développées dans le fil lors de la carbonisation, se trouveraient diminués. La présence de ces liens pourraient de plus favoriser des réarrangements des plans carbonés aboutissant de même à une réduction des défauts de la fibre. Les arrangements stériques dus à la mobilité des liaisons Si-O-Si sont exploités en chimie organique [Laguerre,79].

Les mécanismes supposés de formation des liaisons Si-O-C, proposés au paragraphe III.2.3, permettent de préciser les fonctions chimiques du composé silicié intervenant dans l'interaction chimique avec le polymère carboné issu de la cellulose. **La présence de motifs siloxane réticulés est indispensable à l'établissement de l'interaction.** Les radicaux stables du réseau carboné de la fibre interagissent avec ces motifs perturbant les réactions d'échange des liaisons Si-O et Si-C de l'additif. L'interaction peut aussi se produire par le biais de fonctions hydroxyles, issues des motifs glucopyranose de la cellulose et persistantes dans la fibre pyrolysée. De même, la présence de **fonctions hydroxyle**, ou plus généralement de **fonctions éther**, dans le composé organosilicié peut aussi permettre, par le biais de réactions de condensation, la réticulation des structures carbonées par les motifs siloxane.

(ii) Une autre action de l'additif organosilicié est de **prévenir la formation des soudures entre les fibres** qui se produisent au cours du traitement thermique, et ainsi d'éviter la ruine de la tenue mécanique du fil de carbone. L'additif, présent sur la fibre de cellulose sous la forme d'une gaine d'une épaisseur de quelques dixièmes de micromètre, est thermiquement stable dans la zone de carbonisation de la cellulose. Les silicones présentent une grande perméabilité aux gaz, attribuable à la faiblesse des interactions intermoléculaires [Barton,90]. L'additif permet ainsi l'évacuation des produits de

dégradation de la cellulose et empêche, par sa disposition autour des fibres, que ces dernières se collent les unes aux autres lors d'un ramollissement éventuel de la cellulose ou lors de la formation du carbone secondaire issu de la redéposition des "goudrons" à la surface des fibres. **La prévention de la soudure des fibres a pour conséquence une amélioration de la tenue mécanique du fil de carbone.** Elle peut de plus **limiter la rupture des fibres** au cours de la carbonisation, durant laquelle se produit un retrait longitudinal de l'ordre de quelques pourcents. L'utilisation d'un additif silicone ayant pour fonction de prévenir le collage des fibres entre elles, et d'éviter leur fusion, est mentionnée dans le cas de l'étape d'oxydation des fibres PAN [Luyckx,94].

L'additif doit être réparti de façon uniforme sur les fibres de cellulose. Dans le cas où il est déposé par voie liquide, il doit présenter une **faible viscosité**. Un mouillage correct des fibres est assuré par sa **faible tension superficielle**, caractéristique des silicones [Owen,90]. L'additif doit de plus être **thermiquement stable** jusqu'au moins la température de constitution du réseau carboné de la fibre et de solidification des goudrons, entre 400°C et 500°C. C'est le cas pour la plupart des polysiloxanes linéaires de hautes masses moléculaires [Kendrick,89] ou réticulés [Belot,92]. L'additif doit être déposé en quantité suffisante pour prévenir les collages et interagir avec la fibre pyrolysée, mais ne doit pas engendrer la formation d'un résidu silicié trop important qui pourrait lier les fibres les unes aux autres. La quantité de RTV a été optimisée dans le cadre du procédé industriel [Kazakov,95b] [Kazakov,95c]. Elle est de l'ordre de 3% en masse par rapport à la cellulose.

Le tableau IV.1 présente un récapitulatif de l'effet des différents additifs étudiés et résume les données du tableau II.15.

additif	prévention des collages	caractère filmogène	amélioration résistance fibre	présence motifs réticulés	présence fonctions -OR
RTV	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI *
PDMS	OUI	OUI	NON	NON	OUI *
MQ	NON	NON	OUI	OUI	OUI *
TES40	OUI	/	OUI	OUI	OUI **
MTS	OUI	/	OUI	OUI***	OUI***

* R=H. ** R=C₂H₅ et R=H.

*** si l'on suppose une hydrolyse et une condensation du MTS lors du traitement à 200°C.

Tableau IV.1 : Bilan de l'effet des différents additifs sur les caractéristiques des fibres et des fils ex-cell.

Il met en évidence le lien que l'on peut établir entre l'action de chaque additif et ses caractéristiques. La relation entre, d'une part **la prévention des soudures interfibreuses et l'aspect filmogène de l'additif**, et d'autre part **l'augmentation des caractéristiques à rupture des fibres et la présence de motifs siloxane réticulés**, et éventuellement de terminaisons de type Si-OR, apparaît sans équivoque. On ne peut pas définir un caractère filmogène pour les deux additifs gazeux (TES40 et MTS) mais il a été vérifié que le traitement à 200°C en leur présence aboutissait à la constitution d'une couche surfacique constituée de motifs $\text{SiO}_x\text{C}_{(4-x)}$ $1 \leq x \leq 4$.

L'additif **RTV** est celui pour lequel l'amélioration des caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone est la plus significative. Sa composition duale lui permet de présenter une viscosité et une tension superficielle adaptées au dépôt sur la fibre, l'huile PDMS le constituant à plus de 90%, tout en présentant une constitution chimique partiellement réticulée, relative aux motifs de la résine MQ. De plus, une interaction chimique a été mise en évidence entre les deux composants du RTV, elle aboutit à une plus grande stabilité thermique de l'additif et améliore ainsi sa fonction préventive de formation des soudures (voir figure I.11).

L'influence du sodium sur l'évolution thermique de l'additif a de plus été mise en évidence. Il est important d'en tenir compte lors de l'élaboration de fibres de carbone issues d'un précurseur rayonne.

IV.2. Application de l'action de l'additif RTV. Elaboration sous tension mécanique de fibres ex-cellulose.

IV.2.1. Mise en évidence de l'importance de la présence de RTV lors de l'élaboration sous tension mécanique de fibres ex-cellulose.

La présence du RTV au cours de la carbonisation du fil de rayonne cell1 permet une réduction significative de la fragmentation des fibres. Le taux de fibres rompues, dans le fil carbonisé à 1200°C, passe de 68% à 25% selon que le fil est pyrolysé en l'absence ou en présence de l'additif (voir tableau II.15). Les deux actions d'un adjuvant organosilicié au cours de l'élaboration de fibres ex-cellulose, c'est à dire la prévention des soudures entre les fibres et le renfort structurel des fibres, peuvent être évoquées pour expliquer ce phénomène.

L'effet de l'additif peut, à ce niveau de l'étude, être illustré en traitant les fils dans des conditions telles que la rupture des fibres est favorisée. Un moyen envisageable est de

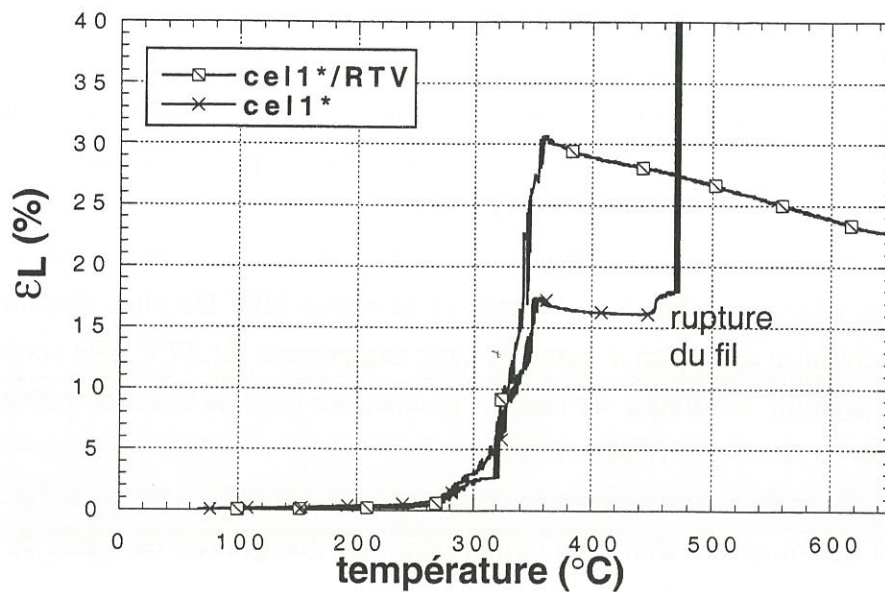


Figure IV.1 : déformation des fils cell1* et cell1*/RTV en fonction de la température, sous une tension mécanique de 0,45 N ($v=5^\circ\text{C}/\text{min}$).

soumettre les fibres à une tension mécanique pendant toute la carbonisation. Une telle sollicitation est, selon Bacon, incompatible avec la ruine de tenue mécanique des fibres observée dans la zone thermique de dégradation maximale de la cellulose [Bacon,74]. Cependant, des travaux récents ont montré qu'il était possible d'appliquer une tension aux fibres au cours de leur pyrolyse grâce à l'utilisation d'un additif organosilicé [Kazakov,95].

Une étude comparative de la carbonisation sous tension mécanique de fils de rayonne cell, en l'absence ou en présence de RTV, devrait ainsi de nouveau mettre en évidence l'effet de l'additif.

IV.2.1.1. Démarche expérimentale.

La démarche expérimentale consiste à carboniser des fils de rayonne cell, imprégnés ou non de RTV, sous une tension mécanique croissante jusqu'à ce qu'une différence de résistance du fil soit mise en évidence. Le dispositif expérimental est décrit en annexe (paragraphe 3.3). Le fil de rayonne cell utilisé, noté cell*, est constitué de 2000 fibres non torsadées. Le fil est préalablement soumis au prétraitement thermique sous air à 170°C, pendant 1,5 heure. Il est ensuite pyrolysé sous flux d'azote. La vitesse de montée en température est 5°C/min jusqu'à 650°C. Elle a été volontairement réduite, par rapport aux conditions habituelles, de manière à affiner le suivi du retrait du fil.

IV.2.1.2. Résultats expérimentaux.

L'étude de la carbonisation des fibres et de leurs caractéristiques en fonction de la tension appliquée fait l'objet du paragraphe suivant. Elle n'est pas détaillée dans ce paragraphe. On constate globalement que l'augmentation de la tension appliquée aux fibres engendre une réduction du retrait du fil, voire provoque un allongement de celui-ci. A partir d'une certaine force appliquée, le comportement des fibres traitées avec ou sans additif diffère de manière significative. Les courbes de variations de la déformation du fil ϵ_L en fonction de la température (figure IV.1) illustrent cette différence. La force appliquée au fil est 0,45 N, soit $2,25 \cdot 10^{-4}$ N par fibre. On constate que **le fil traité sans additif rompt dans une zone de température comprise entre 450°C et 600°C, alors que le fil imprégné de RTV résiste à la tension pendant l'ensemble de la carbonisation.** Ce dernier présente à 650°C un allongement d'environ 20%. L'allongement du fil observé vers 300°C est plus important lorsque l'additif est présent sur les fibres. L'indépendance des fibres, améliorée par la présence de l'additif, facilite leur étirage.

La zone de température dans laquelle rompt le fil traité sans RTV ne correspond pas au domaine dans lequel les caractéristiques mécaniques des fibres, mesurées en traction à la

précurseur	F_{appl} (N)	$F_{\text{appl}} / \text{fibre}$ ($10^{-4} \cdot \text{N}$)
cel1/RTV	0	0
cel1/RTV	0,26	1,32
cel1/RTV	0,49	2,45
cel1/RTV	0,53	2,65
cel3/RTV	0	0
cel3/RTV	0,12	1,22
cel3/RTV	0,24	2,45
cel3/RTV	0,29	2,94
cel3/RTV	0,34	3,40
cel3/RTV	0,37	3,67
cel3/RTV	0,39	3,92

Tableau IV.2 : Conditions des différents essais de traitement thermique sous tension mécanique.

température ambiante, sont minimales. De plus, la force appliquée sur chaque fibre, $2,25 \cdot 10^{-4}$ N, est très inférieure à la force à rupture minimale de la fibre, d'environ $70 \cdot 10^{-4}$ N pour $T_p=330^\circ\text{C}$ et $T_p=485^\circ\text{C}$. La rupture du fil ne serait donc pas une conséquence directe de la ruine de la tenue mécanique associée à la dégradation de la cellulose mais serait due, d'une part aux goudrons, présents à la surface des fibres et évoluant vers un résidu carboné liant les fibres, entraînant ainsi une rigidification du fil et d'autre part à l'extension du réseau carboné bidimensionnel, engendrant une perte de "plasticité" de la fibre. On observe en effet que la déformation à rupture diminue régulièrement au cours du traitement de carbonisation, et de manière particulièrement nette à partir d'une température de traitement de 485°C (figure II.14). Lorsque la carbonisation est menée en présence de l'additif, Le fil cell1*/RTV ne rompt pas. La prévention du collage des fibres entre elles limite les ruptures des fibres engendrées par la tension mécanique et la rigidification du fil, qui sont consécutives de la formation du réseau de carbone.

La carbonisation sous tension mécanique des fils de rayonne cell1, rendue possible par la présence du RTV, peut être exploitée dans le but d'élaborer des fibres ex-cellulose présentant des caractéristiques mécaniques améliorées.

IV.2.2. Elaboration sous tension mécanique variable. Effets de la tension appliquée sur les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone.

IV.2.2.1. Conditions expérimentales.

L'étude est menée sur deux précurseurs cellulosiques imprégnés de l'additif RTV, le fil de rayonne "haute ténacité" **cell1** et le fil de cellulose fortement cristalline et orientée **cel3**. Le dispositif de traitement thermique sous tension mécanique variable, incluant la mesure in-situ des déformations du fil, est présenté en annexe, au paragraphe 3.3. Les fils de cellulose sont carbonisés selon le protocole thermique habituel comportant le prétraitement sous air à 170°C , la carbonisation sous azote jusqu'à 650°C , et le traitement ultérieur sous azote à 1200°C .

La tension mécanique est appliquée sur le fil pendant **l'ensemble du traitement**. Elle varie 0 N et 0,53 N dans le cas du fil cell1/RTV, et entre 0 N et 0,39 N, dans le cas du fil cel3/RTV. Les conditions des différents essais sont récapitulées au tableau IV.2. Les fils cell1 et cel3 sont en effet constitués respectivement de 2000 et 1000 fibres. Les valeurs maximales de la force appliquée aux fils ne correspondent pas à une limite de la résistance des fils mais sont liées au montage expérimental. Au delà d'une certaine masse suspendue, le fil rompt à proximité du système de fixation qui le relie au fil de tungstène, basé sur un collage par un mélange de poudre de carbone et de résine phénolique. Il est

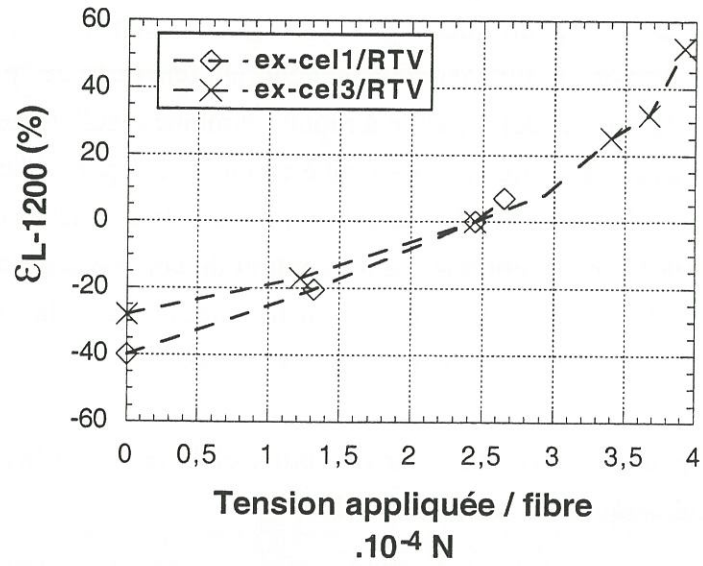


Figure IV.2 : Variations de ϵ_{L-1200} en fonction de la tension appliquée.

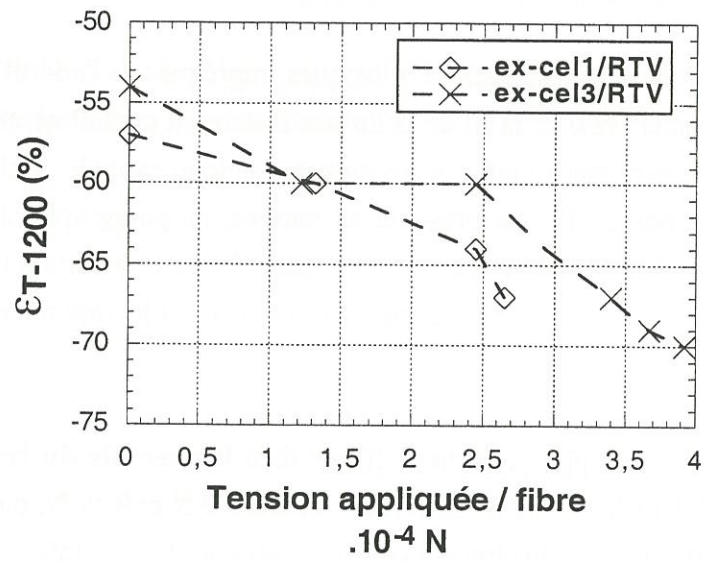


Figure IV.3 : Variations de ϵ_{T-1200} en fonction de la tension appliquée.

vraisemblablement soumis à des conditions de traitement particulières à ce niveau du montage expérimental.

Les variations globales de la longueur des fils (déformation longitudinale ϵ_{L-1200}) et du diamètre des fibres (déformation transversale ϵ_{T-1200}) sont déterminées de la manière suivante :

$$- \epsilon_{L-1200} = (L - L_0) / L_0 \quad \text{où}$$

L : longueur du fil après le traitement à 1200°C

L_0 : longueur du fil de cellulose

$$- \epsilon_{T-1200} = (\phi - \phi_0) / \phi_0 \quad \text{où}$$

ϕ : diamètre moyen des fibres après le traitement à 1200°C

ϕ_0 : diamètre moyen des fibres de cellulose

Le diamètre des fibres est mesuré par diffraction laser.

La caractérisation mécanique des fibres de carbone se fait selon le protocole détaillé au chapitre II (paragraphe II.1.2.1).

IV.2.2.2. Etude des variations dimensionnelles des fibres et des fils.

IV.2.2.2.1. Evolution des déformations ϵ_{L-1200} et ϵ_{T-1200} en fonction de la tension appliquée.

Elle est représentée aux figures IV.2 et IV.3.

Lorsqu'aucune tension n'est appliquée au cours du traitement, les réductions longitudinale et transversale du précurseur cel3/RTV sont plus faibles que celles du précurseur cel1/RTV. Ceci est en adéquation avec les résultats en ATG des précurseurs qui indiquent que les fibres cel3 présentent un taux massique résiduel de carbonisation supérieur à celui des fibres cel1 (respectivement 22% et 19% à 650°C).

Lorsque la tension appliquée aux fils augmente, on observe une diminution progressive de ϵ_{L-1200} jusqu'à l'annulation totale du retrait, qui se produit pour une tension appliquée équivalente pour les deux précurseurs ($2,5 \cdot 10^{-4}$ N/fibre). Au delà de cette tension, il est possible de provoquer un **allongement du fil, qui dépasse 50% dans le cas de la fibre cel3/RTV. En parallèle, il se produit une réduction du diamètre des fibres carbonisées.** Les pertes de volume, déduites des valeurs de ϵ_{L-1200} et ϵ_{T-1200} ne varient pas de manière significative avec la tension appliquée. Elles sont comprises entre 87% et 89% pour le fil cel1/RTV et 84% et 87% pour le fil cel3/RTV. Il apparaît ainsi que l'augmentation de la longueur du fil de carbone, due à l'augmentation de la charge appliquée, compense globalement la réduction du diamètre des fibres.

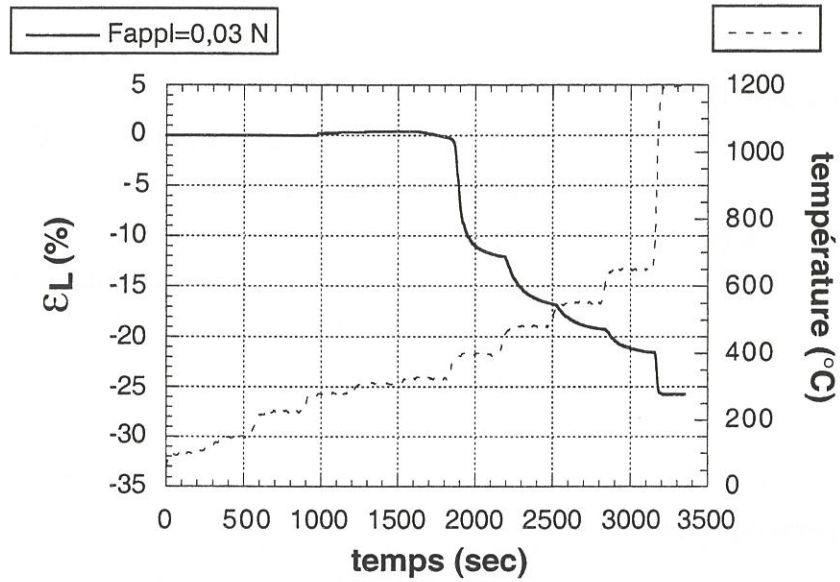


Figure IV.4 : Variations de la longueur du fil et de la température au cours du traitement thermique ($F_{appl}=0,03$ N, i.e. retrait considéré comme libre).

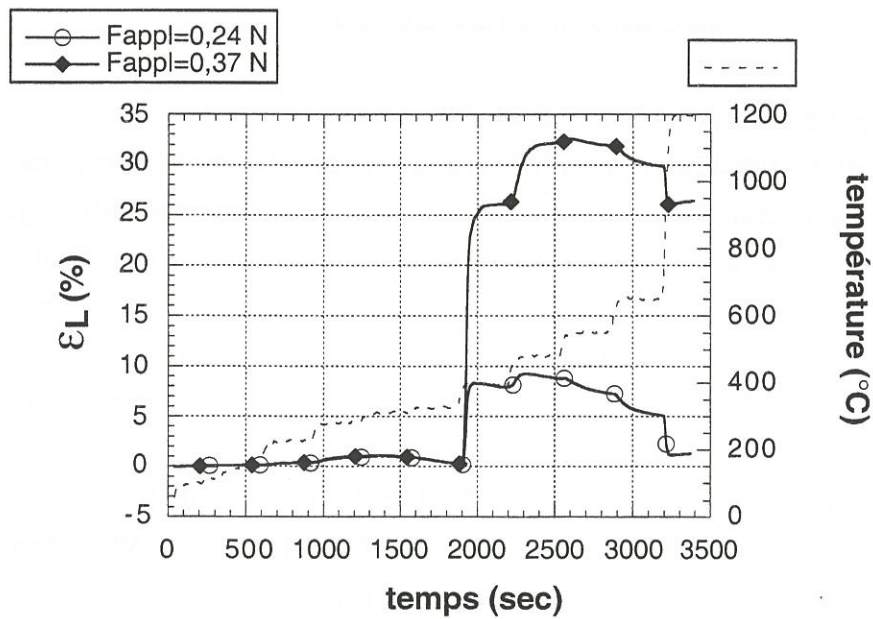


Figure IV.5 : Variations de la longueur du fil et de la température au cours du traitement thermique ($F_{appl}=0,24$ N et 0,37N).

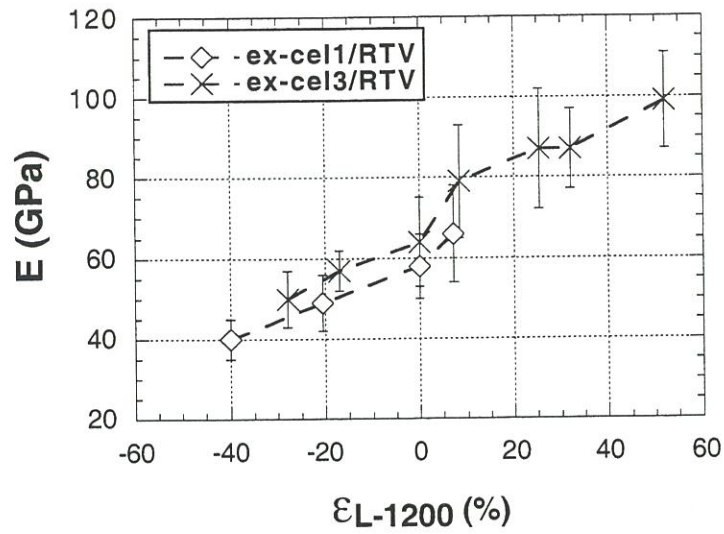


Figure IV.6 : Variations du module d'Young en fonction de la déformation finale du fil.

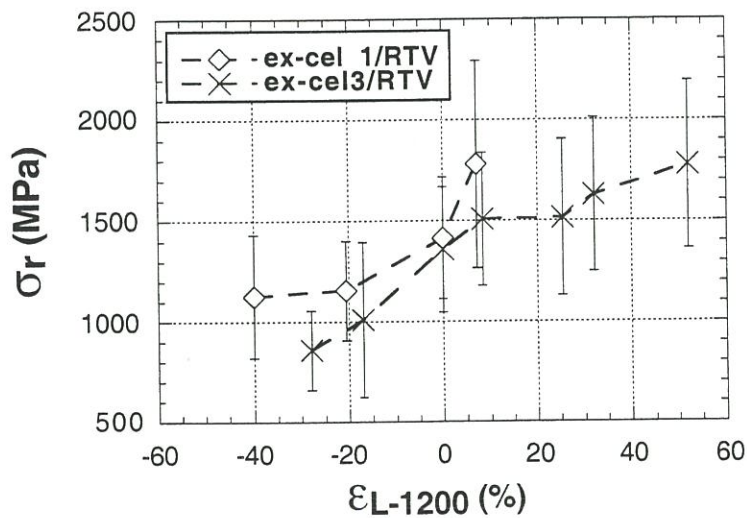


Figure IV.7 : Variations de la contrainte à rupture en fonction de la déformation finale du fil.

IV.2.2.2.. Evolution de la déformation longitudinale du fil en fonction de la température.

L'étude est menée uniquement sur le précurseur cel3/RTV.

Lorsqu'une faible tension est appliquée au fil (voir figure IV.4), celui-ci se rétracte à partir du palier thermique à 400°C. Les irrégularités de l'évolution de la température se répercutent sur l'évolution de la longueur du fil. Les pertes volumiques du fil, qui s'expriment dans ce cas par le retrait, sont généralement associées aux pertes de masse de l'échantillon consécutives à un important dégagement de composés volatils. On note qu'il se produit, au cours de la montée en température de 655°C à 1200°C, un retrait d'environ 4%. Le retrait final du fil est 26%.

L'influence de la tension mécanique sur l'évolution de la longueur du fil apparaît sur les courbes de la figure IV.5. Lorsque la charge appliquée au fil est suffisante, un brusque allongement du fil, proportionnel à la charge, se produit lors de la montée à 400°C. Le retrait, observé sur le fil traité sans tension mécanique, est par la suite limité, voire compensé par la tension appliquée. Il se produit dans tous les cas un retrait d'environ 4% lors du chauffage à 1200°C.

IV.2.2.3. Caractéristiques mécaniques des fibres de carbone élaborées sous tension mécanique.

Les caractéristiques mécaniques des différentes fibres ex-cel1/RTV et ex-cel3/RTV présentées au tableau IV.2 sont déterminées en traction. Les courbes de la figure IV.2 montrent que l'on peut corréliser la tension appliquée à chaque fibre au paramètre ϵ_{L-1200} . Il paraît alors judicieux d'exprimer les variations du module d'Young moyen et de la contrainte à rupture moyenne des fibres ex-cel1/RTV et ex-cel3/RTV en fonction de ce paramètre (voir figures IV.6 et IV.7).

L'augmentation de la tension appliquée au fil lors de la carbonisation est associée, dans le cas des deux précurseurs, à une nette augmentation du module d'Young et de la contrainte à rupture des fibres de carbone. Le tableau IV.3 donne les caractéristiques des fibres ex-cel1/RTV et ex-cel3/RTV présentant l'allongement final maximal, en comparaison de données issues de travaux russes portant sur l'élaboration, sous tension mécanique, de fibres à précurseur rayonne en présence d'un additif organosilicié non défini [Kazakov,95a].

	ϵ_{L-120} (%)	E (ET) (GPa)	σ_r (ET) (MPa)
ex-cel1/RTV	7	66 (12)	1780 (515)
ex-cel3/RTV	52	99 (12)	1777 (415)
[Kazakov,95a]	25	≈ 70	≈ 1700

ET : écart-type.

Tableau IV.3 : Caractéristiques mécaniques maximales des fibres ex-cellulose élaborées sous tension mécanique.

Les résultats sont en accord. Le précurseur cel3 traité en présence de RTV, et sous une tension telle qu'un allongement de 50% du fil se produit, aboutit à l'obtention de fibres de carbone qui présentent **un module d'Young de 100 GPa et une contrainte à rupture de 1800MPa**.

L'augmentation de la contrainte à rupture peut être reliée à la diminution du diamètre des fibres, comme cela a déjà été rapporté pour des fibres ex-PAN [Tagawa,97]. La longueur initiale des fibres testées en traction est fixée à 10 mm. Une réduction du diamètre des fibres entraîne une réduction du volume de l'échantillon testé qui se traduit par une diminution du nombre de défauts pouvant engendrer la rupture de la fibre.

L'augmentation du module d'Young peut être reliée à une amélioration de l'alignement des plans de graphène le long de l'axe de la fibre. Des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) ont mis en évidence les différences de texture existant entre des fibres ex-cellulose dont le module est d'environ 40 GPa (VYB d'Union-Carbide) et des fibres ex-cellulose ayant subi un fluage à haute température sous tension mécanique et présentant des modules supérieurs à 300 GPa (ancienne T50 d'Union-Carbide) [Bacon,71]. Les fibres VYB sont caractérisées par une texture très désorganisée alors que les plans de graphène constituant les fibres T50 s'orientent préférentiellement selon l'axe de la fibre . **L'alignement partiel des plans de graphène** est une conséquence directe de l'application de la tension. On peut supposer, à partir du suivi des variations de longueur du fil au cours du traitement thermique (figure IV.5), que l'orientation des entités moléculaires selon l'axe de la fibre se fait préférentiellement **entre 400°C et 650°C, dans la zone de constitution du réseau de carbone**. On observe en effet, lors de la montée à 400°C, un brusque allongement du fil qui pourrait résulter d'un glissement des chaînes les unes par rapport aux autres, améliorant ainsi leur alignement, puis entre 400°C et 650°C, une compensation du retrait inhérent à la perte de masse du matériau qui pourrait de même traduire un alignement des domaines moléculaires constituant l'intermédiaire polymérique entre la cellulose et le carbone. A contrario, le chauffage de 650°C à 1200°C est associé à un

retrait de 4%, quelque soit la tension appliquée. La texture de la fibre ne serait pas modifiée au cours de cette étape, pour une tension appliquée à la fibre inférieure à 4.10^{-4} N.

Il a été ainsi montré qu'il était possible de pyrolyser, sous tension mécanique et en présence d'un additif organosilicié judicieusement choisi, des fibres de cellulose et, par ce procédé, d'améliorer notablement les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone dérivées.

CHAPITRE V

**Influence de divers paramètres d'élaboration sur
les caractéristiques des fibres ex-cellulose.**

Les travaux développés dans cette partie sont complémentaires de l'étude portant spécifiquement sur l'utilisation d'un additif organosilicié lors de l'élaboration des fibres ex-cellulose. Ils s'inscrivent dans le cadre du procédé industriel mentionné au paragraphe 2 de l'annexe et en soulignent les particularités.

Trois thèmes sont abordés.

- Une première étude porte sur l'influence du **type de précurseur** sur les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone. Dans les procédés qui exploitent l'effet des additifs organosiliciés, il est affirmé qu'il est préférable d'utiliser un précurseur de type **rayonne "haute ténacité"** [Konkin,85] [Kazakov,95c]. Cette assertion a été vérifiée par les travaux précédents portant sur le précurseur **cel1**, ainsi qu'à l'échelle industrielle. Une étude de différents précurseurs [Olry,79] a cependant montré que les fibres de rayonne "haute ténacité" ne sont pas les meilleurs précurseurs des tissus de carbone lorsque ceux-ci sont élaborés par les procédés conventionnels, caractérisés par une vitesse lente de montée en température jusqu'à 400°C [Ford,63]. Ce sont, dans ce cas, des fibres de rayonne dont les chaînes cellulosiques sont moins bien orientées par rapport à l'axe de la fibre qui aboutissent aux tissus de carbone de meilleure qualité, en particulier celles qui présentent une **section lobée** [Olry,79]. Une représentante de ce type de fibres est la rayonne **cel2**. Il est intéressant de l'étudier en tant que précurseur de fibres élaborées selon le procédé mettant en jeu un additif organosilicié. De **nouvelles fibres de cellulose** sont apparues depuis quelques années [Gilbert,95a]. Elles présentent des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des fibres de rayonne, liées à leur fort taux de cristallinité et à une grande orientation des chaînes selon l'axe de la fibre. Elles n'ont pas encore été exploitées en tant que précurseurs des fibres de carbone. La fibre **cel3**, régénérée à partir d'une solution mésophasique, fait partie de ce nouveau type de fibres. Sa capacité à former des fibres de carbone satisfaisantes du point de vue des caractéristiques mécaniques est testée dans cette étude.

- Un **prétraitement thermique sous air** des fibres de cellulose est systématiquement effectué avant la pyrolyse sous gaz neutre. Il consiste en un palier de 1,5 heure à une température comprise entre 150°C et 170°C. Son influence sur les caractéristiques mécaniques des fibres et fils de carbone est étudiée.

- Les effets d'amélioration du rendement de carbonisation dus à l'intervention d'ignifugeants de la cellulose sont bien connus. Ils sont décrits dans le paragraphe 2.1.4.4 de la revue bibliographique. L'effet de ce type d'additifs sur les caractéristiques mécaniques des fibres et fils de carbone n'a cependant jamais été clairement identifié. L'étude est menée sur le fil **cel1**, l'ignifugeant, sélectionné d'après les résultats d'une

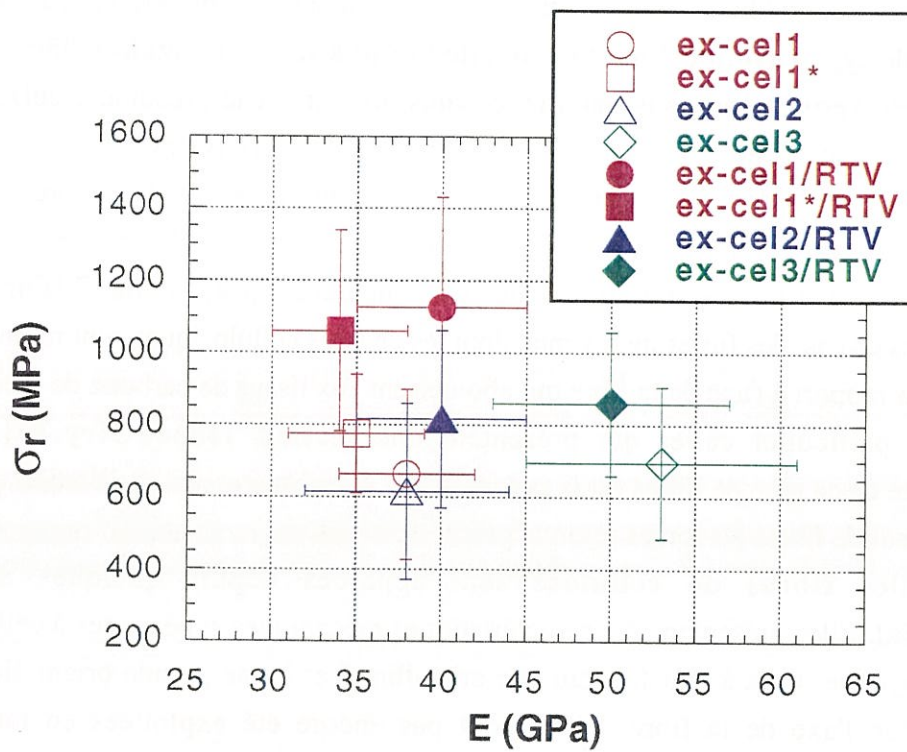


Figure V.1 : Caractéristiques mécaniques des fibres de carbone issues de différents précurseurs.

étude complémentaire à ce travail [Benaddi,97], est le chlorure d'ammonium NH_4Cl . Son effet sur le rendement de carbonisation est vérifié, celui sur les caractéristiques mécaniques des fibres et fils de carbone est précisé.

V.1. Influence du précurseur cellulosique.

V.1.1. Démarche expérimentale.

Des fils de carbone, issus des 3 précurseurs cel1, cel2 et cel3, sont élaborés, en présence ou en l'absence de l'additif RTV, selon le procédé décrit en annexe (paragraphe 2.2). Les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils sont ensuite déterminées et comparées. Les fils de chaque précurseur présentent une constitution différente, en termes de nombre de fils et de degré de torsion des fibres dans le fil. Deux fils du précurseur cel1, dont les fibres présentent un degré de torsion différent, sont étudiés afin de mettre en évidence une éventuelle influence de ce paramètre du fil sur la qualité mécanique du carbone final. La détermination des caractéristiques des précurseurs étudiés, cel1, cel1*, cel2, cel3 a fait l'objet de l'étude du paragraphe I.2 du chapitre I. Les caractéristiques mécaniques des fibres et les paramètres de constitution du fil sont rappelés au tableau V.1.

V.1.2. Caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone issus des différents précurseurs.

Les caractéristiques mécaniques déduites des essais de traction sur fibres (module d'Young E , contrainte à rupture σ_r , module de Weibull m) et sur fils (force F_{\max} et contrainte σ_{\max} maximales supportées par le fil, résistance du fil exprimée en cN/tex R_{\max} , taux de fibres rompues au cours de l'élaboration γ) sont consignées au tableau V.2. Les caractéristiques des fibres sont de plus représentées sur le diagramme (E, σ_r) de la figure V.1. On peut tirer un certain nombre d'enseignements de la confrontation des résultats :

- Les fils de carbone élaborés selon le traitement spécifique à cette étude et **sans additif organosilicié** sont, quel que soit le précurseur, de mauvaise qualité. La tenue mécanique du fil est médiocre, conséquence de la présence de collages entre les fibres, qui ont été attribués à la présence de goudrons carbonisés à la surface des fibres. On constate en effet que, dans tous les cas, la contrainte maximale supportée par le fil, σ_{\max} , est très inférieure à la contrainte à rupture moyenne des fibres, σ_r . Ainsi, **l'utilisation d'un additif organosilicié s'avère indispensable dans le cadre d'un procédé rapide d'élaboration de fibres ex-cellulose.**

	FIBRE			FIL			
	E (GPa) (ET)	σ_r (MPa) (ET)	m	F _{max} (N) (ET)	R _{max} (cN/tex) (ET)	γ (%) (ET)	σ_{max} (MPa) (ET)
ex-cel1	38 (4)	663 (235)	2,8	2,3 (0,6)	2,7 (0,8)	68,2 (10,0)	126 (4)
ex-cel1*	35 (4)	776 (164)	4,9	3,4	3,9	47,8	115
ex-cel2	38 (6)	615 (2,5)	2,5	2,8	4,6	44,7	140
ex-cel3	53 (8)	695 (211)	3,1	0,5	1,1	69,6	59
ex-cel1/RTV	40 (5)	1126 (305)	5,1	42,4 (2,5)	50,1 (2,9)	25,5 (0,3)	1093 (72)
ex-cel1*/RTV	34 (4)	1061 (279)	4,0	40,4 (3,2)	46,1 (3,6)	22,6 (0,6)	1012 (36)
ex-cel2/RTV	40 (5)	817 (246)	5,7	14,3	26,0	37,1	719
ex-cel3/rtv	50 (7)	859 (199)	4,5	5,6 (0,5)	13,5 (0,3)	42,7 (1,2)	511 (235)

ET : écart-type

Tableau V.2 : Caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone issus de différents précurseurs celluloseux.

	E (ET) GPa	σ_r (ET) MPa	nombre de fibre /fil	torsion tours/mètre
cel1	23 (4)	674 (76)	2000	100
cel1*			2000	0
cel2	21 (5)	389 (62)	720	60
cel3	46 (10)	1415 (290)	1000	70

ET : écart-type

Tableau V.1 : caractéristiques des différents précurseurs.

Les valeurs de R_{\max} et σ_{\max} indiquent que c'est au sein du fil ex-cel3 que les collages interfibreux sont les plus importants. Le précurseur cel3 est plus cristallin que les rayonnées cel1 et cel2. Or, il est généralement admis que la rupture des liens glucosidiques entre les motifs glucopyranose et la formation du lévoglucosane, constituant majoritaire des goudrons, se fait principalement dans les zones cristallines [Basch,73] [Kandola,96]. Ainsi, plus la cellulose est cristalline, plus la perte de matière inhérente à sa transformation en carbone se fait sous la forme de composés peu volatils qui engendrent la formation de carbone secondaire à l'origine du soudage interfibreux.

On note, en comparant les valeurs de γ des fils ex-cel1 et ex-cel1*, que l'existence d'une torsion des fibres au sein du fil accentue le phénomène de fragmentation des fibres qui se produit lors du traitement thermique.

- **Les effets de l'additif RTV** sur les caractéristiques mécaniques des fibres et fils de carbone **sont semblables** pour les différents précurseurs étudiés. Sa présence lors de l'élaboration se traduit par une augmentation de la tenue mécanique des fils de carbone et une amélioration des caractéristiques à rupture des fibres de carbone. **L'action du RTV est la plus bénéfique dans le cas des précurseurs cel1 et cel1***. La contrainte à rupture moyenne des fibres ex-cel1/RTV et ex-cel1*/RTV dépasse 1000 MPa, le taux de fibres rompues au cours de l'élaboration est compris entre 20% et 25% et le collage des fibres entre elles est inexistant ($\sigma_r \approx \sigma_{\max}$). La moindre efficacité de l'additif dans le cas des précurseurs cel2 et cel3 pourrait être due à une optimisation insuffisante du taux de RTV déposé initialement sur le fil. Les conditions de dépôt de l'additif doivent en effet être établies en tenant compte de l'architecture du fil de cellulose, l'additif devant être réparti uniformément à la surface des fibres. De plus, l'influence du sodium sur l'évolution thermique d'une résine siloxane, le constituant du RTV qui intervient dans l'amélioration des caractéristiques à rupture des fibres, a été mise en évidence au paragraphe III.3.1 du chapitre III. Or, les trois précurseurs contiennent des quantités variables de sodium (voir tableau I.4). Les modifications chimiques de l'additif se produisant au cours du traitement thermique, en particulier les réactions de redistribution de ses motifs siloxane, pourraient ainsi varier selon le type de précurseur utilisé.

- Le précurseur **cel3**, traité en présence de RTV, aboutit à des fils de carbone de tenue mécanique satisfaisante, bien que les conditions de dépôt de l'additif ne soient pas optimisées. On valide par ce résultat le concept d'**utilisation des nouvelles fibres de cellulose à hautes performances mécaniques comme précurseurs des fibres de carbone**. Le module moyen des fibres de cel3 traitées à 1200°C (environ 50 GPa) est peu différent de celui des fibres ex-rayonnée (environ 40 GPa) alors que le précurseur cellulosique cel3 présente un module deux fois supérieur à celui des fibres de viscose. Il n'y a donc **pas de lien direct entre la rigidité des fibres ex-**

cellulose et la rigidité de leurs précurseurs, qui est liée au degré de cristallinité et d'orientation des chaînes cellulosiques. En effet Ruland a montré que la structure cristalline et l'orientation des chaînes de la fibre sont entièrement détruites lors de la pyrolyse de la cellulose [Ruland,67]. Les modifications chimiques drastiques que subit la fibre ont pour conséquence la texture très désorganisée des fibres carbonisées, quel que soit le précurseur utilisé.

L'avantage de l'utilisation de la fibre cel3 réside dans l'obtention de **fibres de carbone à section circulaire**. La forme de la section est en effet conservée au cours de la transformation de la cellulose en carbone.

V.2. Influence du prétraitement sous air.

Un traitement sous air, préalable à la carbonisation sous azote, est effectué au cours de l'élaboration des tissus de carbone issus des précurseurs de rayonne "haute ténacité" [Kazakov,95c]. Son rôle n'est pas précisé. Sa durée est fixée, dans le cadre de l'étude, à 1,5 heure et sa température est comprise entre 150°C et 170°C. Son influence est ici mise en évidence lorsqu'il est mené à 170°C.

V.2.1. Effet du prétraitement sur les caractéristiques mécaniques des fibres et des fils de carbone.

Les caractéristiques des fibres et fils de carbone issus du précurseur cel1/RTV n'ayant pas subi le prétraitement sont comparées à celles des fibres et des fils de carbone élaborés selon le protocole thermique complet (tableau V.3).

	FIBRE			FIL	
	E (GPa) (ET)	σ_r (MPa) (ET)	ϕ (μm)	F_{max} (N) (ET)	γ (%) (ET)
avec trait.170°C	40 (5)	1126 (305)	5,8 (0,3)	42,4 (2,5)	25,5 (0,3)
sans trait.170°C	40 (8)	1256 (291)	5,9 (0,3)	36,0 (3,4)	31,1 (8,4)

Tableau V.3 : influence du prétraitement thermique sur les caractéristiques des fibres et des fils ex-cel1/RTV.

Il apparaît que le prétraitement de la rayonne "haute ténacité" n'améliore pas les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone mais permet une **limitation de la fragmentation des fibres** se produisant au cours de la carbonisation de la cellulose, entraînant une amélioration de la tenue mécanique du fil de carbone. Le diamètre moyen des fibres n'est pas affecté par le prétraitement thermique. Ce dernier ne modifie donc pas

de manière significative le rendement de carbonisation de la rayonne, contrairement à ce qui a été observé lorsque le précurseur est traité à 230°C [Pastor,99].

La réduction de la rupture des fibres pourrait être associée à une modification des phénomènes de retrait se produisant lors de l'évolution thermique de la fibre.

V.2.2. Mise en évidence de phénomènes de relaxation.

V.2.2.1. Conditions expérimentales.

L'étude est menée à l'aide du dispositif expérimental détaillé en annexe (paragraphe 3.4). Le précurseur cellulosique est maintenu en position initiale par l'intermédiaire d'un fil de tungstène et chauffé à 250°C sous azote. Une tension de 0,05 N est exercée initialement sur le fil. Les forces développées au sein du fil à déformation longitudinale nulle sont enregistrées. L'expérience est menée sur un fil de cell1 non traité et sur un fil de cell1 ayant subi le prétraitement à 170°C.

V.2.2.2. Evolution des contraintes internes au cours de la pyrolyse.

On peut déduire des forces développées au sein du fil par les phénomènes de retrait, inhérents à la dégradation de la cellulose, les **contraintes internes** de la fibre. Leur évolution au cours du traitement de pyrolyse est représentée à la figure V.2. Des contraintes internes se développent dans la fibre cell1 n'ayant pas subi le prétraitement sous air. Elles atteignent 0,6 MPa puis diminuent au cours du palier à 250°C. A contrario, aucune contrainte interne ne se développe quand le fil a préalablement subi le traitement à 170°C. Le rôle du prétraitement à 170°C semble être de permettre une **relaxation des chaînes cellulosiques** dans la fibre, qui limite le développement de contraintes internes au début de la pyrolyse de la cellulose. La fragmentation des fibres, se produisant au cours du traitement ultérieur de transformation de la cellulose en carbone, est réduite par l'atténuation de ces contraintes internes.

Les forces de retrait se développant en début de pyrolyse sont moins importantes dans le cas du précurseur cel3 (figure V.3). La fibre cel3 est plus cristalline que la rayonne cell1. Or, les contraintes internes sont vraisemblablement liées à la **configuration des chaînes cellulosiques dans les parties amorphes de la fibre**. En effet, la partie amorphe des polymères est caractérisée par une disposition des chaînes plus ou moins aléatoire et par un état métastable qui peut évoluer sous l'effet de la température [Rosen,93].

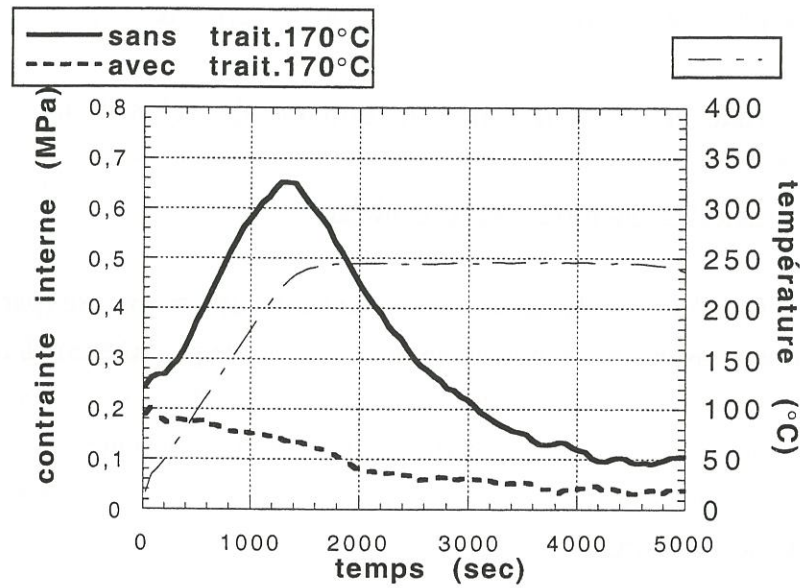


Figure V.2 : Contraintes internes développées dans les fibres cell1 lors de la pyrolyse sous azote à 250°C.

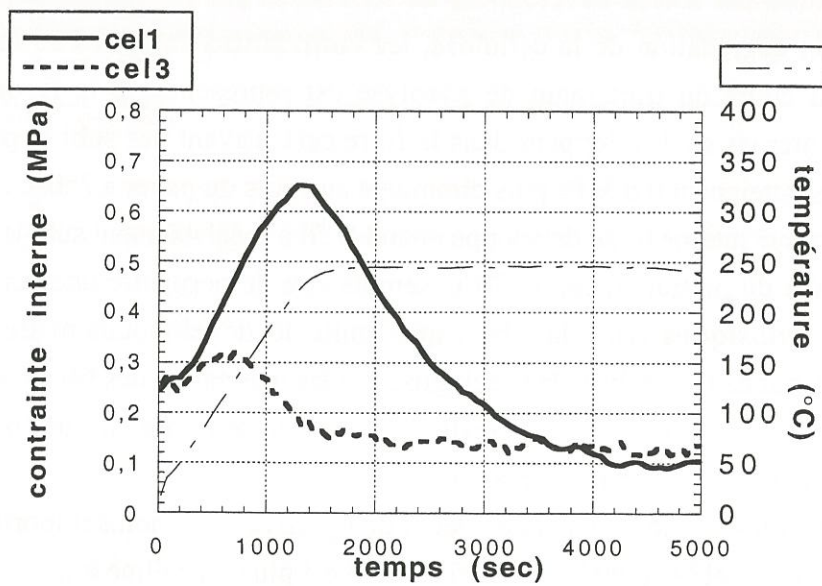


Figure V.3 : Contraintes internes développées dans les fibres cell1 et cel3 lors de la pyrolyse sous azote à 250°C.

V.3. Influence d'un additif minéral, NH₄Cl.

V.3.1. Conditions de mise en oeuvre de l'additif.

Le dépôt de l'additif minéral sur la cellulose cell se fait par passage du fil dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium.

- Le fil désensimé est plongé pendant une heure dans une solution aqueuse à 10% massique de NH₄Cl.
- Le fil est retiré de la solution de NH₄Cl et plongé dans un bain d'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'additif présent à la surface des fibres.
- Le fil est placé dans une étuve réglée entre 100°C et 120°C afin d'évacuer l'eau résiduelle.

Le taux massique de NH₄Cl déposé sur le fil est d'environ 3%.

Il se produit un gonflement de la cellulose lors de son passage en solution aqueuse qui peut engendrer une modification des caractéristiques du précurseur [Klemm,98b]. Les caractéristiques mécaniques et le diamètre des fibres cell ont été déterminées avant et après leur passage dans l'eau distillée puis séchage (tableau V.4).

	FIBRE		
	E (GPa) (ET)	σ_r (MPa) (ET)	ϕ (μm)
avant rinçage	23 (4)	674 (76)	12,7 (0,6)
après rinçage	19 (3)	554 (106)	13,4 (0,7)

Tableau V.4 : Effet du rinçage à l'eau distillée sur les caractéristiques mécaniques du précurseur cell.

On constate un petit gonflement latéral résiduel, d'environ 5%, qui est associé à une petite diminution du module et de la contrainte à rupture. L'augmentation du diamètre des fibres est suffisante pour expliquer les variations des caractéristiques mécaniques. Il ne semble donc pas que le passage du précurseur dans l'eau modifie ses caractéristiques structurales.

V.3.2. Effet de l'additif sur la pyrolyse de la cellulose.

L'effet de NH₄Cl sur la pyrolyse de la rayonne cell peut être mis en évidence par ATG (figure V.4). **La présence de l'ignifugeant provoque un décalage vers les basses températures de la zone de dégradation principale de la cellulose et une augmentation du rendement massique de carbonisation.** Ce résultat est

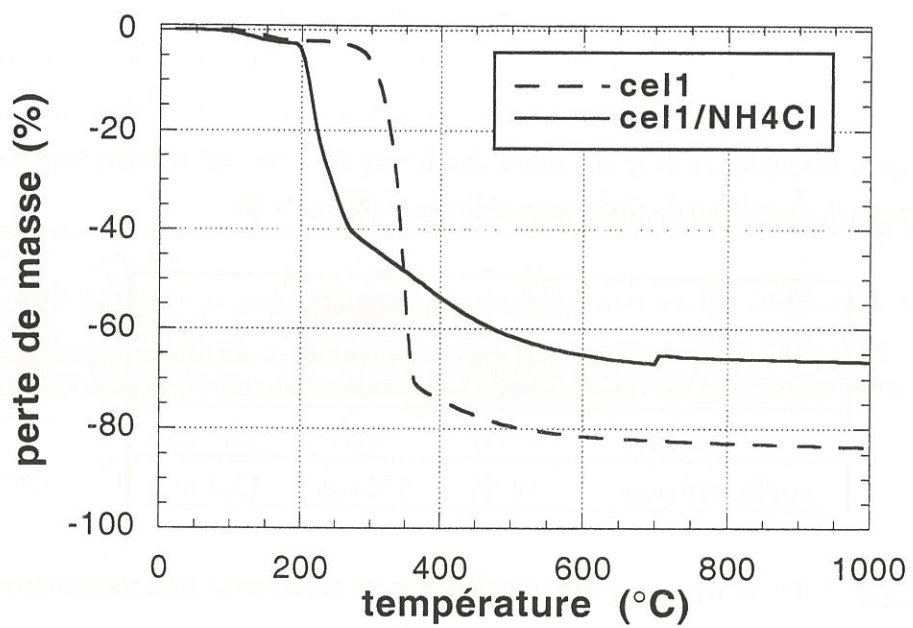


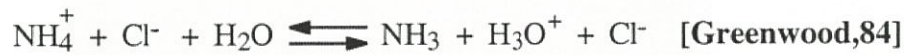
Figure V.4 : courbes ATG des précurseurs cel1 et cel1/NH₄Cl
(v=10°C/min, sous azote).

confirmé par des travaux similaires portant sur des fibres de rayonne [Konkin,85] [Venkateswaran,90]. La réduction des pertes de masse s'accompagne d'une réduction des pertes volumiques. Le retrait du fil carbonisé est plus faible et le diamètre moyen des fibres est plus grand lorsque le traitement thermique s'effectue en présence de NH₄Cl (tableau V.5).

	perte de masse à 1000°C (%)	retrait du fil à 1200°C (%)	diamètre des fibres à 1200°C (µm)
cel1	-84	-40	6,1 (0,3)
cel1/NH₄Cl	-67	-37,5	7,2 (0,6)

Tableau V.5 : Effet de NH₄Cl sur les pertes de masse et de volume des fibres issues du précurseur cel1.

L'ignifugeant modifie l'évolution thermique de la cellulose par un effet de **catalyse acide des réactions de déshydratation** des fonctions hydroxyles des motifs glucopyranose. Le chlorure d'ammonium subit au préalable une hydratation, en présence de l'eau associée à la cellulose, puis se décompose en formant de l'ammoniac et des ions hydronium.



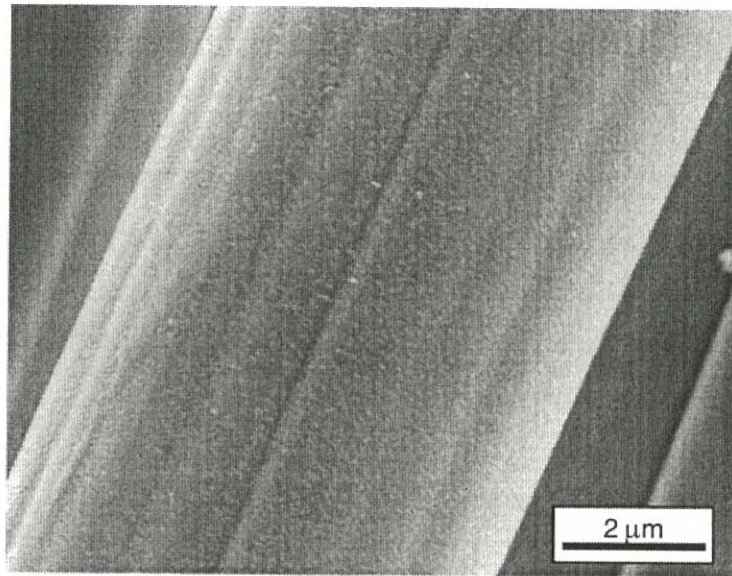
Les ions hydronium formés réagissent sur les fonctions hydroxyles de la cellulose pour engendrer des réactions de déshydratation et de formation de liaisons éthyléniques qui engagent de manière prépondérante la chaîne cellulosique sur la voie de formation du résidu carboné (voir figure 17 de la revue bibliographique).

V.3.3. Effet de l'additif sur les caractéristiques des fibres et des fils de carbone.

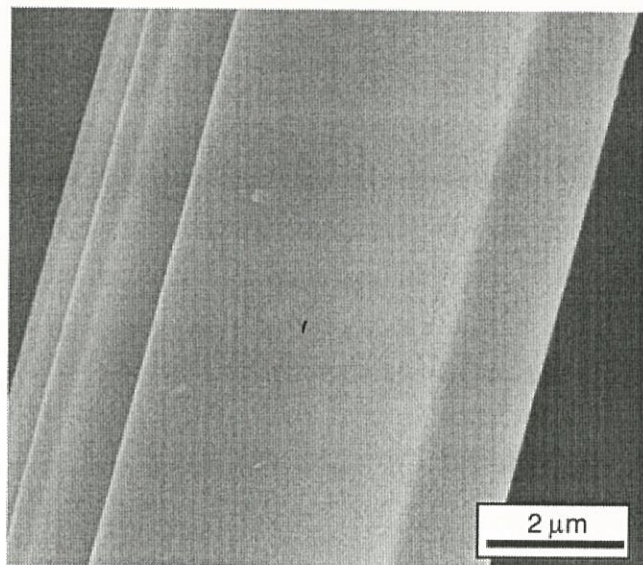
Les caractéristiques des fibres et fils de carbone élaborés en présence de NH₄Cl sont comparées à celles des fibres traitées sans additif (tableaux V.6 et V.7).

	d _{He}	S _{spé} (m ² /g)
ex-cel1	1,99	298
ex-cel1/NH₄Cl	1,73	212

Tableau V.6 : Densité et surface spécifique des fibres ex-cel1 ex-cel1/NH₄Cl.



ex-cel1



ex-cel1/NH₄Cl

Figure V.5 : Observations en MEB de la surface des fibres ex-cel1 et ex-cel1/NH₄Cl.

Les deux fibres ne présentent pas le même **état de surface**. Les rugosités décelées en microscopie électronique à balayage sur la surface fibres ex-cell, et attribuées au redépôt des goudrons sur les fibres [Elmset,93] n'apparaissent pas à la surface des fibres ex-cell/NH₄Cl (figure V.5). De plus, la surface spécifique, déduite des isothermes d'adsorption du CO₂ à 0°C, et la densité, mesurée par pycnométrie à hélium, sont plus faibles que celles des fibres ex-cell (tableau V.6). L'important dégagement de matière volatile constituée des produits de dégradation de la cellulose est réduit lorsque la fibre est traitée en présence de l'ignifugeant, ce qui limite le développement de la microporosité ouverte.

	FIBRE		FIL		
	E (GPa) (ET)	σ_r (MPa) (ET)	F _{max} (N) (ET)	γ (%) (ET)	σ_{max} (MPa) (ET)
ex-cell	38 (4)	663 (235)	2,3 (0,6)	68,2 (10,0)	126 (4)
ex-cell/NH₄Cl	41 (7)	680 (211)	0,9 (0,3)	96,3 (1,6)	522 (390)

Tableau V.7 : Caractéristiques mécaniques des fibres et des fils ex-cell et ex-cell/NH₄Cl.

Les caractéristiques mécaniques des fibres de carbone sont similaires. Le module d'Young moyen est d'environ 40 GPa et la contrainte à rupture moyenne est comprise entre 650 MPa et 700 MPa. La microporosité ouverte n'a pas d'influence sur les caractéristiques à rupture des fibres. Il a en effet été vu précédemment, au chapitre II (paragraphe II.2.4.1), que des contraintes à rupture de l'ordre de 600 MPa étaient associées à des défauts de surface de taille au moins égale à 0,5 μ m

La limitation du dégagement des goudrons engendre une réduction importante du collage des fibres. Les valeurs σ_r et σ_{max} du fil ex-cell/NH₄Cl sont en effet proches l'une de l'autre. **Le taux de fibres rompues pendant l'élaboration du fil de carbone en présence de l'additif minéral est très important (96,3%).** Il est supérieur à celui obtenu dans le cas des fibres traitées sans additif (68,2%), et ceci malgré l'absence de collage des fibres. Il en résulte une **très faible tenue mécanique du fil ex-cell/NH₄Cl**. Plusieurs justifications de ce résultat peuvent être avancées. Le gonflement résiduel des fibres de rayonne, dû à leur passage dans l'eau distillée, pourrait engendrer une accentuation de la fragmentation des fibres se produisant au cours de la pyrolyse. L'effet du gonflement est cependant mineur et peut difficilement justifier l'importante différence des valeurs de γ des fils ex-cell et ex-cell/NH₄Cl. Cette différence proviendrait plutôt de l'intervention de l'additif sur les processus de transformation de la cellulose en carbone. La réduction du nombre de fonctions hydroxyles, consécutive à la déshydratation précoce engendrée par la présence de l'additif, pourrait limiter la réticulation intermoléculaire qui se produit dans l'état le plus chimiquement dégradé de la

cellulose, et ainsi favoriser la fragmentation des fibres. De plus, selon Milosavljevic, une accentuation du caractère exothermique de la carbonisation de la cellulose est à associer à une augmentation du rendement massique [Milosavljevic,96]. La fragmentation des fibres pourrait aussi avoir des origines thermiques.

Il est important de préciser que ce constat de l'effet de NH_4Cl n'est valable que dans le cas du traitement de carbonisation spécifique à l'étude. Le phénomène de rupture des fibres est vraisemblablement accentué par la rapidité de la montée en température dans la zone de dégradation de la cellulose. Les procédés d'élaboration conventionnels, dans lesquels la vitesse de chauffe est beaucoup plus lente [Ford,63], sont vraisemblablement mieux adaptés à l'utilisation d'un ignifugeant agissant comme catalyseur de la déshydratation.

V.3.4. Actions cumulées d'un additif minéral et d'un additif organosilicié.

V.3.4.1. Conditions de mise en oeuvre de l'additif.

Le dépôt de l'additif minéral, NH_4Cl , est mené sur un fil de rayonne cell1 préalablement imprégné d'additif RTV dans les conditions habituelles (paragraphe II.2.1.). La concentration de chlorure d'ammonium dans la solution aqueuse est telle que l'on dépose environ 8% en masse de NH_4Cl sur le fil cell1/RTV.

V.3.4.2. Résultats expérimentaux.

Le diamètre et la contrainte à rupture moyens des fibres carbonisées en présence de RTV et de NH_4Cl sont comparés à ceux des fibres carbonisées seules, ou en présence de l'un des deux additifs.

additifs		ϕ (μm)	σ_r (MPa)
/	/	6,1	663
RTV (3%)	/	5,8	1126
/	NH_4Cl (3%)	7,2	680
RTV (3%)	NH_4Cl (8%)	8,9	1110

Tableau V.8 : Effets des additifs RTV et NH_4Cl sur le diamètre et la contrainte à rupture moyens de fibres cell1 carbonisées à 1200°C.

On met en évidence le cumul des effets des deux additifs par l'augmentation conjointe de la contrainte à rupture moyenne, attribuable à la présence du RTV, et du diamètre moyen, reflétant l'amélioration du rendement de carbonisation attribuable à la présence de NH_4Cl , observée lorsque la rayonne cell1 est carbonisée en présence de ces deux additifs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'utilisation conjointe de deux additifs siloxane lors de l'élaboration de fibres de carbone à précurseurs cellulose est remarquable à plusieurs titres.

- D'une part, elle rend possible la **carbonisation de différents précurseurs selon un procédé original caractérisé par une durée courte de l'étape de pyrolyse**. Les fibres étudiées en tant que précurseurs dans cette étude couvrent la gamme des celluloses régénérées : fibres de rayonne, commune ou "haute ténacité", et nouvelle fibre très orientée. Comparativement, seules, parmi ces trois genres de précurseurs, les fibres de rayonne communes aboutissent à un carbone de qualité lorsque le procédé d'élaboration courant, sans additif organosilicié, est utilisé [Olry,79].

- D'autre part, elle **améliore significativement la résistance à rupture des fibres de carbone**. La contrainte à rupture moyenne des fibres issues du précurseur rayonne "haute ténacité" est ainsi doublée lorsque l'additif RTV intervient dans le procédé d'élaboration.

- Enfin, elle permet **l'application d'une tension mécanique pendant l'ensemble de la carbonisation** et l'amélioration de la rigidité des fibres de carbone qui en découle.

La nature des deux additifs siloxane a été précisée. Il s'agit d'une **huile** linéaire à terminaisons hydroxyle et d'une **résine** réticulée composée d'oligomères comportant des motifs Q et M et des groupements hydroxyle.

Il a été ainsi possible, en exploitant les effets de ces additifs organosiliciés, d'élaborer un ensemble de fibres ex-cellulose qui présente une grande étendue de caractéristiques mécaniques, inhabituelles pour ce type de fibres de carbone élaborées à 1200°C (figure 1). A titre d'exemple, des fibres issues du précurseur rayonne "haute ténacité" présentent un module d'Young moyen de 66 GPa et une déformation à rupture moyenne de 2,8%, des fibres issues de la cellulose de nouvelle génération présentent un module moyen avoisinant 100 GPa et une contrainte à rupture moyenne de 1780 MPa.

L'étude conjointe, d'une part, de l'effet de différents additifs se distinguant par leurs caractéristiques physiques et leur structure chimique sur les propriétés mécaniques des fibres et des fils, et d'autre part, de l'interaction chimique se produisant entre la résine et la fibre au cours du traitement thermique a permis d'identifier les processus physicochimiques à l'origine de l'action de l'additif.

L'amélioration de la résistance de la fibre de carbone a été reliée à une **réduction de la taille des défauts de surface** à l'origine de la rupture. Une **interaction chimique entre la résine et la fibre** aboutit à l'établissement en surface de **liens de type siloxane entre les groupements aromatiques** constituant la fibre carbonisée. Des

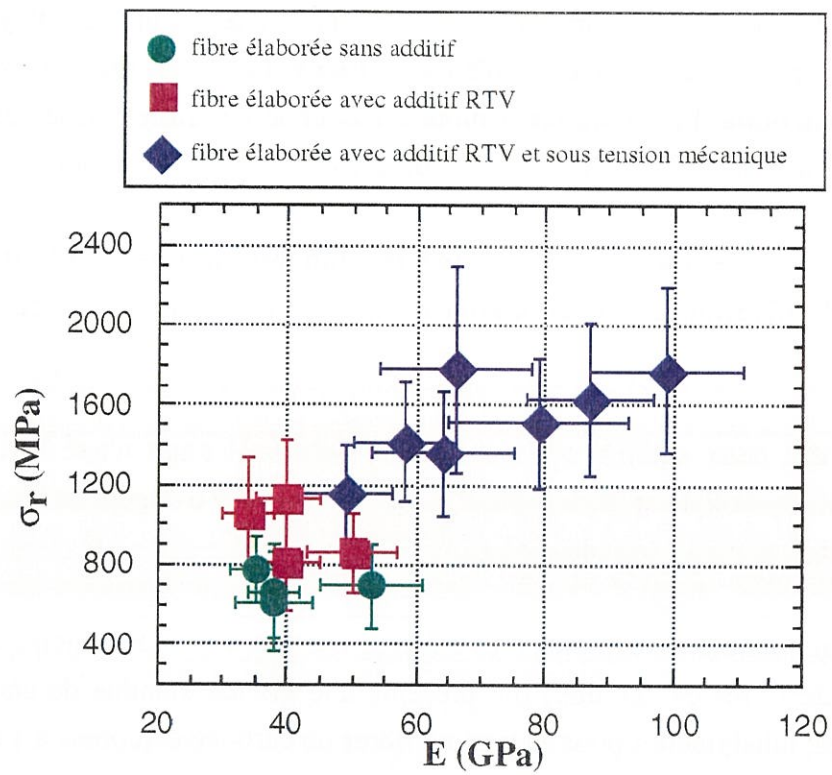


Figure 1 : Caractéristiques mécaniques de fibres de carbone ex-cellulose élaborées à 1200°C.

mécanismes d'établissement de ces liens ont été avancés. Les radicaux libres du réseau carboné de la fibre ou les fonctions hydroxyle résultant de la cellulose réagissent avec les motifs siloxane réticulés ou les groupements hydroxyle de l'additif selon un processus concurrentiel ou concomitant des réactions de redistribution de ces motifs propre à l'évolution thermique de l'additif. La présence de ces liens **renforce la fibre** et favorise des **réarrangements des groupements carbonés** à la surface de la fibre carbonisée, **limitant ainsi le développement des défauts** les plus préjudiciables à la résistance mécanique de la fibre. Grâce à sa composante linéaire, l'additif présente une bonne aptitude à former un film autour des fibres et permet ainsi une répartition homogène des motifs siloxane de la résine. Il a de plus une fonction de **prévention de la soudure des fibres** entre elles dû à la formation du carbone secondaire issu des produits de dégradation de la cellulose.

Une interaction chimique entre la résine et l'huile, vraisemblablement une réticulation par les fonctions hydroxyle, décale la zone de dégradation thermique de l'additif vers la zone de carbonisation des goudrons.

La proportion respective de résine et d'huile est telle que le taux résiduel de l'additif au terme de l'élaboration est faible. Le dépôt silicié à la surface des fibres carbonisées est insuffisant pour lier les fibres entre elles.

Il est désormais possible de juger de l'aptitude d'un produit organosilicié à intervenir dans le procédé d'élaboration des fibres de carbone à précurseurs cellulosiques en tenant compte des remarques suivantes.

- Le produit doit comporter des **motifs siloxane réticulés** et éventuellement des **terminaisons hydroxyles ou plus généralement éther**, de manière à interagir avec la fibre au cours du traitement de carbonisation.
- Le produit doit être **stable thermiquement** jusqu'au moins la température de constitution du réseau carboné de la fibre, soit environ 450°C.
- Le produit doit pouvoir être **réparti de manière uniforme à la surface des fibres de cellulose**. S'il est déposé par voie liquide, il doit être suffisamment fluide et présenter une faible tension superficielle. Un cas typique, est celui du RTV, dont la viscosité est 1100 mPa.s à 25°C. Il peut aussi être déposé par voie gazeuse si sa température de vaporisation le permet. C'est le cas du TES40, mélange d'oligomères du silicate d'éthyle, qui se volatilise progressivement jusqu'à 500°C.
- Le produit doit présenter un faible taux massique résiduel de carbonisation. Le RTV, dont la perte de masse à 1000°C dépasse 90%, peut de nouveau servir de référence.

L'action des additifs organosiliciés peut être complémentaire de celle de certains ignifugeants de la cellulose, qui consiste, par un effet de catalyse des réactions de déshydratation des motifs glucopyranose, en une limitation des pertes de masse

inhérentes à la transformation de la cellulose en carbone. La présence de RTV et de NH_4Cl lors de la carbonisation de fibres de rayonne "haute ténacité" aboutit à l'obtention de fibres de carbone dont la contrainte à rupture moyenne est le double de celle des fibres élaborées sans additif dans les mêmes conditions thermiques tout en permettant une amélioration de 50% du rendement massique de la carbonisation. Ce double effet présente les avantages de limiter les coûts de production liés à la matière première et d'aboutir à un matériau carbone, fils ou tissus, dont la résistance mécanique est grandement améliorée. Il est enfin permis de supposer qu'il est possible d'associer aux effets de ces deux types d'additifs une amélioration de la rigidité des fibres de carbone ex-cellulose en menant leur élaboration sous tension mécanique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

[Antal,90]

Antal M.J., Mok W.S.L., "Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass", *Energy & Fuels*, 4, 3, p 221-225, 1990.

[Antal,95]

Antal M.J., Varhegyi G., "Cellulose pyrolysis kinetics ; the current state of knowledge", *Industrial and Engineering Chemical. Research*, 37, p 703-717, 1995.

[Antal,97]

Antal M.J., Varhegyi G., "Impact of systematic errors on the determination of cellulose pyrolysis kinetics", *Energy and Fuels*, 11, p 1309-1310, 1997.

[Atalla,80]

Atalla R.H., Gast J.C., Sindorf D.W., Bartuska V.J., Maciel G.E., "¹³C NMR spectra of cellulose polymorphs", *Journal of the American Chemical Society*, 102, p 3249-3251, 1980.

[Bacon,64a]

Bacon R., Tang M., "Carbonization of cellulose fibers.1. Low temperature pyrolysis", *Carbon*, 2, p 211-220, 1964.

[Bacon,64b]

Bacon R., Tang M., "Carbonization of cellulose fibers.2. Physical property study", *Carbon*, 2, p 221-225, 1964.

[Bacon,70]

Bacon R., Williams W.S., Steffens D.A., "Bending behavior and tensile strength of carbon fibers", *Journal of Applied Physics*, 41, p 4893-4901, 1970.

[Bacon,71]

Bacon R., Silvaggi A.F., "Electron microscope study of the microstructure of carbon and graphite fibers from rayon precursor", *Carbon*, 9, p 321-325, 1971.

[Bacon,74]

Bacon R., "Carbon fibers from rayon precursors", dans "Chemistry and Physics of carbon", Walker, Thrower P.A., Eds Marcel Dekker, 9, p 1-102, 1974.

[Bacon,89]

Bacon R., Wagoner G., "Elastic constants and thermal expansion coefficients of various carbon fibers", 19th Biennial Conference on Carbon, p 296-297, 1989.

[Barker,85]

Barker R.H., Drews M.J., "Flame retardants for cellulosic materials", dans "Cellulose Chemistry and its applications", Nevell T.P., Haig Zeronian S., Eds Ellis Horwood Limited, p 423-453, 1985.

[Barton,90]

Barton T.J., Boudjouk P., "Organosilicon chemistry. A brief overview", dans "Silicon-based polymer science. A comprehensive resource", Zeigler J.M., Fearon F.W., ed. American Chemical Society, p 3-46, 1990.

[Basch,73]

Basch A., Lewin M., "The influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose. 1. Vacuum pyrolysis", Journal of Polymer Science, 11, p 3071-3093, 1973.

[Belot,92]

Belot V., Corriu J.P., Leclercq D., Mutin P.H., Vioux A., "Thermal redistribution reactions in crosslinked polysiloxanes", Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry, 30, p 613-623, 1992.

[Benaddi,97]

Benaddi H., "Influence d'un additif inorganique dans l'élaboration de fibres de carbone à base de rayonne", rapport interne, CRMD-Orléans, 1997.

[Bergman,84]

Bergman B., "On the estimation of the Weibull modulus", Journal of Materials Science Letters, 3, p 689-692, 1984.

[Blackwell,76]

Blackwell J., Kolpak F.J., "Determination of the structure of cellulose II", Macromolecules, 9, p 273-278, 1976.

[Boesen,70]

Boesen C.E., "Bound Water", Cellulose Chemistry and Technology, 4, p 149-164, 1970.

[Bohra,84]

Bohra J.N., "Characterisation of the pore structure of carbonised viscose rayon yarn : analysis of adsorption isotherms of nitrogen and carbon dioxide", Fibre Science and Technology, 21, p 135-147, 1984.

[Boon,89]

Boon J.J., Pouwels A.D., Eijkel G.B., "Curie-point pyrolysis_Capillary gas chromatography_High resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 14, p 237-280, 1989.

[Boon,91]

Boon J.J., Arisz P.W., Lomax J.A., Commandeur J.M., "Characterisation of oligomers and sugar ring-cleavage products in the pyrolysate of cellulose", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19, p 65-79, 1991.

[Boutin,98]

Boutin O., Ferrer M., Lede J., "Radiant flash pyrolysis of cellulose. Evidence for the formation of short lifetime intermediate liquid species", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47, p 13-31, 1998.

[Bradbury,80]

Bradbury A.G.W., Shafizadeh F., "Chemisorption of oxygen on cellulose char", *Carbon*, 18, p 109-116, 1980.

[Brunner,80]

Brunner P.H., Roberts P.V., "The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose", *Carbon*, 18, p 217-224, 1980.

[Budnitskii,90]

Budnitskii G.A., "Reinforcing fibres for composites", *Khimicheskie Volokna* (translated from), 2, p 5-13, 1990.

[Buyanova,75]

Buyanova V.K., Konkin A.A., "Pyrolysis-induced changes in the properties of regenerated cellulose fibres", *Khimicheskie Volokna* (translated from), 1, p53-54, 1975.

[Byrne,66]

Byrne G.A., Gardiner D., Homes F.H., "The pyrolysis of cellulose and the action of flame retardants. 2. Further analysis and identification of products", *Journal of Applied Chemistry*, 16, p 81-88, 1966.

[Chanzy,80]

Chanzy H., Peguy A., "Oriented cellulose films and fibers from a mesophase system", *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 18, p 1137-1144, 1980.

[Christner,71]

Christner L.G., Walker P.L., "Microporosity of carbon fibers", 10th Biennial Conference Carbon, p 43-44, 1971.

[Christner,93]

Christner L.G., Walker P.L.Jr, "Molecular sieve character of carbons derived from cellulosic precursors", Carbon, 31, 7, p 1149-1158,1993.

[Conard,84]

Conard J., "EPR in fossil carbonaceous materials", dans "Magnetic Resonance. Introduction, advanced topics and applications to fossil energy", Petrakis L., Fraissard J.P., Eds Reidel Publishing Company, p 441-459, 1984.

[Corriu,94]

Corriu R.J.P., Leclercq D., Mutin P.H., Vioux A., "²⁹Si NMR and XPS investigation of the structure of silicon oxycarbide glasses derived from polysiloxane precursors", Materials Research Society Symposium Proceedings, 346, p 351-356, 1994.

[Cross,64]

Cross C.B., Ecker D.R., Stein O.L., "Artificial graphite process", brevet 3,116,975, Etats-Unis, 1964.

[DeGroot,83]

De Groot W., Shafizadeh F., "Influence of inorganic additives on oxygen chemisorption on cellulosic chars", Carbon, 21, p.61-67, 1983.

[Diefendorf,75]

Diefendorf R.J., Tokarsky E.W., "The relationships of structure to properties in graphite fibers, Polymer Engineering Science, 15, p 150, 1975.

[Dobrovolskaïa,78]

Dobrovolskaïa I.P., Utevskaïi Y., Chereiskii Z.Y., "On the activation energy of the pyrolysis of intercrystallite amorphous portions of cellulose hydrate fibers", Polymer Science USSR, 20, p 2847-2853, 1978.

[Donnet,90]

Donnet J.B., Bansal R.C., "Carbon fibers" Eds Marcel Dekker, deuxième édition, 1990.

[Doremus,73]

Doremus R.H., "Glass science", Eds John Wiley & Sons, p 23-31, 1973.

[Dyer,98]

Dyer J., Daul G.C., "Rayon fibers", in "Handbook of fiber chemistry", Ed. Lewin M. & Pearce E.M., Marcel Dekker, p 725-801, 1998.

[Elmset,93]

Elmset D., De Vane K., "The effect of carbonization conditions on the properties of rayon-based carbon fibers", High Performance Polymer, 5, p 161-173, 1993.

[Epreman,70]

Epreman E., "Thornel, a new graphite reinforcement", Applied Polymer Symposium, 15, p 139-154, 1970.

[Evans,87]

Evans R.J., Milne T.A., "Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals", Energy and Fuels, 1, p 123-137, 1987.

[Fischbach,79]

Fischbach D.B., Komaki K., "Electrical resistance of carbon fibers", 14th Biennial Conference on Carbon, p 191-192, 1979.

[Ford,63]

Ford C.E., Mitchell C.V., "Fibrous graphite", brevet 3,107,152, Etats-Unis, 1963.

[Froix,75]

Froix M.F., Nelson R., "The interaction of water with cellulose from Nuclear Magnetic Resonance Relaxation times", Macromolecules, 8, 6, p 726-730, 1975.

[Fyfe,83]

Fyfe C.A., Dudley R.L., Stephenson P.J., Deslandes Y., Hamer G.K., Marchessault R.H., "Application of High-Resolution Solid-State NMR with Cross-Polarization/Magic-Angle Spinning (CP/MAS) Techniques to Cellulose Chemistry", Review of Macromolecular Chemistry and Physics, C23, 2, p 187-216, 1983.

[Gagnaire,87]

Gagnaire P., Delhaes P., Pacault A., "Analyse des images optiques observées par diffraction d'un faisceau laser sur des fibres de carbone", *Journal de Chimie Physique*, 84, 11/12, p 1407-1417, 1987.

[Gambut,97]

Gambut L., Karrer P., Karstens T., Mignani G., "Procédé de préparation d'une fibre ou d'un fil de cellulose régénérée", brevet 97 13662, France, 1997.

[Gilbert,94]

Gilbert R.D., "Cellulosic polymers. Blends and composites", Eds Hanser, p 10-14, 1994.

[Gilbert,95a]

Gilbert R.D., "Making strong cellulose fibers", *Chemtec*, nov.95, p 44-48, 1995.

[Gilbert,95b]

Gilbert R.D., Xuechao X.U., Fornes R.E., "Preparation of high-strength/high-modulus regenerated cellulose fibers from lyotropic mesophases", *Journal of Applied Polymer Science*, 58, p 1365-1370, 1995.

[Green,98]

Green A.E.S., Zanardi M., "Cellulose pyrolysis and quantum chemistry", *International Journal of Quantum Chemistry*, 66, p 219-227, 1998.

[Greenwood,84]

Greenwood N.N., Earnshaw A., "Chemistry of the elements", Eds Butterworth-Heinemann, p 481-489, 1984.

[Hearle,85]

Hearle J.W.S., "Mechanical properties of cellulosic textile fibers", dans "Cellulose chemistry and its applications", Nevell T.P., Haig Zeronian S., Eds Ellis Horwood, p 481-504, 1985.

[Helmer,95]

Helmer T., Peterlik H., Kromp K., "Coating of carbon fibers. The strength of the fibers", *Journal of the American Ceramic Society*, 78, p 133-136, 1995.

[Huang,98]

Huang M.R., Li X.G., "Thermal degradation of cellulose and cellulose esters", Journal of Applied Polymer Science, 68, p 293-304, 1998.

[Hughes,86]

Hughes J.D.H., "Strength and modulus of current carbon fibres", Carbon, 24, p 551-556, 1986.

[Hulleman,93]

Hulleman S.M.D., Van Hazendonk J.M., Van Dam J.E.G., "Cellulose I crystallinity as determined with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectrometry and wide angle X-ray scattering", dans "Cellucon93. Cellulose and cellulose derivatives. Physico-chemical aspects and industrial applications", p 63-67, 1993.

[Jäger,98]

Jäger C., Mutschke H., Henning T., "Optical properties of carbonaceous dust analogues", Astronomy and Astrophysics, 332, p 291-299, 1998.

[Jancke,96]

Jancke H., Schultze D., Geissler H., "Investigations on the thermal behavior of silicon resins by thermoanalysis, ²⁹Si NMR, and IR spectroscopy", dans "Oganosilicon chemistry II. From molecules to materials", Auner N., Weiss J., Eds Wiley-VCH, p 697-701, 1996.

[Johnson,69]

Johnson J.W., "Factors affecting the tensile strength of carbon-graphite fibers", Applied Polymer Symposia, p 229-243, 1969.

[Jones,72]

Jones B.F., Wilkins J.S., "A technique for the analysis of fracture strength data of carbon fibers", Fibre Science Technology, 5, p 315, 1972.

[Julien,91]

Julien S., Chornet E., Tiwari P.K., Overend R.P., "Vacuum pyrolysis of cellulose ; FTIR characterization of solid residues, product distribution and correlations", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 19, p 81-104, 1991.

[Kandola,96]

Kandola B.K., Horrocks A.R., Price D., Coleman G.V., "Flame-retardant treatments of cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis", *Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, C36, p 721-794, 1996.

[Kaur,86]

Kaur B., Gur I.S., Bhatnagar H.L., "Studies on thermal degradation of cellulose and cellulose derivatives", *Journal of Applied Polymer Science*, 31, p 667-683, 1986.

[Kazakov,91]

Kazakov M.E., "Basic directions of research in the area of preparing carbon fibre materials based on hydrocellulose fibres", *Khimicheskie Volokna* (translated from), 3, p 8-10, 1991.

[Kazakov,95a]

Kazakov M.E., "Production of carbon fibres from rayon fibres", dans "Fibre science and technology", Eds Chapman & Hall, p 269-293, 1995.

[Kazakov,95b]

Kazakov, Teushnikov, Gridina, Vajeva, Borisova, "Procédé de carbonisation de matériaux fibreux cellulosiques", brevet 2047674, Russie, 1995.

[Kazakov,95c]

Kazakov, Trushnikov, Yumitskaia, "Procédé de carbonisation de matériaux fibreux cellulosiques", brevet 2045472, Russie, 1995.

[Kendrick,89]

Kendrick T.C., Parbhoo B., White J.W., "Siloxane polymers and copolymers", dans "The chemistry of organic silicon compounds", Eds John Wiley & Sons, p 1289-1361, 1989.

[Kerch,79]

Kerch G.M., Karlson G.A., "Effect on stress on the pyrolysis of viscose rayon", *Khimicheskie Volokna* (translated from), 1, p 19, 1979.

[Kilzer,65]

Kilzer F.J., Broïdo A., "Speculations on the nature of cellulose pyrolysis", *Pyrodynamics*, 2, p 151-163, 1965.

[Kirchner,79]

Kirchner H.P., Kirchner J.W., "Fracture mechanisms of fracture mirrors", Journal of the American Ceramic Society, 62, 3-4, p 198-202, 1979.

[Klemm,98a]

Klemm D., Phillip B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., "Comprehensive Cellulose Chemistry. volume 1. Fundamentals and Analytical Methods", Eds Wiley-VCH, p 15-22, 1998.

[Klemm,98b]

Klemm D., Phillip B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., "Comprehensive Cellulose Chemistry. volume 1. Fundamentals and Analytical Methods", Ed. Wiley-VCH, p 45-55, 1998.

[Klemm,98c]

Klemm D., Phillip B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., "Comprehensive Cellulose Chemistry. volume 1. Fundamentals and Analytical Methods", Ed. Wiley-VCH, p 39, 1998.

[Klimenko,92]

Klimenko I.B., Zhuravleva T.S., Lactionov A.A., Komarova T.B., "Electrophysical properties of ex-rayon and ex-PAN carbon fibers with different temperatures of heat-treatment", Materials Chemistry and Physics, 31, p 319-324, 1992.

[Kobets,97]

Kobets L.P., Deev I.S., "Carbon fibres : structure and mechanical properties", Composite science and technology, 57, p 1571 1580, 1997.

[Konkin,74]

Konkin A.A., "Fibres de carbone à précurseurs cellulosiques", dans "Les matériaux fibreux en carbone et céramique", Eds Edition de Moscou Chimie, 1974.

[Konkin,85]

Konkin A.A., "Production of cellulose based carbon fibrous materials", dans Handbook of composites, Watt W., Perov B.V., Eds Elsevier Science, p 275-325, 1985.

[Laffon,59]

Laffon C., Flanck A.M., Lagarde P., Laridjani M., Hagège R., Olry P., Cotteret J., Dixmier J., Miquel J.L., Hammel H., Legrand A.P., "Study of Nicalon-based

ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods", *Journal of Material Science*, 24, p 1503-1512, 1989.

[Laguerre,79]

Laguerre M., Félix G., Dunoguès J., Calas R., "Synthesis of new acenaphthylene functional derivatives. 1.1-(trimethylsilyl)- and 1,2 and 1,5bis(trimethylsilyl)acenaphthylenes and related compounds", *Journal of Organic Chemistry*, 44, 24, 4275-4278, 1979.

[Legendre,92]

Legendre A., "Le matériau carbone", Eds Eyrolles, 1992.

[Lerdkanchanaporn,98]

Lerdkanchanaporn S., Dollimore D., Alexander K.S., "A simultaneous TG-DTA study of the degradation in nitrogen of cellulose to carbon, alone and in the presence of other pharmaceutical excipients", *Thermochimica Acta*, 324, p 25-32, 1998.

[Lide,90]

Lide D.R., "Handbook of chemistry and Physics", Eds CRC Press, 4, p 105, 1990.

[Lissart,94]

Lissard N., "Probabilités de rupture et fiabilité des composites à matrice céramique", thèse, université Bordeaux I, 1994.

[Luickx,94]

Luickx J., "Fibres de carbone", *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux non métalliques*, A2210, p 1-16, 1994.

[Madorsky,56]

Madorsky S.L., Hart V.E., Strauss S., "Pyrolysis of cellulose in a vacuum", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 56, p 343-354, 1956.

[Majdanac,87]

Majdanac I.D., Teodorovic M.J., "The influence of supramolecular structure on the kinetics of thermal decomposition of cellulose", *Acta Polymerica*, 38, p 661-666, 1987.

[Masters,84]

Masters K.J., Mac Enaney B., "The development of structure and microporosity in cellulose carbon", *Carbon*, 22, p 595-601, 1984.

[Milosavljevic,96]

Milosavljevic I., Oja V., Suuberg E.M., "Thermal effects in cellulose pyrolysis : relationship to char formation process", Industrial and Engineering Chemical Research, 35, p 653-662, 1996.

[Moncrieff,75]

Moncrieff R.W., "Man-made fibres", Eds London Newnes-Butterworths, p 263-278, 1975.

[Nakamura,81]

Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama H., "Studies on bound water of cellulose by Differential Scanning Calorimetry", Textile Research Journal, p 607-613, 1981.

[Newell,93]

Newell J.A., Edie D.D., Rogers D.K., Fain C.C., "Carbonization of PBO fibers", 21th Biennial Conference on Carbon, p 240-241, 1993.

[Noguchi,84]

Noguchi K., Hiramatsu T., Higuchi T., Murayama K., "Fracture surface of carbon fibers", International Carbon Conference, p 178-179, 1984.

[O'Neil,79]

O'Neil D.J., "Precursors for carbon and graphite fibers", International Journal of Polymer Materials, 7 , p 203-218, 1979.

[Oberlin,59]

Oberlin M., Thèse Université de Paris, 1959.

[Oberlin,79]

Oberlin A., Villey M., Combaz A., "Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens", Carbon, 17, p 77-86, 1979.

[Oberlin,80]

Oberlin A., Villey M., "Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of kerozene shale and kuckersite", Carbon, 18, p 347-353, 1980.

[Oberlin,85]

Oberlin A., "Carbonization and graphitization", Carbon, 22, p 521-541, 1984.

[Ohnishi,75]

Ohnishi A., Kato K., Takagi E., "Curie-point pyrolysis of cellulose", Polymer Journal, 7, 4, p 431-437, 1975.

[Olry,79]

Olry P., Choury J.J., "Relationships between the characteristics of cellulose precursors and the properties of their carbonized products. Comparison with other precursors", 14th Biennial of Conference on Carbon, p 245-246, 1979.

[Owen,90]

Owen M.J., "Siloxane surface activity", dans "Silicon-based polymer science. A comprehensive resource", Zeigler J.M., Fearon F.W., Eds American Chemical Society, p 705-739, 1990.

[Pastor,99]

Pastor A.C., Rodriguez-Reinoso F., Marsh H., Martinez M.A., "Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures", Carbon, 37, p 1275-1283, 1999.

[Pastorova,94]

Pastorova I., Boon J.J., Botto R.E., Arisz P.W., "Cellulose char structure : a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study", Carbohydrate Research, 262, p 27-47, 1994.

[Patrakov,97]

Patrakov Y.F., Kryazhev Y.G., Petrov I.Y., Khokhlova G.P., "Transition metal-doped carbon fibrous materials : preparation, characterization, and dehydrogenation activity", 23th Biennial Conference on Carbon, p 204-205, 1997.

[Pavlath,88]

Pavlath A.E., Gregorski K.S., "Carbohydrate pyrolysis. II formation of furfural and furfuryl alcohol during the pyrolysis of selected carbohydrates with acidic and basic catalysts", Research on Thermochemical Biomass Conversion, Eds Bridgewater & Kuester, p 155-163, 1988.

[Peebles,95]

Peebles L.H., "Carbon fibers : Formation, Structure and Properties", Eds CRC-Press, p 3-6, 1995.

[Reynolds,74]

Reynolds W.N., Sharp J.V., "Crystal shear limit to carbon fibre strength", Carbon, 12, p 105-110, 1974.

[Richards,87]

Richards G.N., "Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis", 10, p 251-255, 1987.

[Rosen,93]

Rosen S.L., "Fundamentals principles of polymeric materials", Eds John Wiley & Sons, p 39 & 112, deuxième edition, 1993.

[Ruland,67]

Ruland W., "X-ray studies on preferred orientation in carbon fibers", Journal of Applied Physics, 38, p 3585-3589, 1967.

[Sakai,91]

Sakai M., Miyajima T., Inagaki M., "Fracture Toughness and fiber bridging of carbon fiber reinforced carbon composites", Composites Science and Technology, 40, p 231-235, 1991.

[Sarko,76]

Sarko A., Stipanovic A.J., "Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 6. Molecular and crystal structure of regenerated cellulose II", Macromolecules, 9, p 851-857, 1976.

[Sarko,87]

Sarko A., "Cellulose : how much do we know about its structure ?", dans "Wood and Cellulosics", Kennedy J.F., Phillips G.O., Williams P.A., Eds Ellis Horwood, p 55-70, 1987.

[Sekiguchi,84]

Sekiguchi Y., Shafizadeh F., "The effect of inorganic additives on the formation, composition, and combustion of cellulosic char", Journal of Applied Polymer Science, 29, p 1267-1286, 1984.

[Shafizadeh,82]

Shafizadeh F., "Introduction to pyrolysis of biomass", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 3, p 283-305, 1982.

[Shafizadeh,83]

Shafizadeh F., Sekiguchi Y., "Development of aromaticity in cellulosic chars", Carbon, 21, p 511-516,1983.

[Shindo,69]

Shindo A., Nakanishi Y., Soma I., "Carbon fibers from cellulose fibers", Applied Polymer Symposia, 9, p 271-284, 1969.

[Simonnot,72]

Simonnot, Rinuy, Santarelli, "Procédé de carbonisation d'éléments en matière cellulosique", brevet 72.32037, France, 1972.

[Singer,94]

Singer L.S., "Overview of carbon fiber technology", dans "Research into structural carbons", Wright M.A., Palmer K.R., Eds Southern Illinois University at Carbondale, p 1-32, 1994.

[Soares,95]

Soares S., Camino G., Levchik S., "Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper", Polymer Degradation and stability, 49, p 275-283, 1995.

[Tagawa,97]

Tagawa T., Mivata T., "Size effect on tensile strength of carbon fibers", Materials Science and Engineering, A238, p 336-342, 1997.

[Treiber,85]

Treiber E.E., "Formation of fibers from cellulose solutions", dans "Cellulose chemistry and its applications", Nevell T.P., Haig Zeronian S., Eds Ellis Horwood, p 455-479, 1985.

[Tuinstra,70]

Tuinstra F., Koenig J.L., "Raman spectrum of graphite", Journal of Chemical Physics, 53, p 1126-1130, 1970.

[VanKrevelen,50]

Van Krevelen D.W., "Graphical-statistical method for the study of structure and reaction process of coal", Fuel, 29, p 269-283, 1950.

[Venkateswaran,90]

Venkateswaran R., Babu S., "Thermal decomposition of viscose rayon in the presence of inorganic additives. A kinetic study", Journal of Applied Polymer Science, 41, p 2783-2811, 1990.

[Wilson,97]

Wilson A.M., Zank G., Eguchi K., Xing W., Yates B., Dahn J.R., "Polysiloxane pyrolysis", Chemical Materials, 9, p 1601-1606, 1997.

[Yang,96]

Yang P., Kokot S., "Thermal analysis of different fabrics", Journal of Applied Polymer Science, 60, p 1137-1146, 1996.

[Zawadzki,78]

Zawadzki J., "IR spectral studies on carbonization process of cellulose", Polish Journal of Chemistry, 52, p 2157-2166, 1978.

ANNEXE

Traitement de carbonisation des fils de cellulose.

1. Conditions de dépôt de l'additif sur la fibre.

1.1. Désensimage du fil de cellulose.

Les précurseurs cellulosiques se présentent sous forme de fils destinés au tissage. Ils sont par conséquent recouverts d'un ensimage organique dont il faut se débarrasser avant toute mise en contact de l'additif avec la fibre. Le protocole suivant a été arrêté quel que soit le précurseur cellulosique :

- Le fil de cellulose est traité aux ultra-sons dans un bain de dichlorométhane pendant 15 minutes.
- Le fil est rincé dans une solution de dichlorométhane propre.
- Le solvant chloré est évaporé dans une étuve régulée entre 100 et 120°C pendant au moins 1 heure.

1.2. Dépôt de l'additif sur le fil de cellulose.

Les conditions de mise en oeuvre de l'additif organosilicé sont variables. On peut cependant distinguer deux types de dépôts de l'additif selon l'état physique dans lequel se trouve l'additif lorsqu'il est déposé sur le fil :

- **Dépôt de l'additif à l'état liquide.** Le fil est trempé dans une solution de tétrachloroéthylène contenant l'additif. La concentration de l'additif dans la solution détermine le taux d'additif déposé sur le fil. Il s'agit du procédé utilisé à l'échelle industrielle. Cette voie sera utilisée de façon majoritaire au cours de l'étude.
- **Dépôt de l'additif à l'état gazeux.** Soit l'additif est déposé sur le fil par voie gazeuse au cours d'un prétraitement thermique à 200°C, soit il intervient par voie gazeuse au cours de la pyrolyse du fil de cellulose.

Les conditions précises des dépôts sont précisées dans le cas de chaque additif..

2. Conditions de la carbonisation.

Les conditions du traitement thermique ont été définies à partir de celles du procédé industriel qui concerne précisément la carbonisation en ligne de tissus de rayonne. Le traitement thermique présente certaines caractéristiques originales :

- Un prétraitement thermique, à une température comprise entre 150°C et 170°C, est initialement effectué sur le tissu imprégné de l'additif. Cette étape permet une amélioration de la tenue mécanique du tissu de carbone final [Kazakov,95c]. Elle fait l'objet d'une étude menée dans le chapitre V (paragraphe V.2).
- La pyrolyse et la carbonisation du tissu de rayonne imprégné de RTV se produit sous flux d'azote entre l'ambiante et environ 700°C. Le tissu se déplace à vitesse constante

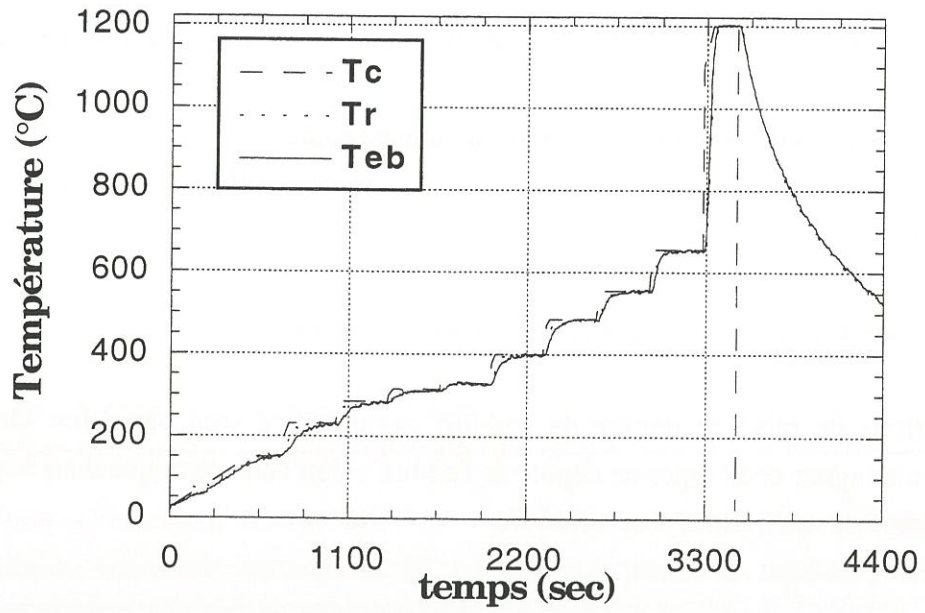


Figure 1 : Evolution des températures de consigne (Tc), de régulation (Tr) et d'élaboration (Teb) au cours du traitement thermique sous azote.

dans une succession de zones isothermes. La durée totale du traitement thermique est d'environ 1 heure et correspond à une vitesse moyenne de chauffe d'environ 10°C/min. Le tissu est, à ce stade du traitement thermique, provisoirement stocké sous air et à l'humidité ambiante.

- Un traitement thermique ultérieur est mené à 1200°C, sous azote, pendant quelques minutes.

Il a été mis au point au laboratoire un dispositif expérimental permettant la carbonisation de fils de cellulose dans des conditions similaires à celles décrites précédemment. Ce dispositif est décrit au paragraphe 3.1.

Les évolutions thermiques associées à chaque étape de l'élaboration sont les suivantes :

- Le prétraitement thermique correspond à un palier de 90 minutes à 150°C ou 170°C. Il est mené à l'air ambiant.
- L'étape principale consiste en une succession de paliers thermiques de 5 minutes à 230°C, 285°C, 315°C, 330°C, 400°C, 485°C, 555°C et 655°C. Le flux d'azote est de 50 cm³/min, ce qui correspond à un débit linéique de 20 cm/min.
- Le traitement thermique final correspond à un palier de 2,5 minutes à 1200°C sous un débit d'azote inchangé.

Le fil est maintenu sous azote jusqu'à ce que la température de régulation soit proche de la température ambiante puis retiré du dispositif de pyrolyse.

Les évolutions respectives de la température de consigne (T_c), de la température de régulation (T_r) mesurée à l'extérieur du tube de silice et de la température d'élaboration (T_{eb}) mesurée dans le tube, où se trouve le fil, sont présentées à la figure 1.

3. Dispositifs expérimentaux.

3.1. Dispositif d'élaboration d'un fil ex-cellulose à retrait libre.

Le montage expérimental est représenté à la figure 2. Le chauffage est assuré au sein du tube de silice par un résistor en graphite couplé à un ensemble de spires traversées par un courant électrique de forte puissance. La maîtrise de l'évolution de la température est assurée par un régulateur Eurotherm 900 EPC.

La détermination des profils thermiques à l'intérieur du tube de silice à différentes températures de consigne permet de définir une "zone chaude", longue de 10 cm, dans laquelle la température mesurée dans le tube (T_{eb}) ne varie pas de plus de 3% par rapport à la température de consigne (T_c) jusqu'à 655°C et de plus de 8% à 1200°C (figure 3).

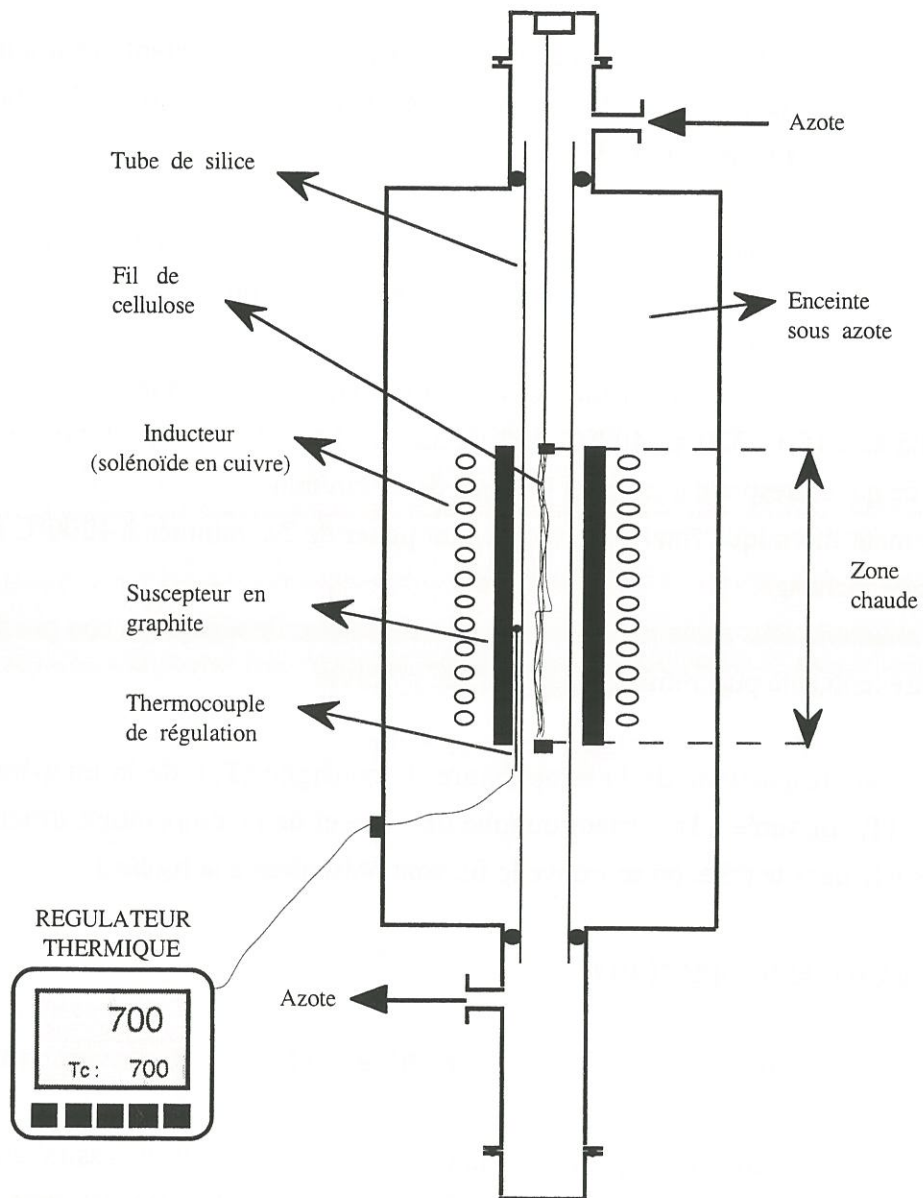


Figure 2 : Dispositif expérimental d'élaboration d'un fil ex-cellulose à retrait libre.

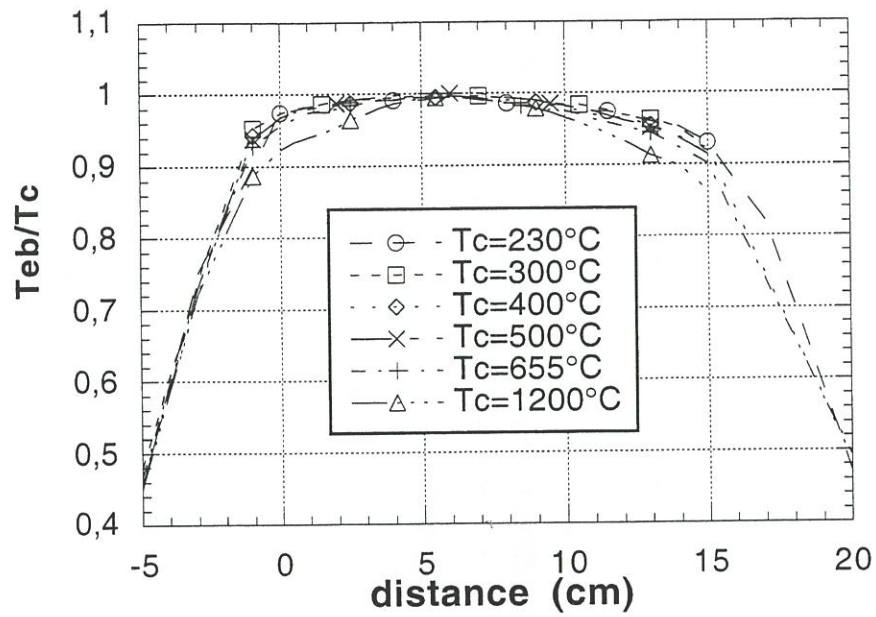


Figure 3 : Profil thermique du dispositif expérimental.

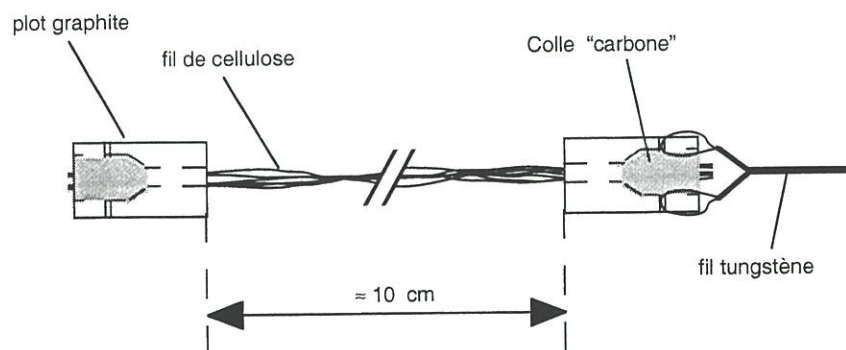


Figure 4 : montage du fil de cellulose.

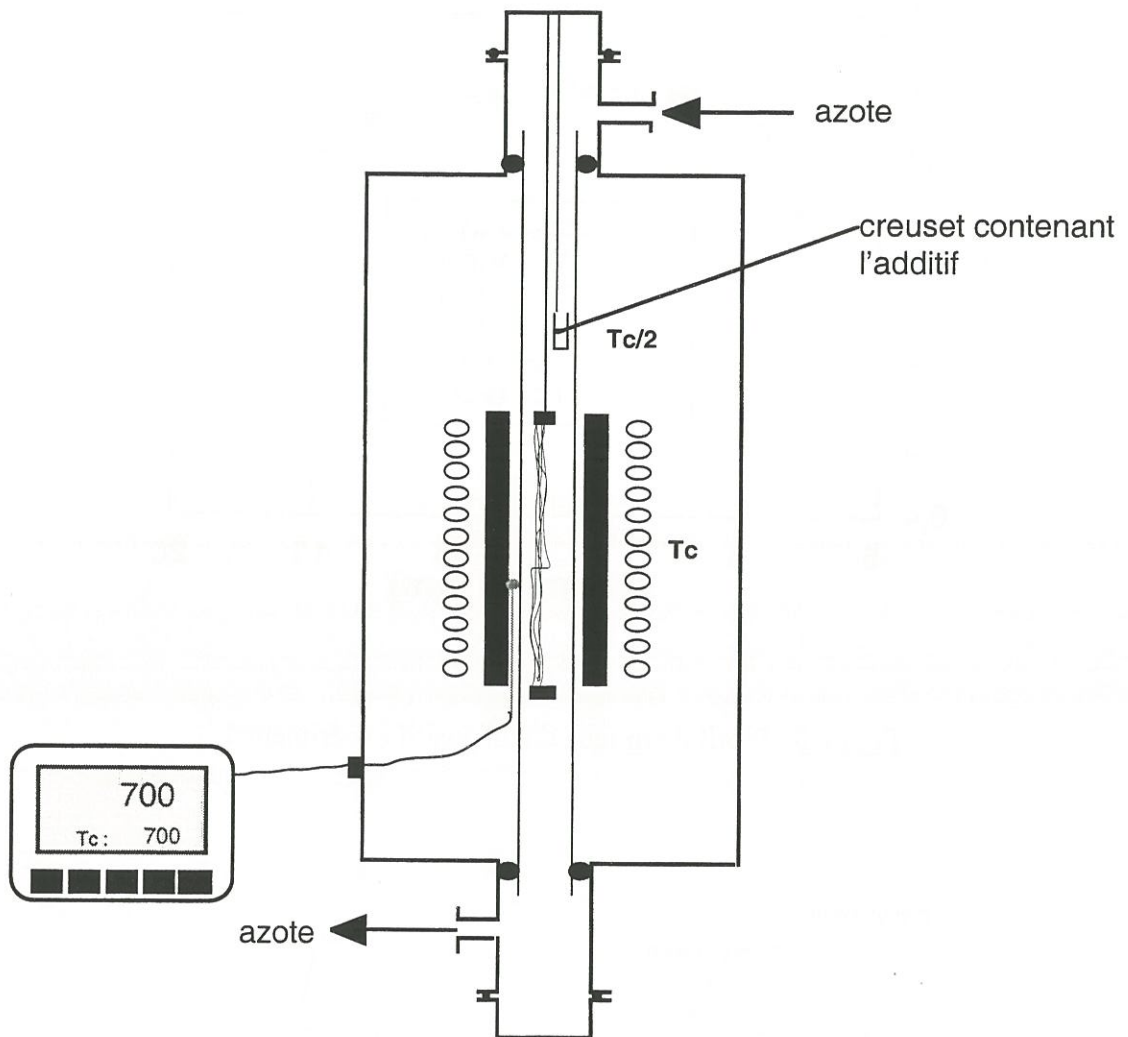


Figure 5: Dispositif d'élaboration d'un fil ex-cellulose en présence d'un additif à l'état gazeux.

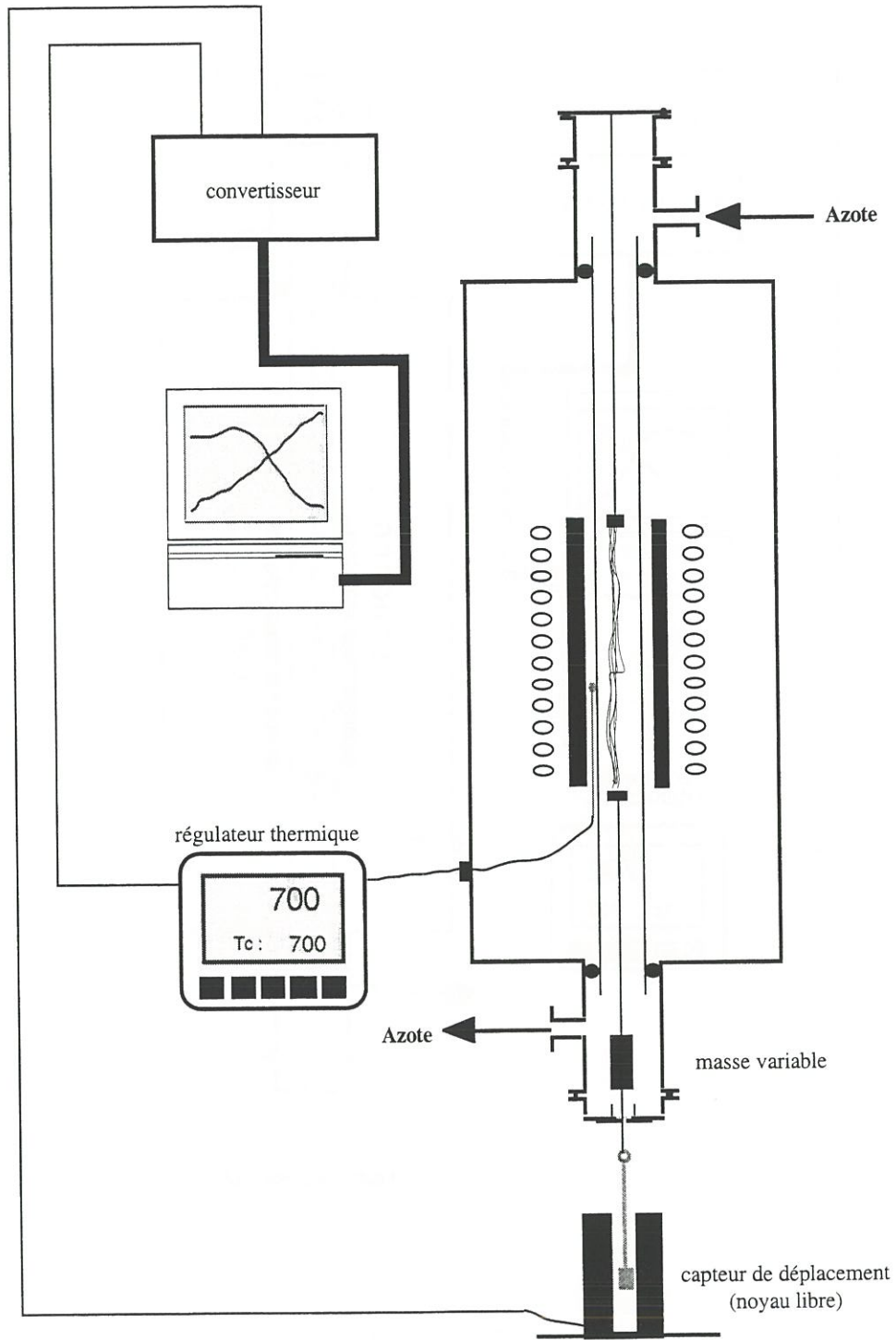


Figure 6 : Dispositif d'élaboration d'un fil ex-cellulose sous tension mécanique.

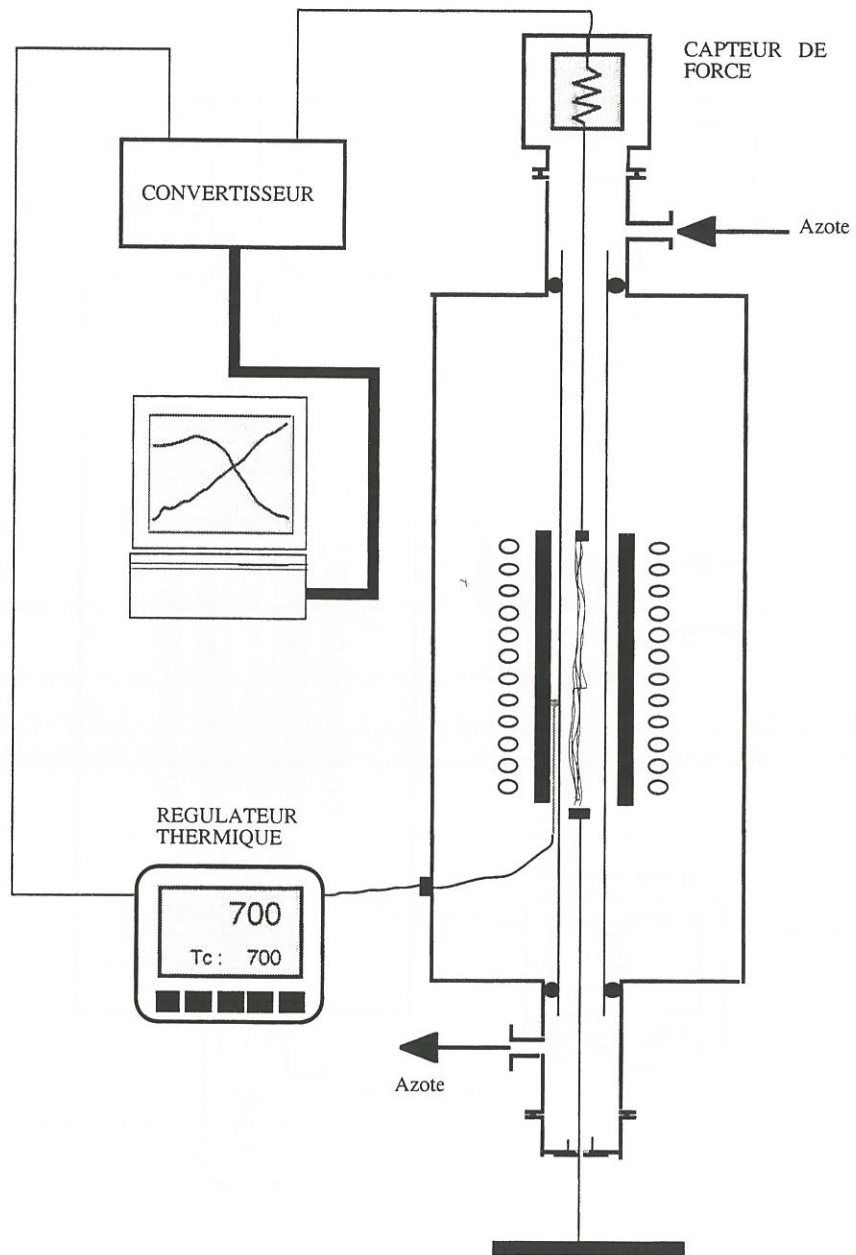


Figure 7 : Dispositif de mesure des forces de retrait.

Le fil de cellulose est suspendu dans la "zone chaude" à l'aide d'un fil de tungstène d'un diamètre de 50 μm relié à l'extrémité haute du four. Un plot en graphite assure le lien entre le fil de tungstène et l'échantillon cellulosique. Un second plot, d'une masse de 0,5 gramme, assure le maintien vertical du fil de cellulose dans le tube de silice. Un noeud à chaque extrémité du fil de cellulose assure la disposition du fil entre les plots. Le maintien du fil dans le plot est éventuellement renforcé à l'aide d'une colle constituée de poudre de carbone associée à une résine phénolique (figure 4).

3.2. Dispositif d'élaboration d'un fil ex-cellulose en présence d'un additif volatil.

L'additif exploité dans ce cadre doit être volatil. Le dispositif expérimental est détaillé sur la figure 5. Un creuset en silice contenant l'additif est positionné dans une zone du four dans laquelle la température est égale à la moitié de la température de consigne. Le fil de cellulose est pyrolysé sous azote en présence de l'additif sous forme gazeuse jusqu'à 485°C. Au delà de cette température, le creuset contenant l' additif est retiré et la carbonisation est menée jusqu'à son terme (1200°C). Le fil de rayonne ne subit pas le prétraitement sous air à 170°C.

3.3. Dispositif d'élaboration d'un fil ex-cellulose sous tension mécanique.

Le dispositif expérimental est présenté à la figure 6. La tension mécanique est appliquée par l'intermédiaire d'une masse suspendue au fil et située dans la zone froide du réacteur. Un capteur de déplacement, relié au fil de rayonne par l'intermédiaire d'un fil de tungstène, permet de suivre les variations longitudinales du fil en fonction de la température.

3.4. Dispositif de mesure des forces de retrait développées au sein du fil.

Le dispositif est détaillé à la figure 7. Le fil de cellulose est maintenu en position initiale par l'intermédiaire d'un fil de tungstène et chauffé à 250°C sous azote. Une tension de 5g est exercée initialement sur le fil. Les forces développées au sein du fil à déformation nulle sont enregistrées par l'intermédiaire d'un capteur de force relié à l'extrémité haute du fil de cellulose.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses and income. The document also highlights the need for regular reconciliation of bank statements and the company's records to identify any discrepancies early on.

In addition, the document provides a detailed overview of the accounting cycle, from identifying transactions to preparing financial statements. It explains how each step in the cycle contributes to the overall accuracy and reliability of the financial data. The document also includes a section on the importance of internal controls, which are designed to prevent errors and fraud within the organization.

Finally, the document discusses the role of the accounting department in providing valuable insights into the company's financial performance. It explains how financial statements can be used to identify trends, assess risks, and make informed decisions about the future of the business. The document concludes by emphasizing the importance of transparency and accountability in all financial reporting.



Résumé

Les fibres de carbone isotropes issues des précurseurs cellulosiques sont utilisées comme renfort des matériaux d'ablation de l'industrie aérospatiale. Elles sont conventionnellement élaborées selon un procédé caractérisé par une étape de pyrolyse lente.

L'utilisation d'additifs organosiliciés lors de l'élaboration de ce type de fibres de carbone présente des avantages indéniables, mis en évidence au cours de ce travail de thèse. D'une part, elle rend possible, en évitant les collages interfibreux, la carbonisation de différents précurseurs, couvrant la gamme des celluloses régénérées, selon un procédé original caractérisé par une durée courte de l'étape de pyrolyse. D'autre part, elle améliore significativement la résistance à rupture des fibres de carbone. Enfin, elle permet l'application d'une tension mécanique pendant l'ensemble de la carbonisation, et l'amélioration de la rigidité des fibres de carbone qui en découle.

Il a été ainsi possible, en exploitant les effets des additifs organosiliciés, d'élaborer un ensemble de fibres ex-cellulose qui présente une grande étendue de caractéristiques mécaniques, inhabituelles pour ce type de fibres de carbone élaborées à 1200°C.

De plus, l'étude conjointe (i) de l'effet de différents additifs organosiliciés (se distinguant par leurs caractéristiques physiques et leur structure chimique) sur les propriétés mécaniques des fibres et des fils, et (ii) de l'interaction chimique se produisant entre l'additif et la fibre au cours du traitement thermique a permis d'identifier les processus physicochimiques à l'origine de l'action de l'additif.

Mots Clés

fibre de carbone isotrope - cellulose - carbonisation - additif organosilicié - propriétés mécaniques - caractérisation physicochimique.

Abstract

Isotropic carbon fibres obtained from cellulosic precursors are used in the aerospace industry as structural reinforcements for ablative materials. They are generally developed by a process which is characterized by a slow pyrolysis stage.

This work emphasizes the advantages of the use of siloxane additives during the development of this type of fibres. On the one hand, siloxane additives allow the carbonization of a wide variety of regenerated cellulosic fibres, with a fast process, by reducing the connection between fibres. On the other hand, this additives cause an enhancement of the tensile strength of the carbon fibre. It is also possible, using siloxane additives, to apply a mechanical tension to the fibre during the whole carbonization, and consequently to improve the rigidity of the carbon fibre.

We have finally developed a wide variety of carbon fibres, which have unusual mechanical properties for fibres derived from cellulose and carbonized at 1200°C

We have also identified the physicochemical processes occurring between the fibre and the additive during the carbonization by (i) the study of the effects of siloxane additive (which have different chemical structures and physical properties) on the mechanical properties and (ii) by the study of chemical interaction between siloxane and glucose compounds versus temperature.

Key words

isotropic carbon fibre - cellulose - carbonization - siloxane additive - mechanical properties - physicochemical characterization.