



Rapport sur le mémoire de thèse de Madame K. Montagova Berkova intitulée Processing, structure and properties of composites based on natural fillers and stereoregular polyolefins : environmentally benign concept

Le travail réalisé par Madame K. Montagova Berkova dans le cadre de la préparation de sa thèse s'inscrit dans le thème de la valorisation de fibres de bois en vue d'en faire des composites à matrice polypropylène (PP). Il traite principalement des propriétés rhéologiques, en particulier fluidité en vue de la mise en œuvre, ainsi que de l'étude cristallographique (WAX) de ces composites

Le titre de la thèse reflète assez mal une thèse principalement axée sur les deux points que sont la rhéologie et la cristallinité. Le protocole en mélangeur interne utilisé pour préparer différentes formulations, ne fait pas l'objet d'une étude « procédé », même simple. Dans la thèse, le protocole semble figé, sans étude de l'influence des quelques paramètres que l'on peut faire varier sur un mélangeur interne : température, vitesse de rotation, par exemple. Il s'agit davantage d'une étude de la formulation pour laquelle on fait varier la viscosité des matrices PP (nuclées ou non) et le taux de fibres de bois.

Dans les études matériaux, on attend souvent des résultats relatifs aux morphologies obtenues (Microscopie Electronique à Balayage...) ainsi qu'aux propriétés mécaniques (Module, Allongement à la rupture, Choc Charpy...), ce qui donne un sentiment de travail inachevé.

Quant au concept « environmentally benign », il n'est pas argumenté. Certes, on tente de substituer des matières issues du pétrole par des farines de bois, bio-sourcées. Pour une étude des impacts environnementaux, il faut faire des comparaisons des matériaux à propriétés d'usage équivalentes. L'allègement, même avec des matériaux issus du pétrole, est aussi souvent un argument capital par rapport aux questions environnementales, surtout pour le secteur du transport.

Le titre proposé paraît ambitieux par rapport au contenu de la thèse. Un intitulé « Formulation, rheology and cristallinity of composites based on wood fillers and polypropylene » serait plus en accord avec le contenu restreint de ce travail de 103 pages (dont environ seulement 50 de résultats-discussion), avec 80 références bibliographiques.



Ingénierie des Matériaux Polymères
UMR CNRS 5223
Site Université INSA Lyon

Bâtiment Jules Verne
17, avenue Jean Capelle
69621 Villeurbanne Cédex - France

Tél. +33 (0)4 72 43 89 79
Fax +33 (0)4 72 43 85 27

Contact : Imm@insa-lyon.fr
www.imp.cnrs.fr



La thèse est rédigée dans un anglais moyennement maîtrisé, avec des confusions au niveau du choix des termes, des manques de précision qui rendent parfois la compréhension difficile. Des passages du manuscrit devraient donc être repris pour améliorer ces points.

Le manuscrit, divisé en 3 grandes parties, commence par une introduction et un état de l'art assez complet.

La partie expérimentale décrit assez bien les expériences, néanmoins avec parfois un manque d'analyse critique. Par exemple, p31, on aimerait connaître la quantité de paraffine utilisée dans la thèse pour diluer l'agent nucléant. En effet, la présence de paraffine dans une polyoléfine peut diminuer sa viscosité de façon significative.

Concernant les bois utilisés, à part le diamètre moyen, on n'a aucune caractérisation. En complément du diamètre moyen, on aurait pu donner une distribution des diamètres, des facteurs de forme.

En effet, dans ce type d'étude, on peut s'attendre à une influence des diamètres moyens et des distributions de tailles. Dès cette p 31, on se demande si ce sont les tailles des particules ou la nature et l'origine des essences qui auront le plus d'impact sur les résultats. Pour s'affranchir de ce paramètre, il aurait sans doute été plus judicieux de broyer les bois dans les mêmes conditions, et si nécessaire, de tamiser pour avoir des granulométries proches pour les 3 bois étudiés. Une autre façon de traiter cette question aurait pu être d'étudier l'influence de cette granulométrie sur un des lots de fibres de. Par rapport à ce point, on se demande s'il ne serait pas plus judicieux de traiter les résultats par rapport aux variations de concentration pour une même nature de fibres, car on ne fait varier que le paramètre « concentration ». Quand on essaye de comparer la nature (pin, chêne) et l'origine des fibres à même concentration, la granulométrie varie aussi.

Concernant l'extraction p32, on n'a aucune information sur les familles de molécules qu'on extrait avec les solvants choisis. On peut a priori penser que le pin tchèque, qui pousse dans des régions plus froides que le pin français est plus dense. Le chêne doit aussi être plus dense que le pin... Un simple bilan matière de chaque extraction aurait pu renseigner sur les proportions de phases (a priori liquides (jus)) extraites pour chaque farine. Des essences contenaient-elles plus de « jus » que d'autres ? Les bilans matières auraient peut-être pu être confrontés à des résultats de mesures de porosité si on peut les envisager sur ces fibres. Si on modifie les porosités après extraction, quelle en sera l'influence sur les interfaces PP/bois ?

p32, quelle est l'incertitude sur les concentrations en bois ? du bois ne reste-t-il pas accroché aux parois du mélangeur ? des analyses d'échantillons par thermogravimétrie pourraient sans doute apporter des éléments de réponse, le bois devant a priori se dégrader après le PP. A ce niveau, on pourrait préciser que les composites élaborés seront des matériaux hétérogènes, que les résultats en seront forcément affectés, que des différences pourront tout simplement trouver leur origine dans l'hétérogénéité des composites (qui n'a malheureusement pas été évaluée).

Sur des matériaux hétérogènes, en toute rigueur, ne faudrait-il pas multiplier les manipulations, et traiter les résultats de façon statistique ?

p37, concernant l'étude WAX, a-t-on des échantillons isotropes ou bien y-t-il des orientations préférentielles des fibres selon le sens d'écoulement ?

La partie 5.1, à partir de la p41, traite de la caractérisation rhéologique des composites, essentiellement à partir de mesures de η' , η'' et de diagrammes de Cole-Cole. Le

VMN

comportement des composites à faible taux de fibres, est très proche de celui de la matrice PP et ceux à fort taux de fibre, ont des viscosités et des propriétés en écoulement significativement différentes de la matrice. A faible taux, les fibres pourraient jouer un rôle plastifiant.

Pour les composites avec fibres, η' remonte à basse fréquence, ce qui est caractéristique d'un seuil d'écoulement et d'un comportement plus élastique que visqueux. Avec les PP de MFI 12 à 27, les diagrammes Cole-Cole semblent montrer des effets de seuil, à partir d'environ 30% de fibres, avec des viscosités qui tendent vers l'infini.

Pour les PP nucléés, on aurait aimé connaître l'effet de la paraffine seule, sans agent nucléant, car elle peut influencer les propriétés rhéologiques, en jouant le rôle de plastifiant.

P 52, les légendes des Fig. 35 et 36 sont identiques suite à un problème de « copier-coller » semble-t-il.

Concernant la discussion sur les farines extraites, on regrette le manque de données relatives à l'extraction.

Concernant les deux dernières lignes de la p65, il aurait été intéressant de caractériser l'adhésion Bois-PP, par des essais mécaniques en traction, où l'allongement à la rupture est un bon indicateur.

La partie 5.2, à partir de la p67, traite de la cristallinité des composites.

Les résultats en DSC sont assez logiques et font apparaître des résultats homogènes pour chacune des séries de PP, nucléés ou non. On ne note pas d'influence significative de l'influence de la nature des charges.

Par contre, les résultats de WAX donnent des résultats assez dispersés, sans qu'il soit facile d'interpréter les différences, ce qui demanderait sans doute des études complémentaires pouvant être relatives à la morphologie des fibres et des composites par exemple... Pour les résultats de WAX, est-il raisonnable de donner deux, voire trois chiffres après la virgule dans les tableaux ? Pourrait-on donner des barres d'incertitude pour les figures ? En effet, on cumule les incertitudes liées à l'échantillonnage, à la mesure et au traitement du signal. Quelles différences sont-elles réellement significatives ?

P90, la rédaction de la conclusion pourrait être plus rigoureuse. Pour les propriétés rhéologiques, on a d'une part, les composites à faibles taux de fibres, dont le comportement est très proche de celui de matrice PP et, d'autre part, ceux à forts taux de fibre, dont la viscosité et les propriétés en écoulement sont significativement différentes de la matrice. La discussion peut donc difficilement porter sur les deux de façon globale.

P90, ligne 2, il faut écrire « It was found that the higher concentrations of WF strongly influences η' , η'' » car les faibles concentrations n'ont pas d'influence significative.

P90, ligne 6, confusion entre « increase » et « decrease » à rectifier.

P90, ligne 6, « confirm » n'est sans doute pas le terme le plus approprié.

Quant à la discussion relative à la cristallinité p91, elle devrait considérer les incertitudes inhérentes aux protocoles retenus dans la thèse.

En conclusion, la doctorante semble ne s'être appropriée le sujet que partiellement. Des compléments à base de manipulations simples et de fréquentes dans les laboratoires matériaux (Analyse thermogravimétrique, Microscopie, Essais mécaniques...) auraient pu venir étayer le travail réalisé.

VMN

Au vu, à la fois de la quantité et de la qualité du travail réalisé, le manuscrit soumis par Madame K. Montagova Berkova, est limite pour soutenir une thèse en vue d'obtenir un Doctorat. Si les Universités concernées autorisent la soutenance, celle-ci devra étayer l'argumentaire du manuscrit.

Villeurbanne, le 24 Mai 2013

Valérie Massardier-Nageotte
Maître de Conférences à l'INSA de Lyon



I.N.S.A. - Bât. Jules Verne
INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES
UMR CNRS 5223
17 av. Jean Capelle
69621 VILLEURBANNE Cedex

VMN