



ÉTUDE DE LA CYANOÉTHYLATION DES FIBRES LONGUES D'ALFA

M. Ben Abderrahman, R. Ben Cheikh*

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, BP 37, Le Belvédère 2002, Tunis

(Reçu le 26 Avril 2005, accepté le 21 Avril 2006)

RESUME : Dans ce travail, une étude de la réaction de cyanoéthylation des fibres longues d'alfa dans l'acrylonitrile, en présence de l'hydroxyde de sodium comme catalyseur, a été menée. L'influence des variables, concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, température et temps réactionnel sur l'étendue de la réaction de cyanoéthylation a été étudiée. Le taux de cyanoéthylation des fibres d'alfa a été mis en évidence puis estimé par le gain en masse des fibres, par spectroscopie FTIR, et par dosage de l'azote par analyse élémentaire. L'évolution de l'hydrophilie et des caractéristiques mécaniques des fibres en fonction de leur degré de cyanoéthylation a été suivie.

Mots clés : fibres d'alfa ; cellulose ; cyanoéthylation ; hydrophilie ; caractéristiques mécaniques.

ABSTRACT : The effect of changes of reaction variables upon cyanoethylation of alfa fibers by acrylonitrile were studied. The examined parameters were concentration of sodium hydroxide, reaction time and reaction temperature. A FTIR and elementary analysis were performed to show the partial substitution of the cellulose hydroxyl groups by cyanoethyl groups. The results demonstrate that there is a steady increase of the reaction rate with increase of these reaction variables. The mechanical properties of cyanoethylated fibers of alfa were studied. The results show that the stress and stiffness of cyanoethylated fibers decrease with the increase of the extent of cyanoethylation.

Key words : alfa fiber ; cellulose ; cyanoethylation ; hydrophilily ; mechanical properties.

INTRODUCTION

Les fibres naturelles végétales trouvent de plus en plus d'applications dans le domaine des composites [1,2]. En effet, les diverses recherches réalisées pour la mise au point d'un composite à base de fibres végétales ont montré que ces renforts ont un potentiel indéniable. Seulement, quelques faiblesses adhésives se sont manifestées au niveau de l'interface fibre-matrice et qui se traduisent par des glissements des fibres dans la matrice lors des essais de traction. De plus, la sensibilité de ces fibres vis-à-vis de l'humidité pose certains problèmes à leur emploi comme renfort [3, 4, 5].

La modification chimique des fibres cellulosiques par cyanoéthylation pourrait permettre de remédier à ces handicaps.

La cellulose réagit avec des composés α,β insaturés variés pour former des éthyléthers substitués. La réaction de ce type la plus largement étudiée est celle de la cellulose avec l'acrylonitrile pour former le β cyanoéthylcellulose.



* correspondant



Plusieurs travaux ont été menés jusqu'ici sur la cyanoéthylation partielle du bois et du coton [6,7,8]. Quelques travaux plus récents ont porté sur la cyanoéthylation partielle des fibres longues de jute et de ramie [9,10]; mais la bibliographie ne mentionne aucun travail portant sur la cyanoéthylation des fibres d'alfa. Dans cet article, nous rapportons quelques aspects de la réaction des fibres d'alfa avec l'acrylonitrile en présence de l'hydroxyde de sodium comme catalyseur. Nous étudierons également quelques caractéristiques mécaniques des fibres d'alfa cyanoéthylées, qui serviront dans un travail ultérieur de renfort dans un matériau composite à matrice polyester insaturé.

L'alfa est l'appellation arabe de la *stippa tenacissima*. C'est une plante originaire des régions arides de l'Afrique du nord, elle est constituée de tiges de longueur allant jusqu'à 1m20. Sa composition approximative est de:

45% de cellulose; 25% d'hémicellulose; 23% de lignine; 5% de cires et 2% de cendres [11].

La cellulose est une macromolécule de formule chimique globale $(C_6H_{10}O_5)_n$, à structure linéaire, de degré de polymérisation variant de 1000 à 5000 selon son origine (Fig 1).

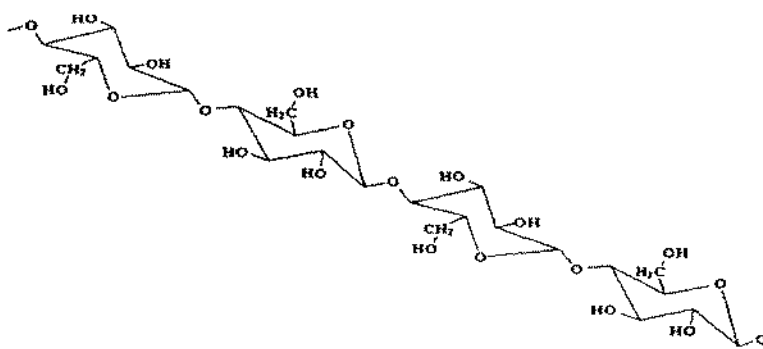


Figure 1: structure moléculaire d'une chaîne cellulosique

La macromolécule présente des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire à partir de tous les groupes OH.

L'hémicellulose est amorphe et sa structure est analogue à celle de la cellulose, mais ses chaînes sont plus courtes et souvent ramifiées.

La lignine est un polymère phénolique amorphe composé de constituants aliphatiques et aromatiques. Elle constitue le soutien de la structure naturelle de la plante.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour l'extraction des fibres longues d'alfa à partir de la tige, nous avons utilisé un procédé cité dans la littérature et permettant d'obtenir des fibres aux caractéristiques mécaniques optimales [12]. Les tiges d'alfa sont hydrolysées dans une solution aqueuse de soude 3N sous reflux pendant 2 heures, lavées à l'eau puis blanchies pendant une heure à température ambiante dans une solution de NaClO à 40%. Après lavage à l'eau, les fibres sont séchées puis peignées finement.

Les réactifs chimiques utilisés sont d'origine commerciale, ils sont utilisés sans autre purification.

Spectres infrarouges: Obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par la technique: Miracle Cristal Germanium (blanc) et le DtgS.

Taux d'azote: déterminé par dosage de l'azote par analyse élémentaire.

Les essais de traction sur les fibres sont effectués selon la norme spécifique NF EN ISO 2062 (Août 1995) indice de classement G 07-003 et dans les conditions opératoires suivantes :



- nombre des éprouvettes essayées par lot = 15
- longueur de l'éprouvette = 250 mm
- vitesse de déplacement = 500 mm/min.

Le taux de reprise d'humidité des fibres est déterminé comme suit : une masse m de fibres conditionnées à une atmosphère d'humidité relative 65% et de température 25°C est séchée dans une étuve puis refroidie jusqu'à obtention d'une masse constante m_0 .

$$\text{Taux de reprise d'humidité (\%)} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Cyanoéthylation des fibres d'alfa

Les conditions expérimentales ont été inspirées de celles citées dans la littérature pour la cyanoéthylation des fibres de jute [9]. Une masse m de fibres longues d'alfa est trempée pendant deux minutes dans une solution aqueuse de NaOH à 25°C. Les fibres sont ensuite essorées dans une centrifugeuse jusqu'à la masse $2m$. Les fibres alcalinisées sont placées dans un erlen contenant de l'acrylonitrile dans les proportions massiques respectives de 1/20. La réaction est conduite à la température prévue en plaçant l'erlen dans un bain thermostaté. A la fin du temps réactionnel, les fibres sont lavées avec une solution d'acide acétique à 5% en masse puis à l'eau distillée. Elles sont ensuite séchées à l'étuve à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante.

L'étendue de la réaction de cyanoéthylation a été estimée en premier temps par la détermination du gain en masse des fibres en utilisant les formules suivantes:

$$\text{Gain de masse apparent (\%)} = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100$$

Avec M : masse des fibres après cyanoéthylation

M_0 : masse des fibres avant cyanoéthylation

Gain de masse rectifié (%) = Gain de masse apparent (%) + Perte de masse par traitements auxiliaires (%)

Perte de masse due aux traitements auxiliaires (PMTA)

Une masse m de fibres d'alfa sèches subit le même traitement décrit ci-dessus hormis l'action de l'acrylonitrile.

$$\text{PMTA (\%)} = \frac{M'_0 - M'}{M'_0} \times 100$$

M'_0 = masse des fibres avant TA

M' = masse des fibres après TA

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons étudié les effets de la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, du temps réactionnel et de la température sur la réaction de cyanoéthylation des fibres longues d'alfa.

Effet de la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

La réaction a été menée à 25°C, pendant 2 heures. Le tableau I montre l'évolution de la PMTA et l'étendue de la réaction de cyanoéthylation en fonction de la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.



Tableau I Effet du changement de la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sur la réaction de l'acrylonitrile sur les fibres d'alfa

NaOH (%massique)	PMTA (%)	Gain de masse apparent (%)	Gain de masse effectif (%)
2	9,08	-1,68	7,4
4	9,45	6,92	16,37
6	9,69	8,81	18,50
8	9,93	9,06	18,99

Les résultats obtenus montrent clairement que l'étendue de la réaction de cyanoéthylation augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium ; mais la plus grande solubilité de l'hémicellulose et de la lignine en solution alcaline concentrée fait augmenter légèrement les PMTA, ce qui risque d'affecter négativement les caractéristiques mécaniques de la fibre [13]. Pour ces considérations, les expériences ultérieures ont été menées avec une solution d'hydroxyde de sodium de 4%.

Effet du temps réactionnel

Une première série d'expériences a été menée à température ambiante: 25°C pour des temps réactionnels croissants, avec une solution d'hydroxyde de sodium de 4%. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Tableau II Effet du temps réactionnel sur la réaction de l'acrylonitrile sur les fibres d'alfa à 25°C (PMTA = 9.45 %)

Temps (heures)	1	2	3	4	5
Gain de masse rectifié (%)	13,13	16,37	17,69	18,49	19,97
Taux d'azote ($\pm 0.3\%$)	2,6	3,1	3,8	4,0	4,1

L'évolution du gain de masse et du taux d'azote des fibres d'alfa après cyanoéthylation montre que le taux de cyanoéthylation est une fonction croissante du temps. La réaction est plus rapide pendant les premières 3 heures, puis elle progresse plus lentement si on prolonge le temps de réaction.

Une deuxième série d'expérience a été menée à la température de 60°C. Les résultats sont consignés dans le tableau III.

Tableau III Effet du temps réactionnel sur la réaction de l'acrylonitrile sur les fibres d'alfa à 60°C (PMTA = 9.45 %)

Temps (heures)	0,17	0,5	1	2	3
Gain de masse rectifié (%)	12,25	15,25	18,65	15,05	Destruction des fibres

Comparés aux résultats de la cyanoéthylation à température ambiante, ces résultats montrent que la réaction est plus rapide quand la température augmente, mais à partir d'un temps réactionnel de 1 heure, on remarque un début de destruction des fibres probablement par dissolution de la lignine dans l'acrylonitrile à cette température ce qui expliquerait la baisse du gain en masse puis une destruction totale des fibres pour des temps réactionnels croissants.

Analyse des spectres FTIR

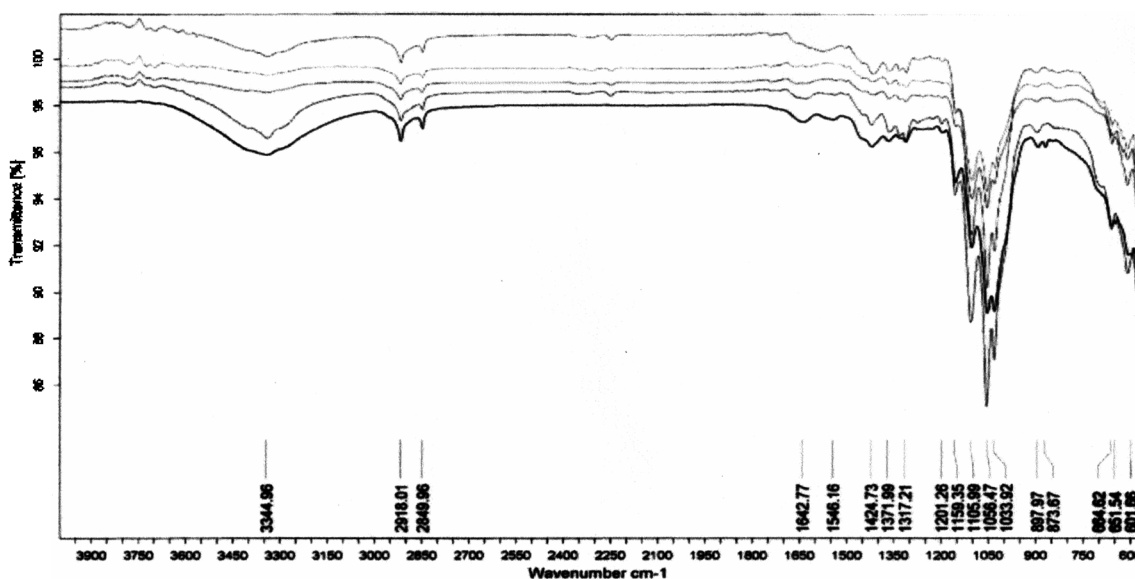


Figure 2 (du bas vers le haut) Spectres FTIR des fibres non modifiées et des fibres cyanoéthylées pendant 1, 2, 3 et 4 heures

Les spectres infrarouge (du bas vers le haut) correspondent respectivement à celui des fibres non traitées et à ceux des fibres cyanoéthylées pendant 1, 2, 3 et 4 heures à 25°C. L'examen de ces spectres rend compte de la réaction qui a eu lieu entre les groupes hydroxyles des fibres d'alfa et l'acrylonitrile.

En effet, le 1^{er} spectre du bas correspondant à l'alfa non modifiée ne montre aucun pic dans la région comprise entre 2240 et 2260 cm⁻¹. A partir du 2^{ème} spectre (en montant vers le haut), on commence à voir dans cette zone la bande de vibration de la fonction -C≡N qui augmente légèrement d'intensité en passant aux 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} spectres.

Les bandes d'absorption vers 3400 cm⁻¹ sur tous les spectres sont dues aux groupes O-H. Pour des temps réactionnels croissants, on observe une diminution de ces bandes attribuées à la diminution des groupes hydroxyles par la réaction suivante :



Cette étude montre que la cyanoéthylation des fibres longues d'alfa à des taux maîtrisés, peut être obtenue en agissant sur la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, sur la température et/ou sur le temps réactionnel. La réaction est plus rapide quand la température est plus élevée, mais des températures plus basses et une alcalinisation des fibres avec une solution d'hydroxyde de sodium de 4% permettent d'éviter la délignification de la fibre et de mieux la conserver.

CARACTERISTIQUES DES FIBRES D'ALFA CYANOETHYLEES

Des essais de traction ont été effectués sur des fibres d'alfa non modifiées et sur des fibres d'alfa cyanoéthylées pendant des durées de 1, 2, 3, 4 et 5 heures à 25°C, et préalablement alcalinisées avec une solution d'hydroxyde de sodium à 4%.

Les courbes suivantes montrent l'évolution de la contrainte de rupture et du module d'élasticité des fibres d'alfa non traitées et des fibres d'alfa cyanoéthylées, en fonction du temps réactionnel.

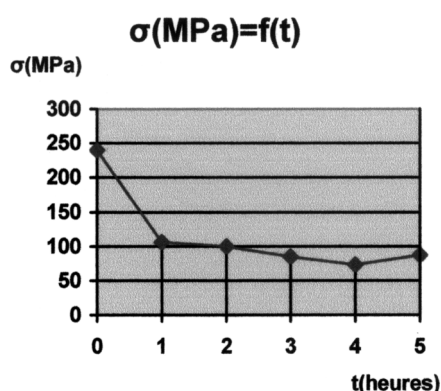


Figure 1 Effet du temps de réaction sur la contrainte de rupture de la fibre

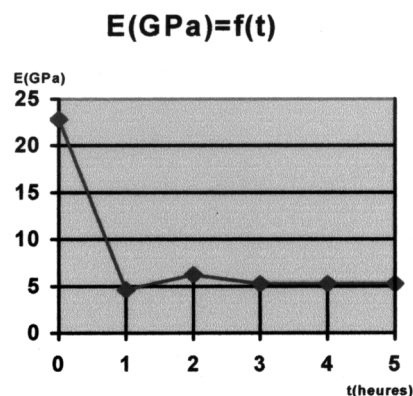


Figure 2 Effet du temps de réaction sur le module d'élasticité de la fibre

Ces courbes montrent une baisse considérable de la contrainte de rupture et du module d'élasticité des fibres traitées. Les fibres deviennent donc fragiles. Une explication possible de ces résultats serait que la lignine qui assure le rôle de soutien pour la fibre subit une dissolution progressive au cours de l'immersion dans l'acrylonitrile. Mais ni l'examen de l'évolution du diamètre des fibres et ni celui de leur densité ne permettent de confirmer ou d'infirmer la délignification. En effet, la cyanoéthylation et la délignification agissent dans deux sens opposés sur le diamètre et la densité des fibres.

Par contre, l'examen des spectres FTIR des fibres montre une atténuation progressive en fonction du temps réactionnel des deux bandes d'absorption vers 1540 et 1640 cm^{-1} caractéristiques du noyau aromatique de la lignine. De plus, la micrographie électronique à balayage des fibres dans le sens longitudinal montre de plus en plus d'ordre dans la disposition des fibres ultimes de cellulose pour des temps réactionnels croissants, donc de moins en moins de lignine entre les fibrilles.

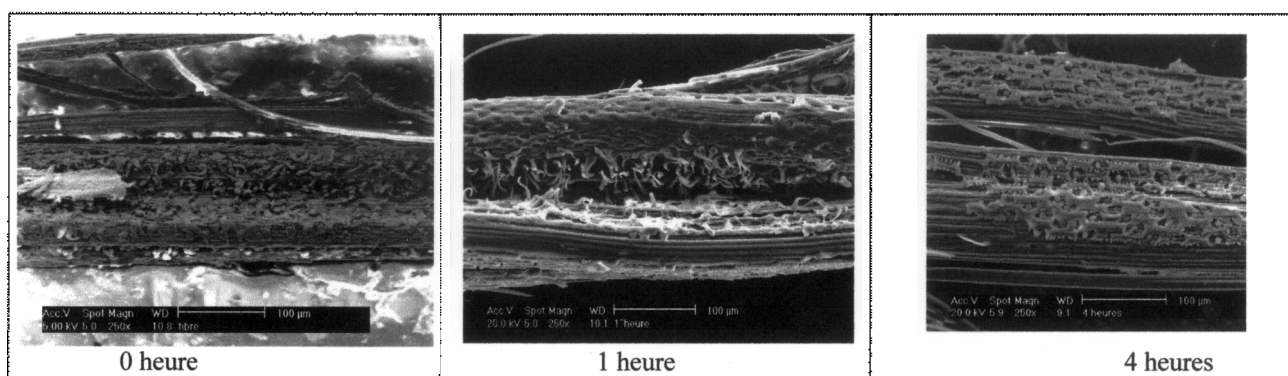


Figure 4 Micrographie électronique à balayage d'une fibre non traitée et de deux fibres cyanoéthylées pendant 1 heure et 4 heures

De plus, le nombre de liaisons hydrogène reliant les fibres de cellulose entre elles et à la lignine diminue au fur et à mesure que les groupes $-\text{OH}$ sont remplacés par $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$. Cette diminution, ajoutée à la délignification aura pour effet évident la fragilisation de la fibre.

Evolution de l'hydrophilie des fibres

Les fibres d'alfa en tant que fibres cellulosiques ont un caractère hydrophile qui se définit par le pouvoir d'absorption de l'humidité. L'évolution de cette caractéristique à 25°C et à un taux d'humidité de 65% est montrée dans la figure 5.

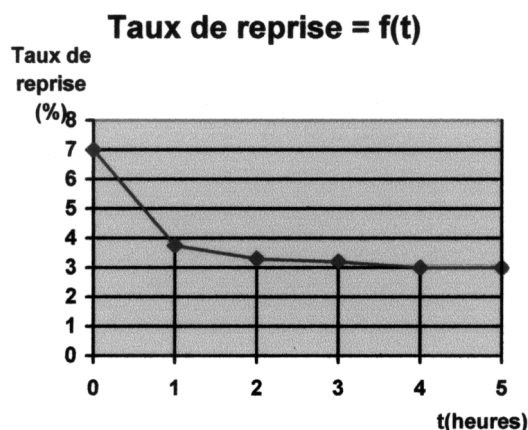


Figure 5 Evolution du taux de reprise de l'humidité des fibres en fonction du temps de réaction

Les groupes $-O-CH_2-CH_2-CN$ étant moins polaires que les groupes $-OH$, donc moins hydrophiles, abaissent la reprise d'humidité des fibres.

CONCLUSION

La cyanoéthylation des fibres longues d'alfa à des taux maîtrisés est possible en agissant sur l'un des facteurs suivants : la température, le temps et la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium. La cyanoéthylation permet de diminuer considérablement l'hydrophilie des fibres d'alfa. Les facteurs qui permettent d'augmenter le rendement de la réaction de cyanoéthylation sont les mêmes que ceux qui augmentent la fragilité des fibres obtenues. Ces facteurs sont : la température, le temps et la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium. D'autres voies de modification chimique, moins traumatisantes pour la fibre seront à explorer comme l'acétylation ou la benzoylation

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sapuan SM, Harimi M, Maleque MA. *Arab J Sci Eng* **2003**, 28(2B), 171.
- [2] Luo S, Netravali AN. *Polym. Compos.*, **1999**, 20 (3), 367.
- [3] Mukherjee, R. N. ; Pal, S. K. ; Sanyal, S. K. *J Appl Polym Sci.*, **1983**, 28, 3029.
- [4] Bowen, D. H. ; Wells, H. Paper presented at the SPI Reinforced Plastics and Composites Conference, New Orleans, LA, Feb. 4, 1980.
- [5] Saha, A. N., Lakkad, S. C. *Fiber Sci Technol.*, **1981**, 14, 319.
- [6] G. C. Daul, R. M. Reinhard, and J. D. Reid, *Text. Res. J.*, **1955**, 25, 246.
- [7] T. J. Hamaya, *Appl. Polym. Sci.*, **1978**, 22, 875.
- [8] M. H. El-Rafie, E. M. Khalil, S. A. Abdel-Hafiz, and A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 311.
- [9] A. K. Saha and B. C. Mitra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 62, 733.
- [10] S. S. Reddy and S. K. Bhaduri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 39, 533.
- [11] A. Cuendo, *Flore analytique et synoptique de la Tunisie*. Tunis, **1954**, p. 234.
- [12] S. Ben Brahim, R. Ben Cheikh et M. Baklouti. *The alfa fibers in composite materials*. 13^{ème} J.S.C de Tunisie. Monastir 2000.
- [13] N. N. Das, S. C. Das, A. S. Dutta, and A. Roy, *Carbonhydr. Res.*, **1981**, 94, 73.