

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'environnement
Laboratoire des Science et Techniques de l'Environnement
Mémoire de Master
Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie de l'Environnement

Elaboration de nanocomposites avec fibres végétales comme renfort et applications dans le domaine de l'environnement

Mohamed Lamine BOUKHENANE

Sous la direction de Mme N.BELHANECHÉ, Professeur

Et de Mme N.LARDJANE, MCA

Présenté et soutenu publiquement le 20 juin 2016.

Composition du Jury :

Président :	Mr R. KERBACHI	Professeur, ENP Alger.
Promoteur :	Mme N.BELHANECHÉ	Professeur, ENP Alger.
Co- Promoteur :	Mme N.LARDJANE	MCA, Univ. Tizi-Ouzou.
Examineur :	Mme B.BOUBEKEUR	MCB, Univ. Boumerdes.

ENP 2016.

ملخص

في هذا العمل تم التركيز على مختلف التقنيات المستخدمة في تطوير مركبات النانو بواسطة الألياف النباتية المعززة. هذه الطريقة الجديدة في تقيم الموارد المتجددة تسمح بالحصول على مواد أكثر فعالية تلبي المتطلبات الاقتصادية والبيئية. الأسباب التي جعلت من استعمال هذه المواد نشيطة في العديد من المجالات الملخصة خلال هذا العمل.

كلمات مفتاحية: مركبات ، مركبات النانو، نانو مدعم ، ليف نباتي.

ABSTRACT

In the context of this work, the main focus was on the description of the various techniques involved in the development of nano-composite materials reinforced with vegetable fibers. This new way of valuing a renewable resource allows to obtain a more efficient material that meets the economic and environmental requirements, the reasons why the utilization of these materials increased in many areas that are summarized in this work.

keywords: composite, nano-composite, nano-reinforcement, vegetable fiber.

RESUME

Dans le cadre de ce travail, l'accent a été porté sur la description des différentes techniques qui interviennent dans l'élaboration des matériaux nano-composites renforcés par des fibres végétales. Cette nouvelle voie de valorisation d'une ressource renouvelable permet l'obtention d'un matériau plus performant qui répond aux exigences économiques et environnementales, raisons pour lesquelles l'utilisation de ces matériaux est devenue active dans de nombreux secteurs qui sont résumés dans le présent travail.

Mots clés : composite, nano-composite, nano-renfort, fibre végétale.

Remerciement

Je remercie tout d'abord ALLAH tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté pour arriver au bout de ce travail.

Ainsi que mes parents à qui je voue une reconnaissance infinie pour leur soutien et leur patience.

Je remercie en premier lieu Mme N.BELHANECHÉ professeur à L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE d'avoir accepté d'être ma promotrice et de me proposer ce sujet de projet de fin d'étude très intéressant, ainsi que pour son aide, sa patience, sa rigueur dans le travail et ses conseils.

Je tiens à remercier profondément Mme N.LARDJANE pour son encadrement, ses conseils éclairés et toute la confiance qu'elle m'a témoignée tout au long de mon projet.

Je voudrais adresser mes vifs remerciements aux membres du jury :

Monsieur R. KERBACHI, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Madame B. BOUBEKER d'être parmi les membres du jury et de me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Dédicaces

A mes chers parents qui m'ont tout donné et qui ont su avec leurs précieux conseils m'inspirer le sens de la vie.

A mes frères et sœurs et toute ma famille.

A akram , aymen , jihane et razane

A ceux qui m'ont aidé de près et de loin

A tous mes amis....

Mohamed Lamine BOUKHENANE

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENT	
DEDICACE	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
ABREVIATIONS ET NOTATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	9
Chapitre 1: Connaissances actuelles sur les nano-composites	
1.1. INTRODUCTION	12
1.2. Matériaux nano-composites	13
1.2.1. Définition	13
1.2.2. Morphologie des nano-composites	14
1.2.3. Nano-composites synthétiques	14
1.2.4. Nano-composites naturels	14
1.2.5. Nano-composite à matrice polymère	15
1.3. Nano-renforts	15
1.3.1. Les modes de production des nano-charges	16
1.3.2. Les renforts plaquettaires	16
1.3.3. Nanotubes de carbone	17
1.3.4. Nano-fibres de polymère	18
1.4. PREPARATION DES NANOCOMPOSITES A BASE POLYMERE	19
1.4.1. L'intercalation en solution	19
1.4.2. Polymérisation in-situ	20
1.4.3. Procédé par voie fondue	20
1.4.4. Techniques utilisées pour la caractérisation des nano-composites	20

Chapitre 2: De la fibre végétale aux matériaux nano-composites

2.1. INTRODUCTION	22
2.2. LA FIBRE VEGETALE.....	23
2.2.1. Composition de la fibre végétale.....	24
2.2.2. La cellulose	25
2.2.3. Hiérarchie de structure dans la cellulose native	27
2.3. NANO-COMPOSITE A BASE DE FIBRES VEGETALES	28
2.3.1. Récupération et traitement des fibres végétales	28
2.3.2. Isolation de la cellulose	29
2.3.3. Extraction des nano-charge de cellulose.....	31
2.3.3.1. Production des MFC	31
2.3.3.2. Production des NCC	32
2.3.4. Procédés d'élaboration des nano-composites à matrice polymère avec fibres végétales	34
2.3.4.1. Coulée-évaporation.....	34
2.3.5.3. Extrusion	36
2.3.5. Problèmes d'élaboration des nano-composite avec la fibre végétale	36

Chapitre 3: Applications des nano-composites avec fibres végétales

3.1. INTRODUCTION	38
3.2. APPLICATIONS DES NANO-COMPOSITES	39
3.2.1. Secteur de l'automobile	39
3.2.2. Mobilité et transport	40
3.2.3. Les nano-biocomposites dans la production de l'énergie éolienne	40
3.2.4. Aéronautique.....	40
3.2.5. Aménagement de la maison	40
3.2.6. Produits de consommation courante.....	41
3.2.7. Sports et loisirs.....	41
3.2.8. Nautisme	41
CONCLUSION GENERALE	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1 – Structure d’un matériau composite.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure 1.2 – Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrées a)NC avec tactoïdes, b) NC intercalé c)NC exfolié.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure 1.3 – Modélisation d’un nanotube de carbone manoparoi</i>	<i>9</i>
<i>Figure 2.1 – Classification des fibres naturelles.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure 2.2 – Structure du bois</i>	<i>14</i>
<i>Figure 2.3 –Représentation schématique de la hiérarchie de structure à laquelle participe la molécule de cellulose native dans les parois de cellules végétales</i>	<i>17</i>
<i>Figure 2.4 – Des cellules végétales aux microfibrilles de cellulose.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 2.5 – Schéma représentatif de la préparation des NCC (à gauche) les NFC (à droite).</i>	<i>23</i>
<i>Figure 2.6 –Préparation de films nano-composites renforcés par des NCC à partie de latex d’un polymère</i>	<i>25</i>
<i>Figure 3.1 –Intérieur de portière Mercedes à base de fibres végétales</i>	<i>28</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 2.1 – Composition chimique des fibres végétales issues de différentes origines....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 2.2 – Composition en cellulose de quelques fibres végétales</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 2.3 – Taux de cristallinité de la cellulose.....</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 2.4 – Propriétés physiques des fibres naturelles les plus courantes.....</i>	<i>16</i>

ABREVIATIONS ET NOTATIONS

PE : polyéthylène.

PP : polypropylène.

PLA : acide polylactique.

DP : degré de polymérisation.

PHAs : polyhydroxyalcanoate.

PVA : polyalcool de vinyle.

PCL : polycaprolactone.

NC : nano-composite.

NCP: nano-composite polymère.

NTC: nanotube de carbone.

NCC : nano-cristaux de cellulose.

MFC : micro-fibrille de cellulose.

DRX : diffraction des rayons X

cm : centimètre.

µm : micromètre.

nm : nanomètre.

MPa : méga pascal.

GPa : giga pascal.

kV : kilo volt.

°C : degré Celsius.

g : gramme

INTRODUCTION GENERALE

Qu'ils soient destinés à des applications dites de haute performance (comme dans l'industrie aéronautique ou aérospatiale) ou à la diffusion de masse (comme dans le domaine de l'automobile), les matériaux composites font partie intégrante de notre société.

Ces matériaux, à base de renforts (fibres de verre ou de carbone ou encore argiles dans la plupart des cas) dispersés dans des matrices polymères, céramiques ou métalliques, présentent en effet de nombreux avantages par rapport aux matériaux traditionnels comme leur légèreté, leur résistance mécanique et chimique ou encore le vaste choix de formes qu'ils autorisent. Dans certains cas, la durée de vie des équipements constitués de composites peut être accrue en raison d'une meilleure tenue aux chocs ou encore au feu [1]

Une évolution logique de l'amélioration des performances de ces matériaux a concerné le développement des nano-composites, c'est-à-dire des matériaux composites structurés, pour au moins une des phases, à l'échelle nanométrique. En effet, l'introduction de charges de taille nanométrique permet de créer une surface interfaciale de l'ordre de centaine de mètres carrés par gramme de matériau, exacerbant ainsi les propriétés macroscopiques.

Les nouvelles réglementations et l'évolution sociétale, économique, environnementale et sanitaire nous incitent à concevoir et développer des produits plus légers, plus performants, plus respectueux de l'environnement mais également plus compétitifs. Dans ce contexte, le remplacement progressif des matériaux traditionnels (fibres, matrices et mousses synthétiques) par des matériaux d'origine renouvelable à plus faible impact environnemental est un enjeu primordial. Dans cette optique, la biomasse végétale est une source de matière renouvelable importante qui offre une alternative intéressante. En effet, l'exploitation de la biomasse végétale, dont la production annuelle est estimée à 172 milliards de tonnes de matière sèche, permet d'obtenir une très grande diversité de matériaux et de briques élémentaires parmi lesquelles : les nano-fibrilles de cellulose (NFC), particules élémentaires de taille nanométrique qui renforcent la paroi des fibres ligno-cellulosiques.

L'objectif principal de ce mémoire est de mettre en surbrillance les différentes voies et procédés permettant l'obtention d'un matériau nano-composite renforcé par des fibres d'origine végétale. Les diverses applications de ce type de matériaux avancés sont aussi présentées dans ce travail.

Le présent manuscrit comporte trois chapitres : un premier chapitre rappelle quelques connaissances actuelles sur les nano-composites et les nanoparticules de renforcement. Le deuxième chapitre porte sur l'étude des différentes techniques qui interviennent dans l'élaboration et la synthèse des nano-composites renforcés par des fibres végétales. le troisième chapitre s'intéresse aux applications de ce type de nano-composite dans le domaine de l'environnement.

Enfin, une conclusion générale vient en dernier lieu pour discuter les différents points abordés auparavant.

Chapitre 1.

Chapitre 1

Connaissance actuelles sur les nano-composites

1.1. INTRODUCTION

Les matériaux composites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion dont l'une en générale est une phase continue et représente la matrice, et l'(les) autre(s) constitue(nt) les charges dispersées à l'intérieur de cette matrice. La taille de ces charges va définir le type de composite : micro, nano... Le rôle de cette seconde phase est soit d'améliorer la ténacité du matériau (seconde phase moins rigide que la matrice), soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice).

Selon la forme des charges on peut aussi distinguer différentes classes de matériaux composites : les matériaux composites à renforts particuliers, ceux à renforts fibreux et les composites stratifiés composés d'un empilement de matériaux différents.

Les propriétés du matériau composite dépendent fortement du choix des charges (taille, forme, propriétés intrinsèques) et de sa mise en œuvre, cette dernière conditionnant la dispersion

et l'orientation des charges [2]. Le schéma général d'un matériau composite est donné sur la Figure 1-1.

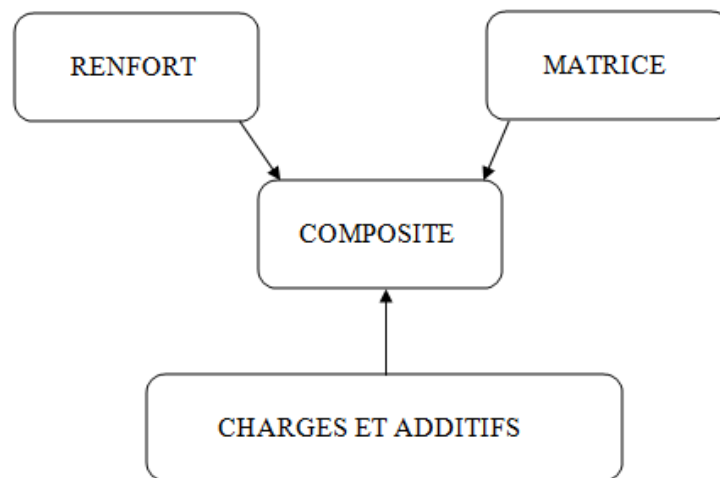


Figure 1-1 : Structure d'un matériau composite [3]

1.2. MATERIAUX NANO-COMPOSITES

1.2.1. Définition

Les nano-composites sont définis comme des matériaux multiphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des particules dont au moins l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique. Au cours des vingt dernières années, des matériaux composites renforcés par des nano-charges ont conduit à des améliorations remarquables de propriétés par rapport à celles des matériaux composites présentant des charges micrométriques. Cet effet est attendu par la taille nanométrique des objets et de la distance entre nanoparticules (nano-objets) proche de la dimension d'une macromolécule [4].

On peut distinguer trois types de nano-objets suivant leur facteur de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre) :

- Les nano-objets iso-dimensionnels lorsque les trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules de silice sphérique ;
- Les nano-objets tubulaires lorsque deux dimensions sont nanométriques comme les nanotubes de carbone et les nano-fibrilles de cellulose ;
- Les nano-objets lamellaires lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite), ses dimensions latérales variant de 0,1 à quelques microns.

Les nano-charges présentent l'intérêt de conférer une grande surface d'échange avec la matrice pouvant atteindre une valeur de 700 m²/g lorsque la dispersion est optimale. Par conséquent, différentes améliorations du comportement physique des polymères peuvent être alors attendues et ceci pour de faibles taux de charges (quelques %).

Une augmentation de la tenue thermique des nano-composites est également constatée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes des polymères en interaction avec la surface des nano-charges.

Les nano-charges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz [4]. En effet, la dispersion des nano-charges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant.

1.2.2. Morphologie des nano-composites

Des métaux, des céramiques, des polymères thermodurcissables ou thermoplastiques sont fréquemment utilisés comme matrice. L'ajout d'un renfort est utile pour améliorer les caractéristiques mécaniques. La matrice a pour rôle de transférer des sollicitations mécaniques aux renforts. Elle protège le renfort vis-à-vis des agressions extérieures. La matrice doit donc être déformable et posséder une bonne compatibilité avec le renfort. Compte tenu de ces contraintes, les matrices utilisées sont souvent des polymères, modifiés par différents adjuvants et additifs : greffe de tête polaire, agents de moulage, stabilisants, antioxydants, pigments [5].

1.2.3. Nano-composites synthétiques

Les nano-composites conventionnels ou synthétiques produits à partir d'une matrice et un renforcement nanométrique non renouvelables et non biodégradable représentent la plus grande partie de ces matériaux élaborés actuellement à l'échelle industrielle.

Ces matériaux sont généralement fabriqués à partir d'une matrice polymère, céramique ou métallique renforcée par des nano fibres de verre, de carbone, des nanotubes de carbone ou des particules en silice...

1.2.4. Nano-composites naturels

Une large variété de nanostructures et nano-composites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures.

Les nanobiocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium. Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent, de ce fait, dans la classification de nano-composites.

Un matériau est "nanobiocomposite" quand sa matrice ou son renfort nanométrique, ou bien les deux, sont issus de la biomasse (végétale ou animale). Ils peuvent être fabriqués à partir de fibres naturelles ou synthétiques et de polymères non biodégradables dérivés du pétrole (PE, PP, époxy,...) ou de biopolymères (PLA, PHAs,...). Les nanobiocomposites fabriqués à partir de fibres issues des plantes (fibres naturelles) et de polymères biosourcés (biopolymères, bioplastiques) sont souvent appelés "composites verts" [6].

1.2.5. Nano-composite à matrice polymère

Les matériaux nano-composites sont constitués d'une matrice organique polymère thermodurcissable ou thermoplastique et d'une structure de renfort nanométrique pouvant se présenter sous forme de particules, de plaquettes, ou de fibres.

Généralement une matrice polymère est constituée d'une résine dans laquelle on ajoute des renforts pour améliorer ses caractéristiques. Il existe deux grandes classes de matrices polymères :

- Les matrices résineuses ;
- Les matrices élastomères

Les résines utilisées sont des polymères. Elles sont commercialisées sous forme de solution contenant les polymères non réticulés. Le rôle du solvant est d'empêcher la jonction entre les macromolécules pré-polymérisées. Ces résines se subdivisent en deux catégories : les résines thermoplastiques, et les résines thermodurcissables.

1.3. NANO RENFORTS [5]

Une nanoparticule (nano-renfort) est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes. L'ensemble des nanoparticules peut se décrire en fonction de différents paramètres :

- Leurs sources (naturelles/anthropiques) ;

- Leurs dimensions et leurs formes (objet à 1,2, ou 3 dimensions nanométrique) ;
- Leur composition chimique (particules carbonées, particules organiques, sulfates, nitrates, particules métalliques, ou céramique, polymères et autres).

1.3.1. Les modes de production des nano-charges

On distingue deux voies de production des nano-objets : une voie ascendante et une autre descendante [7] :

- La voie descendante (top-down) consiste à fractionner un matériau classique jusqu'à obtenir la dimension voulue. Ainsi dans le secteur d'électronique, se sont développés, par miniaturisation, d'abord des composants micrométriques, puis des composants nanométriques.
- La voie ascendante (bottom-up) permet d'assembler la matière atome par atome, pour construire des molécules. Elle concerne par exemple les nanotubes de carbone et les fullerènes. Elle fait appel le plus souvent à des méthodes physique (pyrolyse laser, micro-ondes...) chimiques (techniques sol-gel, réaction en phase vapeur, liquide, solide...) et mécaniques. La production de nanotube requiert d'autres méthodes.

1.3.2. Les renforts plaquettaires

Les renforts de type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nano-composite et sont, actuellement, les systèmes les plus étudiés. Cela s'explique par leur abondance et par le fait que la chimie de l'intercalation de matériaux a été largement étudiée (Figure 1-2)

Le renfort le plus couramment utilisé est l'argile (montmorillonite), pour deux raisons : son abondance naturelle et son facteur de forme élevé (parmi les plus élevés dans la famille des silicates).

L'obtention d'un nano-composite à matrice polymère nécessite que chaque feuillet constituant l'argile se trouve dispersé dans la matrice. Dans ces conditions on parle d'exfoliation.

L'exfoliation d'une argile dans une matrice polymère n'est pas une chose simple. La préparation d'un nano-composite polymère/argile nécessite, dans une première étape, de casser les interactions entre feuillets individuels (on parle alors d'intercalation), puis d'assurer leur dispersion dans la matrice polymère (exfoliation) [8].

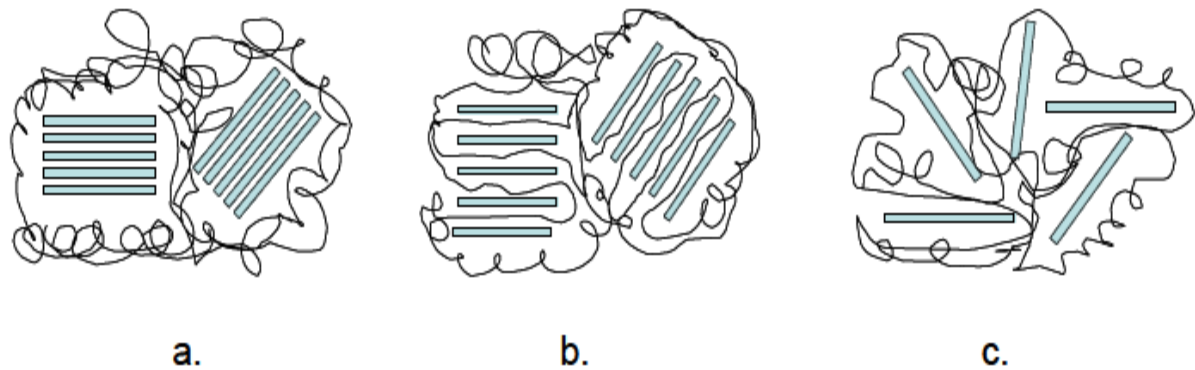


Figure 1-2 : Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrés : a) NC avec tactoïdes b) NC intercalé c) NC exfolié [8]

1.3.3. Nanotubes de carbone

Révélés au monde en 1991, les nanotubes de carbone (NTC) ressemblent à des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et fermés à leurs extrémités par des demi-sphères semblables à des fullerènes (Figure 1-3) [9].

Le graphène est le nom que l'on donne à un plan d'atomes de carbone assemblés en 2 dimensions (2D) selon une structure en nid d'abeille. Il peut être considéré comme un matériau 2D parfait puisqu'il n'est constitué que d'une seule couche d'atomes. On distingue deux familles de nanotubes de carbone [9] :

- Les monoparois ou monofeuillets, constitués d'un seul feuillet de graphène.
- Les multiparois ou multifeuillets, constitués de plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres à la manière des poupées russes ou bien d'un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même

Les feuillets de graphène peuvent s'enrouler de différentes manières. L'hélicité des nanotubes va donc différer, conduisant ainsi à différentes structures atomiques des nanotubes de carbone : zig-zag, fauteuil ou chiral.

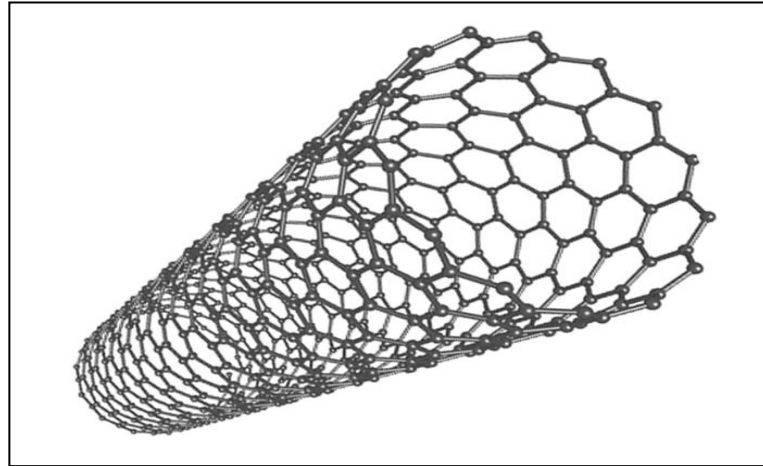


Figure 1-3 : Modélisation d'un nanotube de carbone monoparoï [9]

1.3.4. Nano-fibres de polymère

Les premiers brevets datent de 1930 et l'électro-filage en milieu solvant a connu un regain d'intérêt dans les années 90. Le principe est simple : un polymère en solution est éjecté et étiré par un champ électrique de 10 à 80 kV. Le filage du polymère se réalise lorsque les forces électrostatiques à la surface du liquide surpassent sa tension superficielle et engendrent l'éjection du polymère électriquement chargé qui frappe une surface cible appelée collecteur.

La répulsion des charges dans le polymère étire celui-ci pour former des nano-fibres qui se déposent en voiles fibreux (non-tissés) de moins de 10 grammes par m². Des nano-fibres de diamètre inférieur à 500 nm, voire entre 50 et 150 nm, sont produites par ces procédés d'électrospinning. La légèreté et l'extrême finesse des fibres permettent d'envisager des applications dans les domaines du médical et de la filtration. Des filtres à haute performance pour le secteur automobile sont recouverts de nano-fibres.

Le polyalcool de vinyle (PVA) est le polymère le plus étudié jusqu'à maintenant car il présente l'avantage d'être facilement mis en solution dans l'eau. Des recherches avec d'autres polymères en solution ont été réalisées comme les polyamides ou la soie dans l'acide formique, l'acidepolylactique dans le chloroforme, le chitosane dans l'acide acétique, le polyacrylonitrile ou le polyuréthane dans la DMF [10,11].

1.4. PREPARATION DES NANOCOMPOSITES A BASE POLYMERE [4]

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice. En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter feuillet hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de « prétraiter » les nano-charges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nano-composites à matrice polymères (NCP). Les principales sont :

- Le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant) ;
- Le mélange dans le polymère fondu ;
- La polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules.

1.4.1. L'intercalation en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [12], ce qui favorise la formation du nano-composite.

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène [13-15] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

1.4.2. Polymérisation in-situ

Dans une seconde méthode, les problèmes connus auparavant ont été surmontés en mélangeant les silicates au monomère en même temps que l'initiateur de polymérisation et/ou le catalyseur. La réaction est alors une polymérisation intercalaire du monomère. Le monomère intercalé n'est pas nécessairement identique, comme par exemple le diacétone acrylamide. Par cette méthode la formation de NCP avec des polymères non polaires est également possible. Les monomères en fait non polaires peuvent pénétrer plus facilement que leurs polymères respectifs dans la galerie de la couche interfoliaire en raison d'une plus petite perte d'entropie pour l'intercalation [16-19].

1.4.3. Procédé par voie fondue

Le procédé par voie fondue consiste à mélanger l'argile avec le polymère fondu. Bien que la polymérisation in-situ soit un procédé envisageable, le procédé par voie fondue est bien évidemment le plus intéressant à l'échelle industrielle. Dans ce cas, la dispersion de l'argile dépend fortement du choix du surfactant et des conditions de mise en œuvre [7].

1.4.4. Techniques utilisées pour la caractérisation des nano-composites

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et l'observation par la microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nano-composite [20,21], et aussi pour étudier la cinétique de l'intercalation du polymère à l'état fondu [22], par le suivi de la position, la forme et l'intensité des réflexions basal des couches silicates. La structure du nano-composite (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée, par exemple, dans un nano-composite exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la délamination des couches silicates originales dans la matrice polymère apparaît dans la disparition éventuelle d'une diffraction de rayons X des couches silicates. D'autre part, pour les nano-composites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparaît dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large.

Chapitre 2.

Chapitre 2

De la fibre végétale aux matériaux nano-composites

2.1. INTRODUCTION

De nos jours, l'utilisation des ressources renouvelables dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente. Ces matériaux possèdent la capacité de se renouveler naturellement (leur utilisation est devenue une nécessité car, avec l'épuisement des ressources fossiles, l'émission des gaz à effet de serre et le problème de la gestion des déchets, il est indispensable de trouver des solutions pour le respect de l'environnement). Parallèlement, l'industrie plastique est en pleine expansion. C'est dans ce cadre, que de nouveaux matériaux, résultant du mélange de ses constituants provenant de la biomasse avec les matériaux plastiques, de plus en plus performants sont mis au point. Ces matériaux ont l'avantage d'être biodégradables et renouvelables... [23].

2.2. LA FIBRE VEGETALE

Les fibres végétales sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et l'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les nano-composites renforcés de fibres végétales ont reçu une attention croissante, auprès de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres végétales qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges (Figure 2-1) [24]

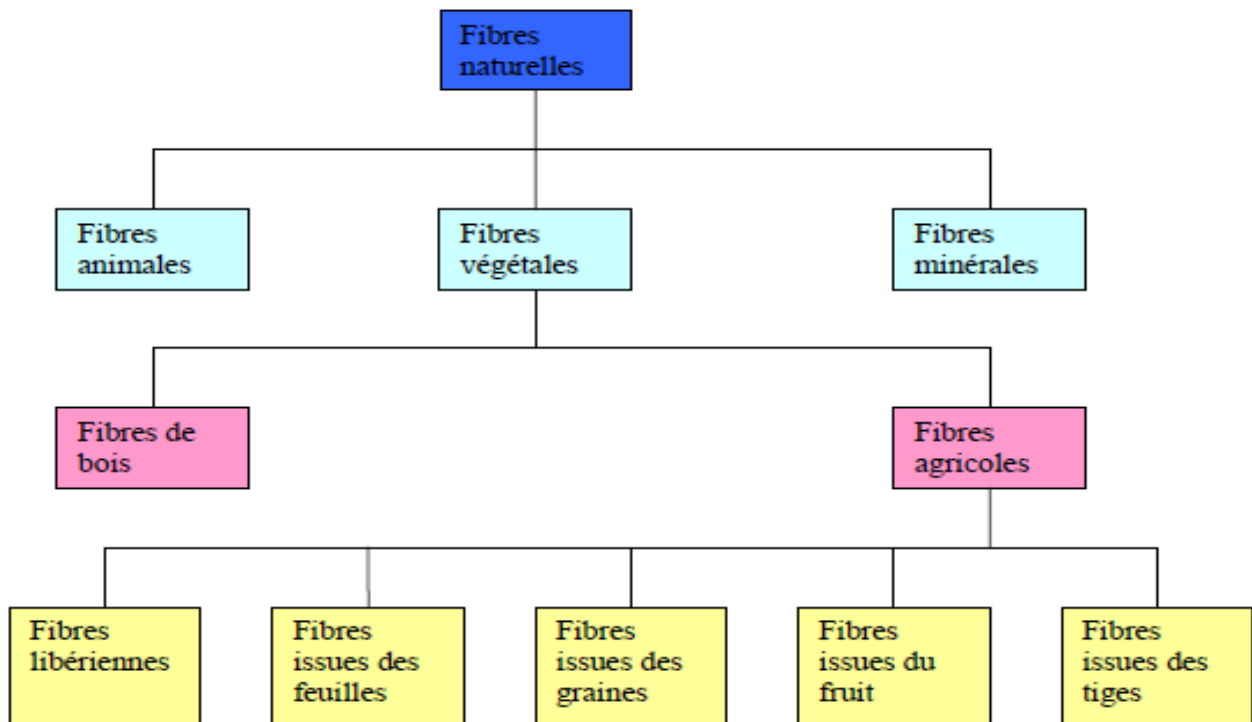


Figure 2-1 : Classification des fibres naturelles [25,26]

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres végétales [27]:

- Suivant l'organe de la plante dont elles sont issues, les fibres végétales peuvent être classées en fibres de tiges (Kénaf, Jute, Lin, Ramie), et de feuilles (Sisal, Abace, Paille de graminée).
- Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicellulose) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigide provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kénaf, le chanvre, le sisal, le jute et le lin).
- Suivant leur longueur, les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories : fibres longues, dites libérienne, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes

annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine. et fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues.

2.2.1. Composition de la fibre végétale

Les fibres végétales contiennent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine; il existe aussi, en faible proportion, des constituants extractibles comme les protéines ou encore des composées inorganiques. La proportion d'holocellulose (comprenant la cellulose et l'hémicellulose) et de lignine varie selon les fibres naturelles et l'âge de ces fibres. La composition dépend de la condition de croissance, de l'âge du végétal, des conditions climatiques et bien sûr de la nature des fibres [28].

Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant l'élément structurant très rigide qui est la cellulose

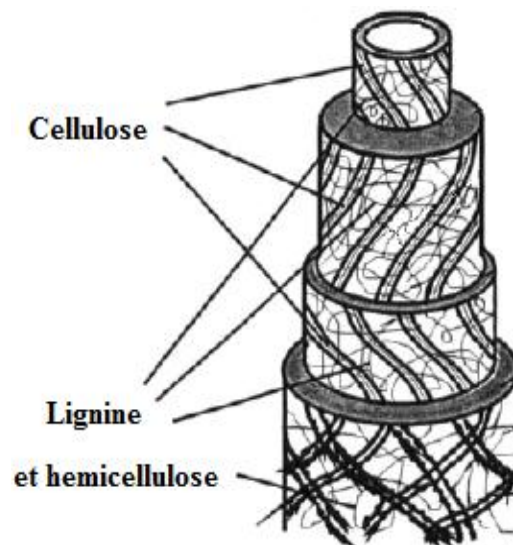


Figure 2-2 : Structure du bois [25]

Une fibre végétale est assimilable à un matériau composite renforcé par des microfibrilles de cellulose. La matrice est principalement composée d'hémicellulose et de lignine. Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé « angle micro fibrillaire ». Celui-ci, existant entre les fibrilles et l'axe de la fibre, conditionne la rigidité de la fibre.

Tableau 2-1 : Composition chimique des fibres végétales issues de différentes origines [4]

Composantes (%)	Coton	Jute	Lin	Ramie	Sisal	Bois
Cellulose	82,7	64,4	64,1	68,6	65,8	40-50
Hémicellulose	5,7	12	16,7	13,1	12	25-40
Pectine	5,7	0,2	1,8	1,9	0,8	-
Lignine	-	11,8	2	0,6	9,9	15-35
Cires	0,6	0,5	1,5	0,3	0,3	-

2.2.2. La cellulose

Bien que la cellulose a été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées.

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréo régulière formée de maillons de glucose. Le nombre de ces maillons ou degré de polymérisation, DP, dépend beaucoup de l'origine de la cellulose ainsi que du traitement subi au cours de son extraction. Le DP peut varier de quelques centaines à des millions d'unités de glucose.

La cellulose est un biopolymère semi-cristallin très abondant sur terre qui représente plus de 50% de la biomasse. Elle forme le squelette rigide d'une grande variété d'espèces et spécialement les végétaux (bois, coton, lin, chanvre,...) et constitue le composant majeur des parois végétales dont il constitue entre 30 et 90 % sec. On la retrouve également dans le monde animal et plus particulièrement dans l'enveloppe externe d'animaux marins, les tuniciers. Le Tableau 2-2 résume la composition en cellulose de quelques fibres naturelles [4]

Tableau 2-2 : Composition en cellulose de quelques fibres végétales [4]

Fibre	(%) de cellulose
Coton	82,7
Jute	64,4
Lin	64,1
Ramie	68,6
Sisal	65,8

La cristallinité de la cellulose, qui correspond à la proportion de régions ordonnées (zones cristallines), varie considérablement avec son origine et avec les traitements physiques et chimiques auxquels elle a été soumise (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Taux de cristallinité de la cellulose [4]

Fibre	Taux de cristallinité (%)
Coton	73
Pulpe de bois	60
Coton mercerisé	51
Cellulose régénérée	35

La disposition des hydroxyles libres des glucoses permet l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires, stabilisant la cellulose dans son orientation linéaire ce qui lui confère une certaine rigidité, et des liaisons intermoléculaires qui relient plusieurs macromolécules et les maintiennent disposées parallèlement. Ainsi, l'association de nombreuses chaînes de cellulose favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudo cristallin et permet la formation de micro-fibrilles. La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non-soluble dans l'eau [4].

Tableau 2-4 : propriétés physiques des fibres naturelles les plus courantes [29]

Fibre	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'élastique (GPa)	Déformation (%)	Densité (g/cm ³)
La soie d'araignée	1300-2000	~30	28-30	1,3
Lin	500-900	50-70	1,5-4,0	1,45
Chanvre	350-800	30-60	1,6-4,0	1,48
Kénaf	400-700	25-50	1,7-2,1	1,3
Jute	300-700	20-50	1,2-3,0	1,3

2.2.3. Hiérarchie de structure dans la cellulose native

La cellulose se présente sous forme de longues chaînes biosynthétisées et cristallisées simultanément, parallèles entre elles et assemblées en nano-fibrilles. L'arrangement de ces nano-fibrilles dépend fortement de leur origine. Dans le cas des végétaux, les nano-fibrilles sont associées entre elles pour constituer les parois cellulaires. Ces dernières sont faites d'un enchevêtrement de nano-fibrilles de cellulose incluses dans une matrice amorphe d'hémicellulose, de pectine, de lignine et de protéines [29,30].

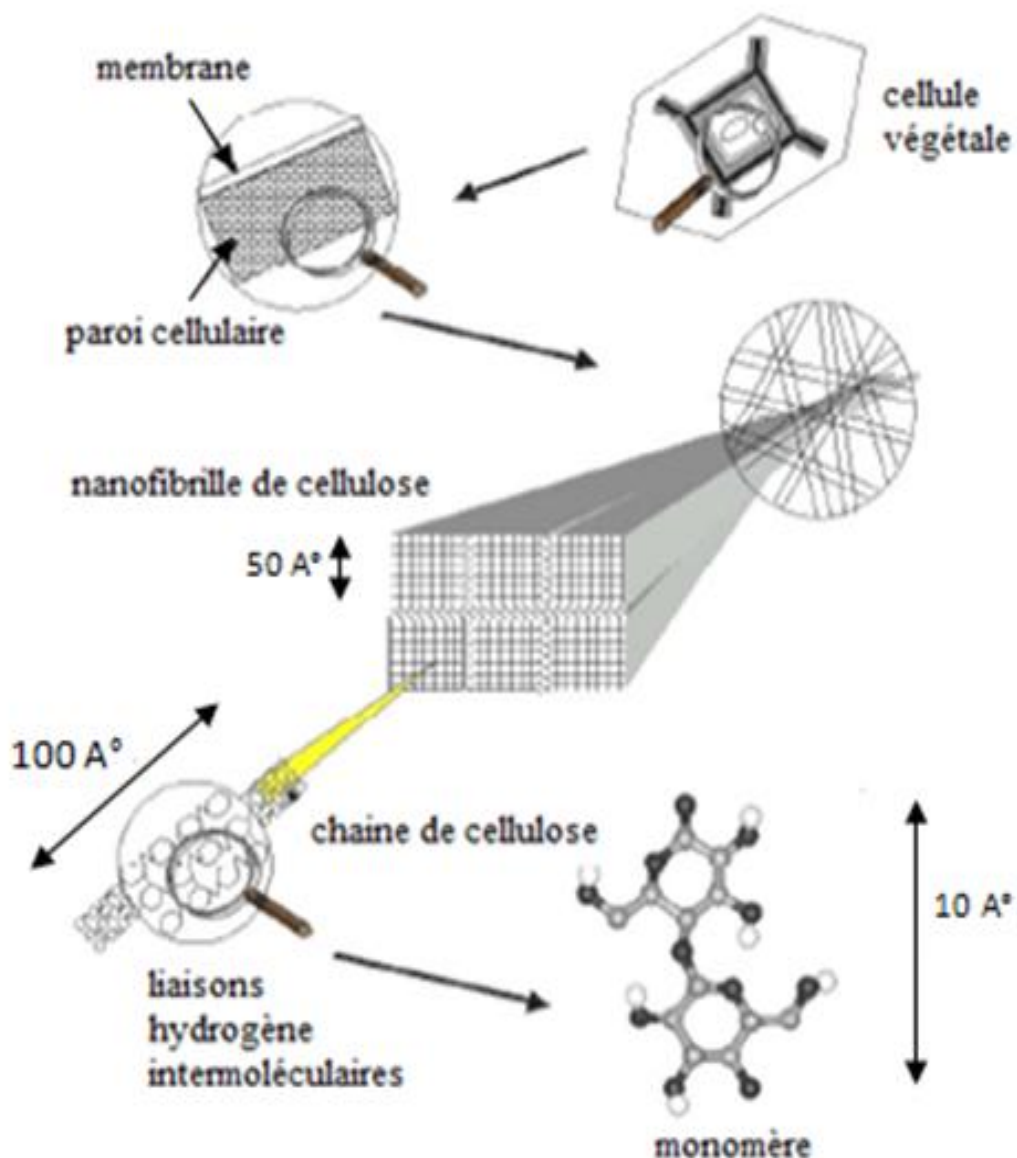


Figure 2-3 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure à laquelle participe la molécule de cellulose native dans les parois de cellules végétales [29,30]

2.3. NANO-COMPOSITE A BASE DE FIBRES VEGETALES

L'utilisation de nanoparticules de cellulose (par exemple, whiskers de cellulose et microfibrilles de cellulose) comme renfort dans les nano-composites est un domaine relativement nouveau. En plus du faible coût de la matière première, l'utilisation de particules de cellulose en tant que phase de renforcement dans les nano-composites présentent de nombreux avantages bien connus [31-33]:

- Une faible densité;
- Nature renouvelable;
- Grande variété de fibres disponibles à travers le monde;
- Faible consommation d'énergie;
- Propriétés spécifiques élevées;
- Abrasivité modeste au cours du traitement;
- Biodégradabilité;
- Surface relativement réactive

Pour les applications de renforcement, les nanoparticules de cellulose présentent certains inconvénients [34,35] :

- Une absorption d'humidité élevée ;
- Une mauvaise mouillabilité ;
- L'incompatibilité avec la plupart des matrices polymères et la limitation de la température de traitement. En effet, les matériaux lignocellulosiques commencent à se dégrader près de 220 ° C pour restreindre le type de matrice qui peut être utilisée en association avec des charges naturelles.

L'élaboration de ces nano-biocomposite passe par plusieurs étapes, commençant par la récupération et le traitement de la fibre végétale, suivi par l'extraction de la nano-cellulose, et se termine par la dispersion de ces nanobiocharges dans une matrice souvent polymérique.

2.3.1. Récupération et traitement des fibres végétales

Après sa récolte, la biomasse végétale (particulièrement les fibres à tige) est soumise à une longue chaîne de traitement aboutissant à des fibres végétales fines servant comme renforts des matériaux composites classiques et source des nano-fibrilles de cellulose, éléments intervenant dans l'élaboration des nano-composites

Les différentes étapes de traitement sont les suivantes :

- Arrachement de la tige et maturation complète sur champ ;
- Drège : Les graines sont séparées au moyen d'un peigne ou par battage. Les graines seront utilisées pour les semences, produit alimentaire ou production d'huile ;
- Rouissage: La fermentation permet de décoller l'écorce et le libérer du reste de la tige ;
- Le rouissage à l'eau : les tiges sont immergées dans de l'eau à 32° C pendant environ 3 jours ;
- Le rouissage à terre : Les tiges sont étalées sur un terrain humide (ou arrosé) pendant un à 2 mois, retournées régulièrement. C'est une étape délicate ;
- Teillage : le but de cette étape est de débarrasser les tiges des débris autres que les fibres.

2.3.2. Isolation de la cellulose

Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique a pour objectif de rendre la cellulose plus accessible à d'ultérieures réactions chimiques. Pour cela, plusieurs paramètres peuvent rentrer en jeu [36]:

- Abaissement de la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide ;
- Diminution du taux de cristallinité de la cellulose et/ou augmentation de la surface spécifique de la matrice solide.

Ces prétraitements peuvent être de nature physique, thermo-physico-chimique ou thermo-chimique. En phase liquide on retrouve la lignine solubilisée et les produits d'hydrolyse des hémicelluloses, et dans la phase solide la cellulose avec potentiellement les hémicelluloses et la lignine non hydrolysées. Un prétraitement efficace de la cellulose doit aussi permettre de réduire la taille des particules (5 µm) tout en préservant la matière cellulosique de réactions de dégradation menant à des inhibiteurs potentiels de transformations chimiques ou biochimiques ultérieures.

a)- Technique physique : broyage mécanique.

Les prétraitements par broyage mécanique ont pour objectif d'augmenter la surface accessible de la cellulose. Il a été observé qu'un prétraitement mécanique suffisamment intense conduit à la rupture de la structure cristalline de la cellulose, réduisant ainsi le DP (degré de polymérisation) et le taux de cristallinité de la cellulose. Plusieurs techniques de broyage sont reportées dans la littérature. Différents types de broyeurs sont utilisés, tels que le broyeur à deux

cylindres, ou encore le broyeur à billes. Plusieurs paramètres entrent en jeu lors du broyage, comme le temps de broyage, le diamètre des cylindres ou des boules utilisés. Des études ont montré l'efficacité de prétraitement mécanique de cellulose commerciale en amont de sa conversion hydrothermale par catalyse acide ou métal-acide [37,38].

b)- Techniques thermo-physico-chimiques

- **Thermo-hydrolyse** : le procédé de thermo-hydrolyse est un procédé discontinu, et se réalise à des températures comprises entre 200 et 230°C pour une durée de 15 à 60 minutes (pression > 5 MPa). La thermo-hydrolyse permet une dissolution complète des hémicelluloses et de la lignine, en augmentant la surface spécifique de la matrice cellulosique. De plus, une diminution du taux de cristallinité de la cellulose est aussi observée [35].

- **Explosion à la vapeur** : le procédé d'explosion à la vapeur de la cellulose s'effectue à haute pression par injection de vapeur saturée (1 ou 5 MPa) et à haute température (185-260°C), où s'ensuit une détente brutale pour revenir à pression atmosphérique dans le but de désintégrer la matière. Des méthodologies dérivées ont été développées pour augmenter les rendements en contrôlant l'influence de l'injection d'acide sulfurique, ou de dioxyde de soufre au sein du procédé⁴¹. La technique d'explosion à la vapeur conduit à une hydrolyse partielle des hémicelluloses, s'accompagnant néanmoins d'une destruction importante de la structure de la matière lignocellulosiques [39,40]

c)- Techniques-physico-chimiques.

- **Hydrolyse à l'acide dilué** : le prétraitement à l'acide dilué s'effectue en présence d'acide liquide dilué de type H₂SO₄, HCl ou HNO₃ (0.5 à 3% par rapport à la teneur en matière sèche du matériau lignocellulosique), à des températures comprises entre 60 et 200 °C pour des temps de séjour de l'ordre de 10 secondes en réacteur piston ou de 30 minutes en réaction à percolation. De nombreux travaux décrivent l'efficacité de prétraitements acides pour isoler la cellulose avec un degré de pureté maximal. En effet, cette technique permet une hydrolyse totale des hémicelluloses en monomères et une solubilisation partielle de la lignine [41].

- **Prétraitement en milieu alcalin** : le prétraitement en milieu alcalin s'effectue en présence de soude (8 à 12% par rapport à la teneur en matière sèche du matériau lignocellulosique) à des températures comprises entre 80 et 120°C, pour des temps de séjours de 30 à 60 minutes. Ce prétraitement permet une solubilisation quasi-totale de la lignine et des hémicelluloses, et

conduit à un gonflement des fibres de cellulose. Le degré de polymérisation (DP) et le taux de cristallinité de la cellulose sont aussi diminués [42].

2.3.3. Extraction des nano-charge de cellulose

La nano-cellulose est un matériau d'origine naturelle dont l'histoire industrielle débute à peine mais, compte tenu l'appauvrissement des ressources pétrolières, qui est promis à un développement rapide et diversifié.

Issu de la cellulose, la nano-cellulose existe sous deux formes : les micro-fibrilles de cellulose (MFC) et les nano-cristaux de cellulose ou nano-celluloses cristallines (NCC) (ils présentent des sections très proches des MFC mais une longueur faible).

Les MFC sont obtenues par traitement mécanique alors que c'est un procédé chimique qui conduit à la formation des NCC.

Pour produire des nano-celluloses, la première étape est d'éliminer la lignine et les hémicelluloses de la paroi végétale des fibres cellulosiques. Ces dernières subissent ensuite un traitement alcalin à chaud (80°C, NaOH 4%) puis un blanchiment à l'aide de composés chlorés (NaClO₂) toujours à la même température. Il en résulte des fibres blanchies sur lesquelles différents traitements aboutissent à la production soit de micro-fibrilles de cellulose (MFC) soit de nano-celluloses cristallines (NCC).

2.3.3.1. Production des MFC

Les NFCs représentent un sujet de pointe en matière de technologie. Le terme « nano-fibre » réfère aux structures cellulosiques qui possèdent une dimension située entre 1 et 100 nm. Comme son nom l'indique, c'est la cellulose qui est l'unité fondamentale des nano-fibrilles cellulosiques. La structure de la cellulose fibreuse est présentée dans la Figure II-4.

Il faut délaminer les fibres de cellulose afin d'obtenir des filaments plus fins (2-3 nm) via des traitements mécaniques intenses selon différentes méthodes [43-45]:

- Homogénéisation haute pression (pré-traitement : raffinage) : des travaux pionniers ont été réalisés et explicités en 1983 par F.W. Herrick [et al.] et par A.F. Turbak [et al.] ;
- Cryo crushing : méthode marginale et peu utilisée. Il s'agit d'appliquer des contraintes aux fibres emprisonnées dans de l'eau gelée ;
- Méthode à ultrason haute intensité ;
- Electrospinning ;
- Pré-traitements possibles :

- Pré-traitement alcalin : l'objectif est d'altérer la structure de la lignine afin de faciliter sa séparation de la cellulose et d'améliorer le rendement des traitements mécaniques ;
- Pré-traitement par oxydation TEMPO : le TEMPO est un composé de formule $(\text{CH}_2)_3(\text{CMe}_2)\text{NO}$ qui permet d'oxyder les alcools et aldéhydes primaires de la cellulose à pH=9 ou 11 ;
- Pré-traitement par carboxy-methylation ;
- Pré-traitement enzymatique.

Les caractéristiques morphologiques des MFC sont les suivantes : diamètre = 50-100 nm ; longueur = 1000-2000 nm.

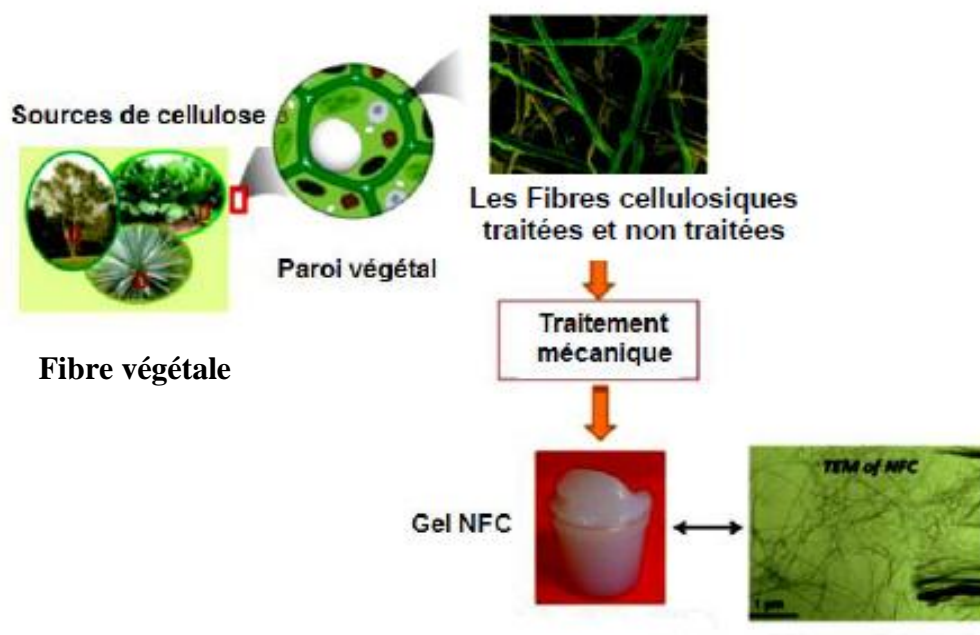


Figure 2-4 : Des cellules végétales aux micro-fibrilles de cellulose [45]

2.3.3.2. Production des NCC

L'hydrolyse acide des zones amorphes de la cellulose permet de récupérer les nano-celluloses cristallines. Les régions amorphes représentent les points de faiblesse du matériau ce qui entraîne un clivage transversal des micro-fibrilles en monocristaux lors de l'hydrolyse acide. Les segments cristallins sont récupérés intacts.

C'est la cinétique d'hydrolyse des zones amorphes qui, étant plus rapide que celle des zones cristallines, permet la production des NCC. On obtient par la suite une suspension colloïdale qui est diluée et subit ensuite plusieurs lavages par centrifugations successives afin

d'éliminer l'acide restant. Enfin, il est possible de réaliser une dispersion plus fine des whiskers de cellulose par un bombardement d'onde de pression (traitement ultrason).

Différentes études menées par M.A.S. Azizi Samir [et al.], X.M. Dong [et al.] ou encore S. Beck-Candanedo [et al.] s'accordent sur le fait que plus la durée de l'hydrolyse est élevée, plus les nanoparticules obtenues sont courtes et moins polydimensionnelles. Un procédé optimisé préconise l'utilisation de 63,5% d'acide sulfurique en poids pendant 2h afin d'obtenir des nanocristaux de cellulose de 200 à 400 nm de longueur et d'une largeur inférieure à 10 nm, le tout pour un rendement en masse de 30%. [46-49].

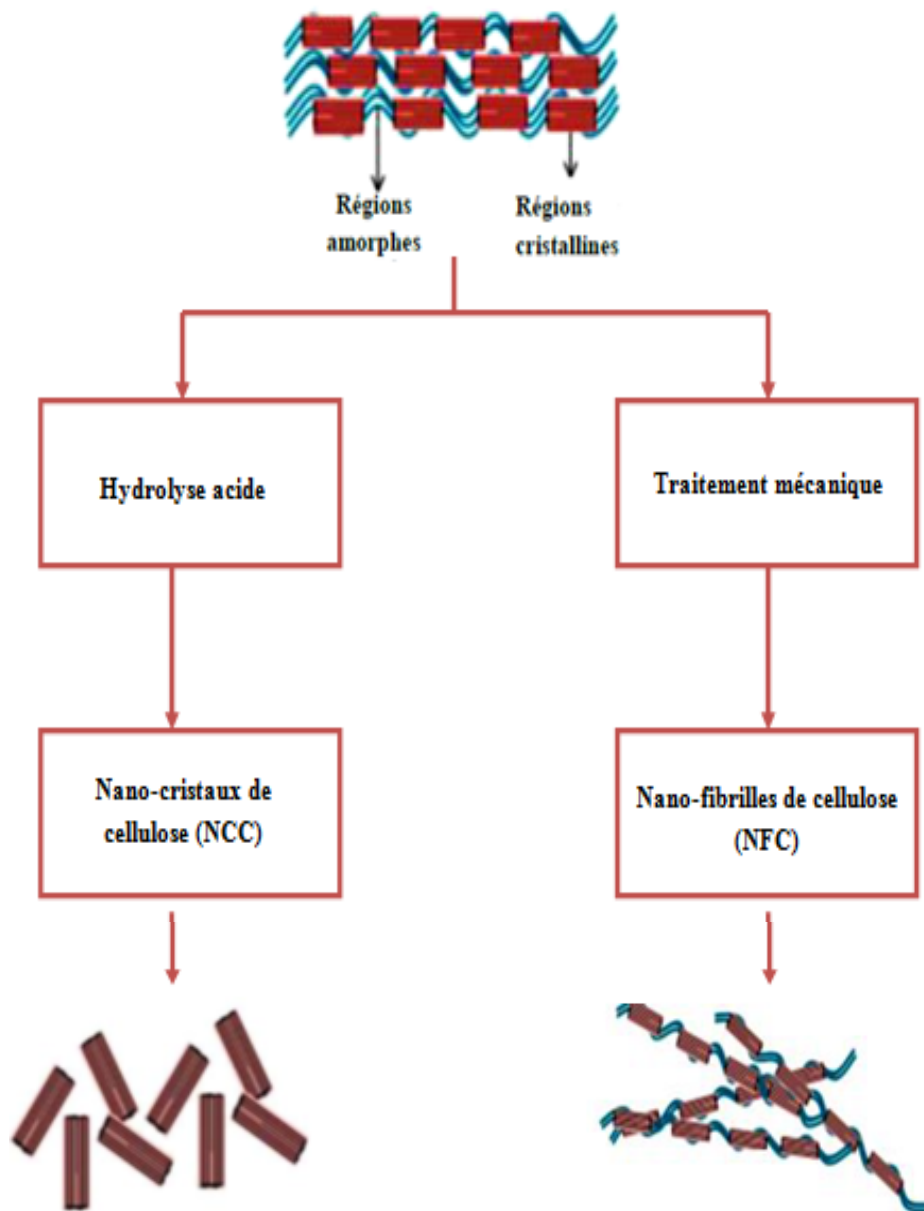


Figure 2-5 : Schéma représentatif de la préparation des NCC (à gauche) et NFC (à droite) [48]

2.3.4. Procédés d'élaboration des nano-composites à matrice polymère avec fibres végétales

Un inconvénient lié à l'utilisation des NCC/MFC pour renforcer les nano-composites polymères est leur difficulté inhérente à la dispersion dans un milieu non polaire, à cause de leur surface polaire. En d'autres termes, l'incorporation des NCC/MFC en tant que matériaux de renfort a été limitée principalement à des milieux aqueux ou polaires.

2.3.4.1. Coulée-évaporation [50]

Les nanoparticules de cellulose sont obtenues sous forme de dispersions aqueuses. La stabilité de ces suspensions est assurée dans le cas des nano-cristaux par les groupements sulfates résultant de l'hydrolyse acide lorsque l'acide sulfurique est utilisé, ou bien des hémicelluloses résiduelles en surface dans le cas des micro-fibrilles. La dispersion homogène de nanoparticules dans une matrice polymère est un élément clé qui conditionne les propriétés d'usage du matériau. En raison de la stabilité des suspensions aqueuses de ces nanoparticules, l'eau constitue naturellement un milieu privilégié pour la mise en œuvre de matériaux nano-composites. Nous nous sommes donc intéressés à des polymères hydrosolubles comme par exemple l'alcool polyvinylique (PVA). L'intérêt de ce polymère réside dans le fait qu'on peut facilement obtenir des copolymères de PVA et de polyvinyle acétate et ainsi jouer sur l'affinité de la matrice polymère avec la surface des nanoparticules. Les films nano-composites sont simplement obtenus par mélange de la suspension et de la solution et évaporation de l'eau.

Une première alternative consiste à utiliser une matrice polymère sous forme de dispersion aqueuse, c'est-à-dire sous forme de latex. Le caoutchouc naturel est une bonne matrice car, outre son origine naturelle, il présente l'avantage d'avoir une température de transition vitreuse bien inférieure à la température ambiante ce qui facilite sa mise en œuvre et d'être totalement amorphe. Les films nano-composites sont obtenus par mélange des deux suspensions et évaporation de l'eau.

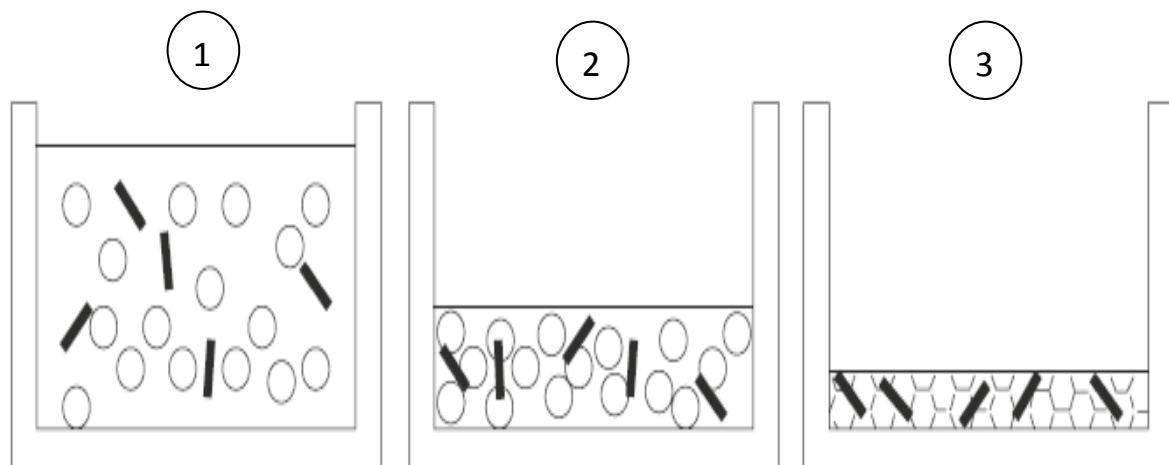


Figure 2-6 : Préparation de films nano-composites renforcés par des NCC à partir de latex polymère [50]

Une seconde alternative consiste à utiliser un milieu liquide non aqueux. Cela signifie que les nanoparticules doivent être dispersées dans un milieu organique dont la nature dépend de la matrice qui sera utilisée. Une succession d'échanges de solvants suivis de centrifugations peut être utilisée. Généralement, il est nécessaire de modifier chimiquement la surface des nanoparticules afin de les rendre plus hydrophobes. Il est possible d'utiliser des agents de greffage permettant de rendre hydrophobe la surface des nanoparticules.

Une technique plus innovante consiste à greffer des chaînes de longueur importante (oligomères ou macromolécules) à la surface des nanoparticules. Les greffons utilisés doivent présenter une extrémité réactive capable de réagir avec les groupements hydroxyles de la cellulose et une longue queue "compatibilisante". L'intérêt de cette technique est qu'elle permet de former une interphase continue entre le renfort et la matrice polymère qui peut améliorer l'adhésion interfaciale. De plus, si la masse molaire des greffons est suffisante, des enchevêtrements entre chaînes greffées et chaînes non greffées peuvent avoir lieu. Il existe essentiellement deux approches, appelées "grafting onto" et "grafting from". Dans le cas des nano-cristaux de cellulose et du polycaprolactone (PCL), les deux approches ont été explorées.

La comparaison entre nano-cristaux et micro-fibrilles de cellulose a montré que ces dernières présentaient un effet de renfort plus élevé. Cet effet a été attribué à la possibilité d'enchevêtrement des micro-fibrilles et à la présence d'hémicelluloses résiduelle à la surface qui

permettent une meilleure compatibilité naturelle entre le renfort hydrophile et la matrice hydrophobe.

2.3.5.3. Extrusion [50]

Bien qu'étant une technique classique de mise en forme des polymères, l'extrusion a jusqu'à présent été très peu utilisée pour les matériaux nano-composites à renfort nano-cristaux de cellulose. Ceci est essentiellement lié à la forte tendance de ces nano-cristaux à l'agglomération lorsqu'ils se présentent sous forme sèche. Cet effet peut toutefois être limité si les interactions renfort-matrice sont suffisamment importantes. Cette technique est utilisée pour obtenir des matériaux nano-composites à matrice poly(oxyéthylène) (PEO) et renfort nanoparticules (nano-cristaux ou micro-fibrilles) de cellulose. Pour certaines matrices polymères fortement hydrophobes, comme le polyéthylène, la modification chimique de surface des nanoparticules est indispensable, il était possible de disperser de manière homogène des nanocristaux de cellulose modifiés par des chaînes aliphatiques dans du polyéthylène par extrusion. Cependant, l'effet de renfort mécanique s'est révélé décevant car en augmentant la compatibilité renfort-matrice, nous avons réduit les possibilités d'interactions renfort-renfort. La ductilité du matériau est cependant fortement améliorée.

2.3.5. Problèmes d'élaboration des nano-composite avec la fibre végétale

La plupart des travaux réalisés jusqu'à présent dans le domaine du nano-composite à base de nano-fibres de cellulose consiste à mélanger la matrice polymérique, souvent sous la forme de latex ou de suspension aqueuse (pour les polymères solubles dans l'eau), avec une suspension de nano-fibres de cellulose diluée. Une fois étalée en films, ces dispersions conduisent à un film homogène après évaporation de l'eau et coalescence des particules. Toutefois, cette procédure présente de nombreux inconvénients [4]:

- Il est difficile de le transposer à l'échelle industrielle ;
- La durée nécessaire pour la formation du film est élevée en raison de la faible concentration de la suspension aqueuse en whiskers, généralement inférieure à 1% (w/w).
- La répartition non homogène des nano-fibres dans le film nano-composite préparé peut être observée ;
- Aucune liaison covalente entre la matrice organique et les nano-fibres ne pourrait être envisagée.

Chapitre 3.

Chapitre 3

Applications des nano-composites avec fibres végétales

3.1. INTRODUCTION

L'utilisation des matériaux nano-composites renforcés de fibres d'origine renouvelables et agricoles est aujourd'hui active dans de nombreux secteurs industriels, dont notamment ceux de l'automobile avec des matrices thermoplastiques et thermodurcissables. D'ores et déjà distribués auprès du grand public, de nombreux produits des secteurs de sport et loisirs mettent en application les avantages techniques des nano-composites avec fibres végétales. Egalement utilisables au quotidien, les nano-composites renforcent leur positionnement dans les domaines de l'aménagement de la maison et du design. Les fibres végétales présentent en outre un potentiel identifié pour des secteurs industriels particulièrement pointus en termes de caractérisation des matériaux tels l'aéronautique ou le secteur ferroviaire [51]

Des secteurs d'application industriels multiples:

- Automobile
- Mobilité et transport
- Sport et loisirs
- Nautisme
- Aménagement de la maison
- Produits de consommation courante
- Signalétique et mobilier urbain
- Energie éolienne
- Aéronautique
- Ferroviaire
- Packaging
- Design

3.2. APPLICATIONS DES NANO-COMPOSITES

3.2.1. Secteur de l'automobile

Le marché de l'automobile est en pleine mutation. Face à une pression réglementaire de plus en plus forte pour des objectifs environnementaux, les constructeurs établissent des cahiers des charges très sélectifs pour leurs équipementiers. Pour réduire les émissions de CO₂, et diminuer l'impact environnemental, ce marché exige des matériaux plus légers avec une recyclabilité optimisée en fin de vie : les nano-composites renforcés par des fibres végétales répondent à ce cahier des charges pour des pièces intérieures cachées dont certaines sont structurelles. Pièces produites et en développement [51, 52] :

- Passage de roues
- Garniture latérale de coffre
- Coque arrière de siège avant
- Tablette arrière
- Planche de bord
- Médaille de portière
- Platine de rétroviseur
- Coiffe bouchon de dégazage réservoir liquide de refroidissement
- Coulisses et Lêcheurs



Figure 3-1 : Intérieur de portière Mercedes à base de fibres de chanvre

3.2.2. Mobilité et transport

Les véhicules légers doivent répondre aux mêmes contraintes réglementaires que celles de l'automobile. Les constructeurs de ces véhicules se concentrent notamment sur la réduction de consommation d'énergie, aussi bien au stade de la fabrication qu'à l'usage. Les nano-composites renforcés de fibres végétales ouvrent de nouvelles perspectives pour la conception de pièces de carrosserie, avec deux avantages notables : le gain de masse et une absorption des vibrations optimisée [51]

3.2.3. Les nano-biocomposites dans la production de l'énergie éolienne

Incluse dans un processus global d'éco-conception, l'intégration de renforts fibres végétales est en phase de test pour une éolienne de nouvelle génération. Les pales exigent une résistance efficace du matériau et une légèreté: outre leur faible densité, les renforts fibres végétales offrent une rigidité idoine surtout dans le cas des nano-composites [51]

3.2.4. Aéronautique

Aujourd'hui, le secteur de l'aéronautique représente déjà 4% du marché des composites. D'ici 2014, les spécialistes tablent une progression de plus de 11%. Secteur particulièrement exigeant quant à la fiabilité éprouvée de ses matériaux, l'aéronautique est d'ores et déjà concernée par les nano-composites avec végétales qu'elle inclut actuellement dans ses programmes de recherche et de développement. Ces matériaux de nouvelle génération sont aujourd'hui en phase de tests selon un programme d'essais dont la durée s'évalue à une dizaine d'années, avant d'être définitivement intégrés à la construction d'avions [51].

3.2.5. Aménagement de la maison

Les nanomatériaux en fibres naturelles permettent de se projeter vers des habitats 100% écologiques. Les nano-composites de fibres végétales se positionnent pour répondre à la demande croissante des consommateurs attentifs aux qualités environnementales dans le domaine de l'aménagement de la maison. Typologie de produits [51] :

- Dalles de sol intérieur & extérieur
- Sanitaires
- Decking Terrasse
- Profilés de fenêtres

- Interrupteurs et goulotte

3.2.6. Produits de consommation courante

Les objets de la vie quotidienne représentent un secteur de niche pour le marché des composites. Cependant à iso-coût, la naturalité des fibres végétales concerne les consommateurs soucieux de privilégier l'innovation de matériaux utilisant des ressources renouvelables et présentant de meilleures qualités de recyclage que celles des plastiques usuels.

Exemples de produits actuellement distribués :

Horticulture : pots, clayettes, tuteurs

Appareils électroménagers : centrale vapeur

3.2.7. Sports et loisirs

Ce secteur assimile les nano-composites avec fibres végétales des produits ultra-techniques. Au résultat, les renforts végétaux permettent une réduction sensible des traumatismes musculaires et des irritations cutanées. Distribués auprès du grand public, les produits intégrant des nano-composites de fibres végétales couvrent différents secteurs utilisateurs de matériaux légers, maniables et robustes, exigeant également une bonne absorption des vibrations : raquettes de tennis, cannes à pêche, skis, vélos de course...[51].

3.2.8. Nautisme

Les bateaux de plaisance sont aujourd'hui principalement fabriqués en matériaux composites avec des renforts d'origine fossile et des déchets difficiles à recycler. Les fibres végétales représentent une alternative de renfort au double avantage mécanique et écologique.

Champs d'application :

- Pièces de coque et pont prototype 6.50
- Coque de voilier de loisir
- Coque de prototype de kayak
- Pièces d'accastillage, poulie.

CONCLUSION GENERALE

Utiliser des matériaux d'origine végétale correspond à une volonté sociétale d'adopter une gestion plus durable de notre consommation. La raréfaction des ressources fossiles incite à se tourner progressivement vers des matériaux naturels dont le cycle de vie, de la conception à la destruction ou recyclage, tient compte de l'impact environnemental.

Nous rappelons que l'objectif principale de ce travail est de décrire les différents procédés appliqués à l'échelle industrielle pour produire des matériaux nano-composites renforcés par des fibres d'origine végétale.

Des nanoparticules peuvent être extraites à partir de la biomasse. Leur morphologie dépend de l'origine du substrat naturel. Ces nanoparticules peuvent être utilisées pour préparer des matériaux nano-composites à haute performance. Les conditions de mise en œuvre doivent cependant être ajustées en fonction de la matrice utilisée.

Les fibres naturelles d'origine végétale sont les plus utilisées pour renforcer les matériaux nano-biocomposites car ce sont des ressources disponibles, renouvelables et compétitives en termes de coût. De plus, elles ont une densité faible, sont biodégradables, flexibles, non abrasives et non toxiques.

Dans tout matériau nano-composite, la matrice et le nano-renfort doivent être compatibles et avoir des propriétés complémentaires. Comme les nano-fibres végétales sont rarement compatibles avec les matrices polymériques, une modification de leur surface s'avère nécessaire. L'essence dans ces modifications, notamment chimiques, est de permettre d'établir de véritables liaisons covalentes entre nano-fibre et matrice par l'intermédiaire des agents de couplage.

Les études récentes montrent que le développement des nanomatériaux à base de fibres végétales est une réalité tout particulièrement dans le domaine du bâtiment (isolation, panneaux de particules, bétons), du transport (plasturgie, composite) et plus récemment des sports et loisirs et du luxe.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. P.Vitoux, ‘Elaboration des nanocomposites ‘nanoparticules métalliques/polymère’ en milieux fluides supercritiques’, Thèse de doctorat, université de Bordeaux 1, 2008.
- [2]. E.Chabert, ‘Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation’, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002.
- [3]. E. Bourban, L. Carlsson, J. A. Manson, J.P. Mercier, ‘Matériaux composites à matrice organique : Constituants, procédés, propriétés’, *Traité des Matériaux Vol 15*, 2004.
- [4]. A .Ben Mabrouk, ‘Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ’, Thèse de doctorat, université de Sfax, 2011
- [5]. J.M. Berthelot, ‘Matériaux composites, comportement et analyse des structures’, Edition TEC &DOC, Cachan, 1999
- [6]. A.Illaik, ‘Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL)’, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, 2008
- [7]. Institut national de l’environnement industriel et des risques ‘Nanotechnologies, nanomatériaux, nanoparticules, quels impacts ? sur l’homme et l’environnement’.
- [8]. B.Masenelli, ‘Introduction aux nanomatériaux’, CNRS, université de Lyon.
- [9]. A.Loiseau, ‘Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles laponite/polyoxyde d’éthylène’, Thèse de doctorat, université du Maine, 2006.
- [10]. E.Garrido, ‘Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques’, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, 2010.
- [11]. Y.Kadomae, M.Amagasa , ‘Effect of electric current on beads formation in electrospinning of poly vinyl alcohol’, *International polymer Processing* 23, 2008

- [12]. F.Roland, ‘‘L’apport des nanotechnologies au textile’’, ITECH lyon, institut textile et chimique de lyon.
- [13]. B.K.G.Theng, ‘‘Formation and properties of clay-polymer complexes’’, Elsevier, Amsterdam , 1979.
- [14]. J.Wu, M.M. Lerner, ‘‘Structural, thermal, and electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers’’, Chemistry of Materials, 5 (6): p. 835, 1993.
- [15]. Y.H.Hyun, S.T. Lim, H.J. Choi, et M.S. Jhon, ‘‘Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites’’, Macromolecules, 34 (23): p. 8084-8093, 2001.
- [16]. H.J.Choi, S.G. Kim, Y.H. Hyun, et M.S. Jhon, ‘‘Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly(ethylene oxide)/Montmorillonite Nanocomposites’’, Macromolecules, Rapid Commun, 22 (5): p. 320-325, 2001.
- [17]. E.Manias, A.Touny, L.Wu, K.Strawhecker, B.Lu , T.C.Chung, ‘‘Chemistry of Materials’’, 13, 3516, 2001
- [18]. Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, T.T.Kurauchi, O.Kamigaito, ‘‘Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry’’, 31, 983, 1993.
- [19]. G.Jimenez, N.Ogata, H.Kawai, T.Ogihara, ‘‘Journal Of Applied Polymer Science’’, 64,2211, 1997.
- [20]. M.Biswas, S.S.Ray, ‘‘Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites’’, Adv. Polym. Sci. 155, p.167–221, 2001.
- [21]. P.C.LeBaron, Z.Wang, T.J.Pinnavaia, ‘‘Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview’’, Appl. Clay. Sci. 15, p.11–29, 1999.
- [22]. R.A.Vaia, E.P.Giannelis, ‘‘Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment’’, Macromolecules, 30: 8000–9, 1997.
- [23]. S.Chaoui, ‘‘Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale’’, université FARHAT ABBAS.

- [24]. A.Elouaer, “ Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales”, Thèse de doctorat, université Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [25]. Doan.T.T. Loan, “Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices”, Thèse de doctorat, université de Dresden, 2006.
- [26]. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, “Short natural-fibrereinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading” *Composites Science and Technology* 67, p.1627-1639, 2007.
- [27]. S.Ramarad, “Preparation and properties of kenaf bast fiber filled (plasticized) poly(lactic acid) composites” thèse de Master, 2008.
- [28]. A. Y. Nenonene, “Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage”, Thèse de doctorat, université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, Sciences des Agro ressources, 2009.
- [29]. M.Dalour , “ The improvement of interfacial bonding, weathering and recycling of wood fibre reinforced polypropylene composites”, Thèse de doctorat, université de Waikato, Hamilton, New Zealand, 2007.
- [30]. M.J.John, S.Thomas, “Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications”, Chapitre 8, John Wiley & Sons Pte Ltd, 2010.
- [31]. G.Siqueira, J.Bras, A.Dufresne, “Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications”, *Polymers* 2, p.728-765, 2010.
- [32]. A.Espert, F.Vilaplana, S.Karlsson, “Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties”, *Compos. A-Appl. Sci. Manuf*, 35, p.1267–1276, 2004.
- [33]. A.Gandini, A., M.N.Belgacem, “Chemical modification of wood. In Monomers”, polymers and Composites from Renewable Resources, 1st ed. Elsevier, p.419–432, Oxford, UK, 2008
- [34]. A.Gandini, M.N. Belgacem, “The state of the art. In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources” 1st ed., Eds.; Elsevier, p. 1–16, Oxford, UK, 2008

- [35]. M.A.S.Azizi Samir, F.Alloin, A.Dufresne, "Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field", *Biomacromolecules* 6, p.612–626, 2005.
- [36]. P.Wambua, J.Ivens, I.Verpoest, "Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? ", *Compos. Sci. Technol*, 63, p.1259–1264, 2003.
- [37]. D.Ballerin, "Les Biocarburants : Etat Des Lieux, Perspectives et Enjeux Du Développement", Edition Te, 2006.
- [38]. T.Tassinari, C.Macy, "Differential speed two roll mill pretreatment of cellulosic materials for enzymatic hydrolysis", *Biotechnol. Bioeng*, 19, p.1321–1330, 1977.
- [39]. A.Onda, T.Ochi, K.Yanagisawa, "Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts", *Green Chem*, 10, p.1033–1037, 2008.
- [40]. T.Jeoh, F.A.Agblevor, "Characterization and fermentation of steam exploded cotton gin waste, " *Biomass and Bioenergy*, 21, p.109–120, 2001.
- [41]. R.Klund, M.Galbe, G.Zacchi , "The influence of SO₂ and H₂SO₄ impregnation of willow prior to steam pretreatment", *Bioresour Technol*, 52, p.225–229, 1995.
- [42]. K.ben hamou, " Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées : caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites", Thèse de doctorat, université cadi ayyad marrakech, 2015.
- [43]. N.Lavoine, I.Desloges, A.Dufresne, J.Bras, "Microfibrillated Cellulose - Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review" *Carbohydr. Polym.*, 90, p.735–764, 2012.
- [44]. S.Janardhnan, M.M.Sain, "Isolation of Cellulose Microfibrils – an Enzymatic Approach. *Cellulose*, 1, p.176–188, 2006.
- [45]. M.A.Hubbe, O.J.Rojas, L.A..Lucia, M.Sain, T.A.Forest, "Cellulosic Nanocomposites: A Review", 3, p.929–980, 2008.

- [46]. J.V.Revol, H.Bradford, J.Giasson, R.H.Marchessault, D.G.Gray, "Helicoidal Self-Ordering of Cellulose Microfibrils in Aqueous Suspension", *Int. J. Biol. Macromol*, *14*, p.170–172, 1992.
- [47]. D.Bondeson, A.Mathew, K.Oksman, "Optimization of the Isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by Acid hydrolysis", *Cellulose*, *13*, p.171–180, 2006.
- [48]. W.Y.Hamad, TQ.Hu, "Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction", *Can. J. Chem. Eng*, *88*, p.392–402, 2010.
- [49]. J.Fan, Y.Li, "Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber", *Carbohydr. Polym*, *88*, p.1184–1188, 2012.
- [50]. A.DUFRESNE, " Nanocomposites polymères à renfort cellulosique", technique de l'ingénieur, NM 3491.
- [51]. P.Bono, A.LeDuc, M.Lozachmeur, A.Day, "Matériaux : les nouveaux champs de recherche et développement pour la valorisation des fibres végétales techniques", EDP sciences, 2015.
- [52]. L.Yahiaoui, "Caratérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss)", Thèse de magister, université FERHAT ABBAS, 2011.