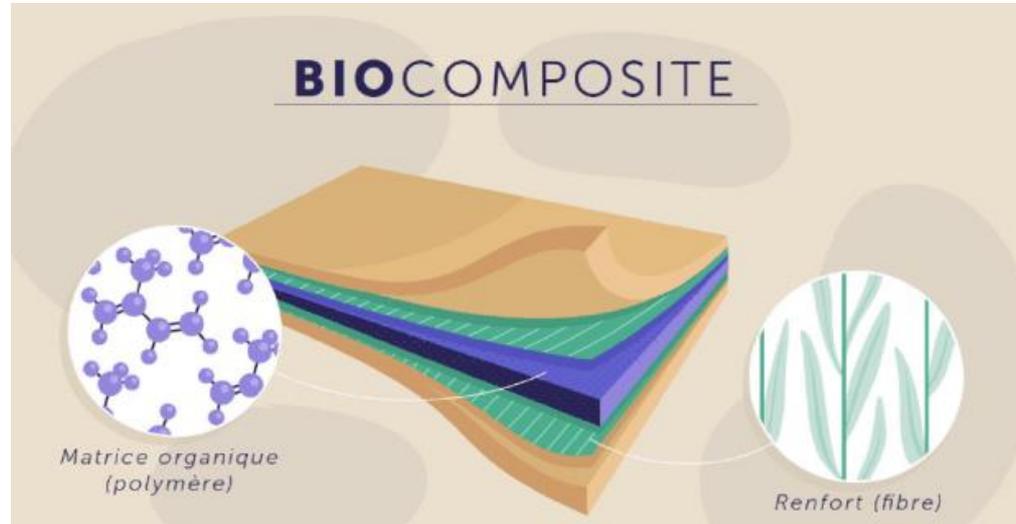


Natural Fiber reinforced Polymer Composites : NFPC



Introduction

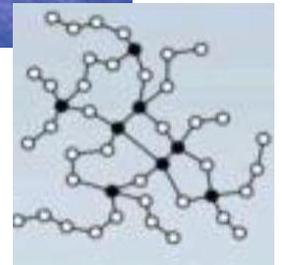
NFPC = Natural Fiber reinforced Polymer Composites

Etude de ces composites depuis plusieurs décennies

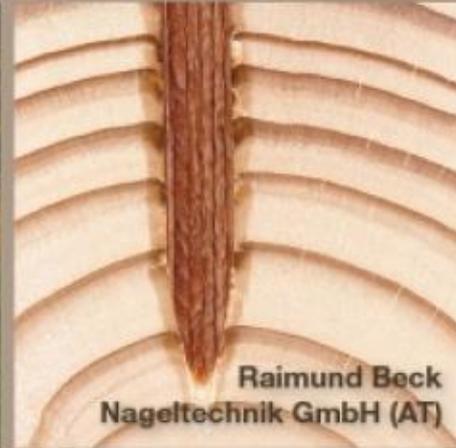
Renforts



Matrices

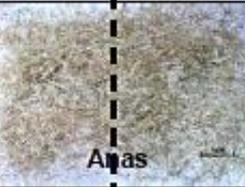


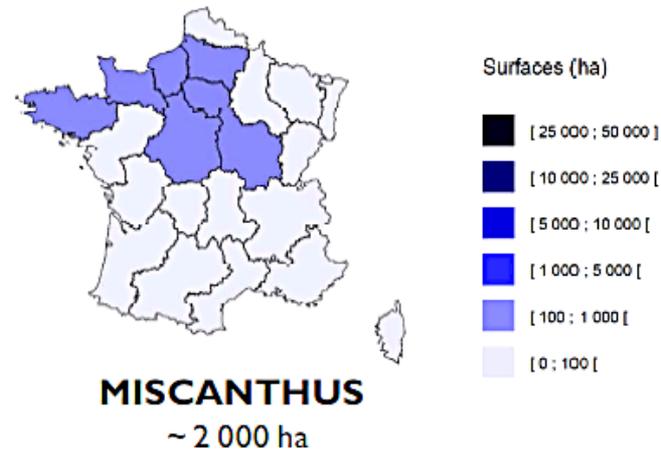
Nominees for "The Biocomposite Award 2017"



Fibres végétales

Les **fibres végétales** peuvent provenir du bois, de tiges (lin, jute, chanvre, kenaf, ramie), de feuilles (sisal, ananas, banane, palme), de fruits (coton, coco) ou d'herbes (bambou, riz). Les **fibres** les plus largement utilisées sont les **fibres** de bois, le lin et le chanvre.

	dm	cm	mm	μm
LIN				
CHANVRE				
MISCANTHUS				
BOIS				



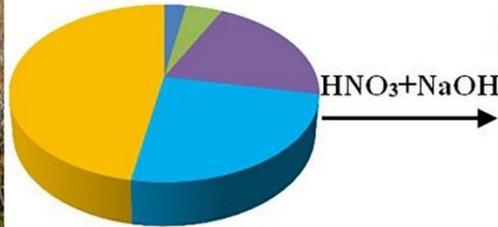
Le miscanthus, aussi appelé "Herbe à Éléphant", "Eulalie" ou "roseau de Chine", est une plante herbacée vivace (Graminées) originaire d'Afrique et d'Asie du sud. Issue des marais, pentes et flanc de collines, c'est une plante robuste qui n'est sujette ni aux maladies, ni aux attaques de rongeurs ou autres ravageurs.

Des plantations de miscanthus sont localisées dans certains pays d'Europe : Royaume-Uni (15 000 hectares), Allemagne et France (2000 hectares).



Miscanthus sinensis
Andersson

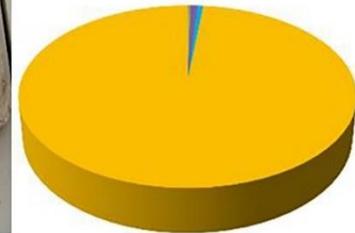
Chemical composition



Cellulose



Cellulose quality



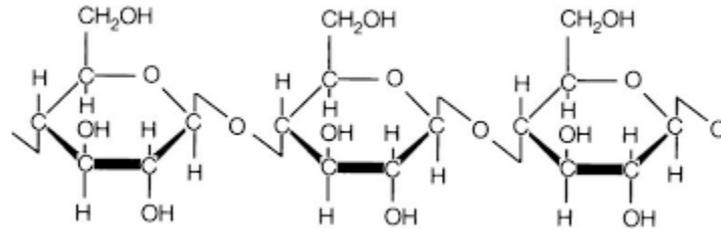
■ Extractives ■ Ash ■ Klason lignin ■ Pentosans ■ Cellulose

Ses caractéristiques, notamment de solidité et d'élasticité, sont recherchées pour jouer le rôle de renfort dans les composites. En outre, comme la plupart des fibres végétales, elle possède également de bonnes propriétés d'absorption d'eau ainsi que d'isolation thermique et sonore.

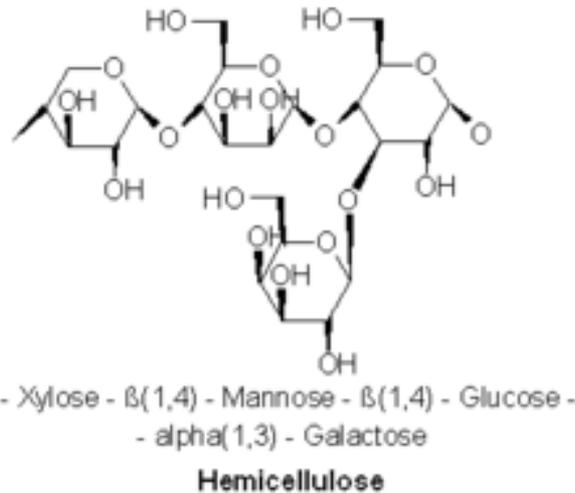
Longueur (mm)	Largeur (µm)	% Humidité	Masse Volumique (kg.m ⁻³)	Module d'élasticité (GPa)
0.4 – 4.9	4 - 28	26.2	100 - 130	3.2 – 3.8

Les fibres végétales, ou biomasse, sont constituées de trois biopolymères principaux :

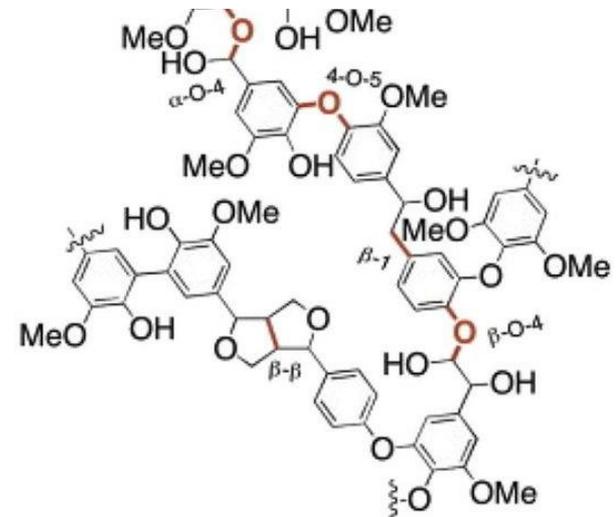
- **cellulose,**



- **hémicellulose,** un polymère ramifié composé de différents types de sucres,

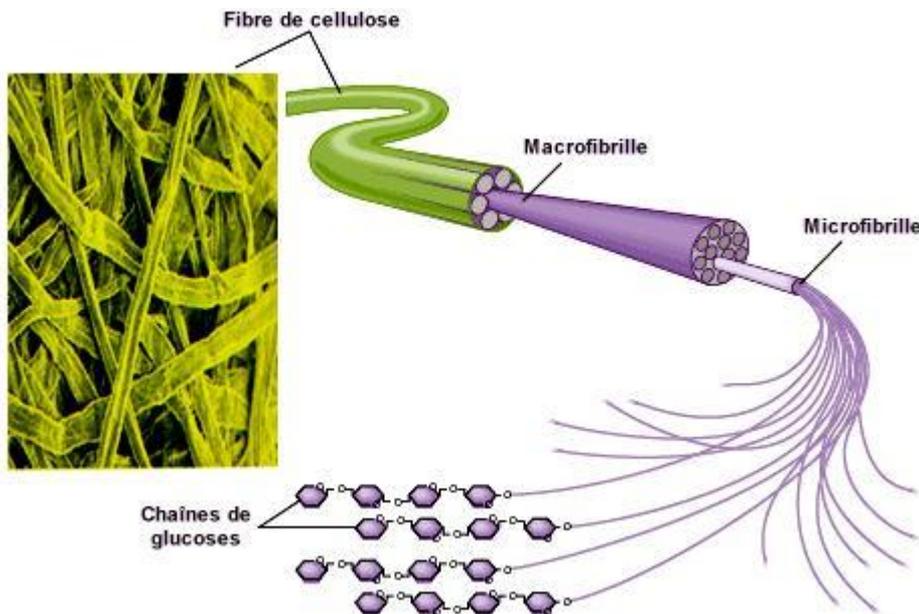


- **lignine,** un réseau de molécules aromatiques s'arrangeant de façon très complexe.



La cellulose est le polymère le plus abondant sur notre planète et au sein des fibres de lin et de chanvre (80%).

Les différentes chaînes linéaires qui le structurent lui confèrent une grande résistance mécanique (module de Young et résistance à la traction).



1 molécule de cellulose a une résistance mécanique de l'ordre de 140 GPa.

A titre de comparaison, une section en cellulose est trois fois plus résistante qu'une même section en béton .

Fibres végétales

Les avantages des fibres naturelles :

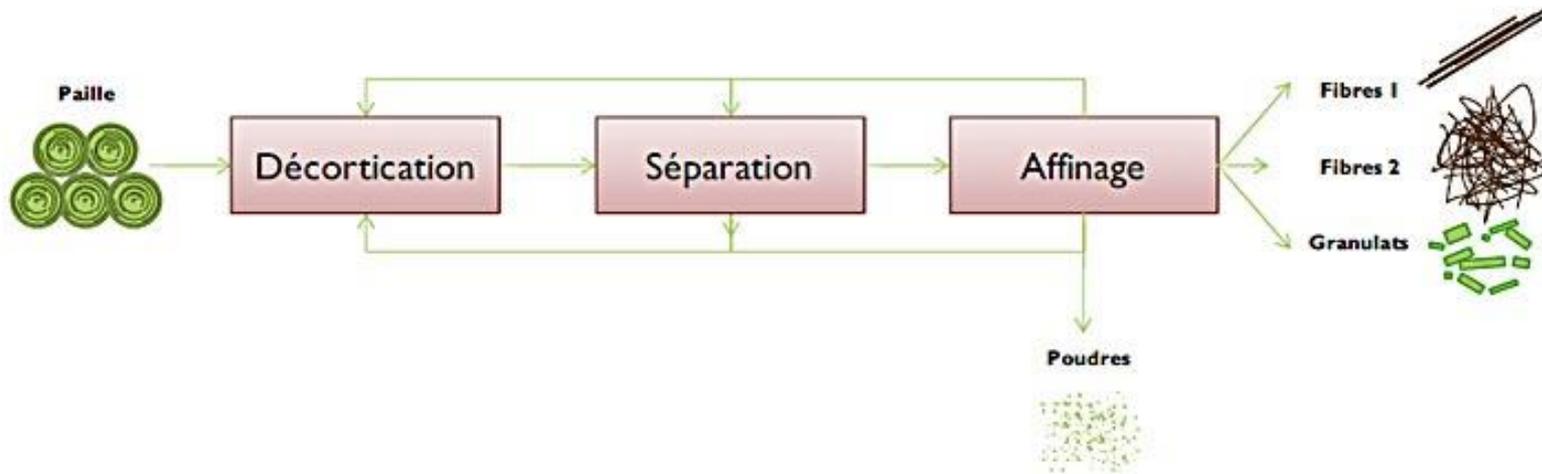
- ✓ Abondance et coût faible
- ✓ Biodégradabilité,
- ✓ Réduction des dangers pour la santé
- ✓ Faible densité,
- ✓ Modules de traction et flexion relativement élevées,
- ✓ Souplesse de mise en œuvre

Les avantages des composites résultants :

- ✓ Hautes résistance et rigidité spécifiques
- ✓ La résistance thermique et l'absorption phonique favorisent l'isolation.
- ✓ Fin de vie facilitée
- ✓ Bilan carbone amélioré (contient du CO₂ atmosphérique)

Fabrication des fibres

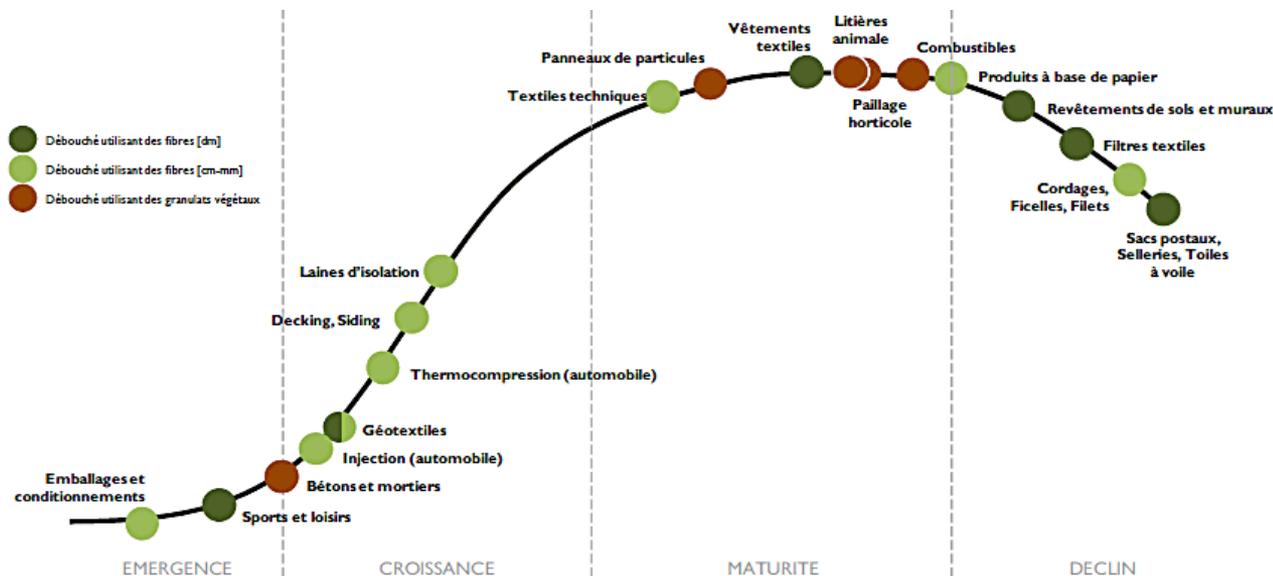
- Trois étapes :
- **Décortication** - Opération exercée sur la tige entière afin de désolidariser les fibres de la matière ligneuse.
- **Séparation** - Classage des différentes fractions végétales obtenues, le plus souvent à l'aide de tamis.
- **Affinage** - Étape qui permet d'individualiser, de démêler les fibres.



Fibres végétales

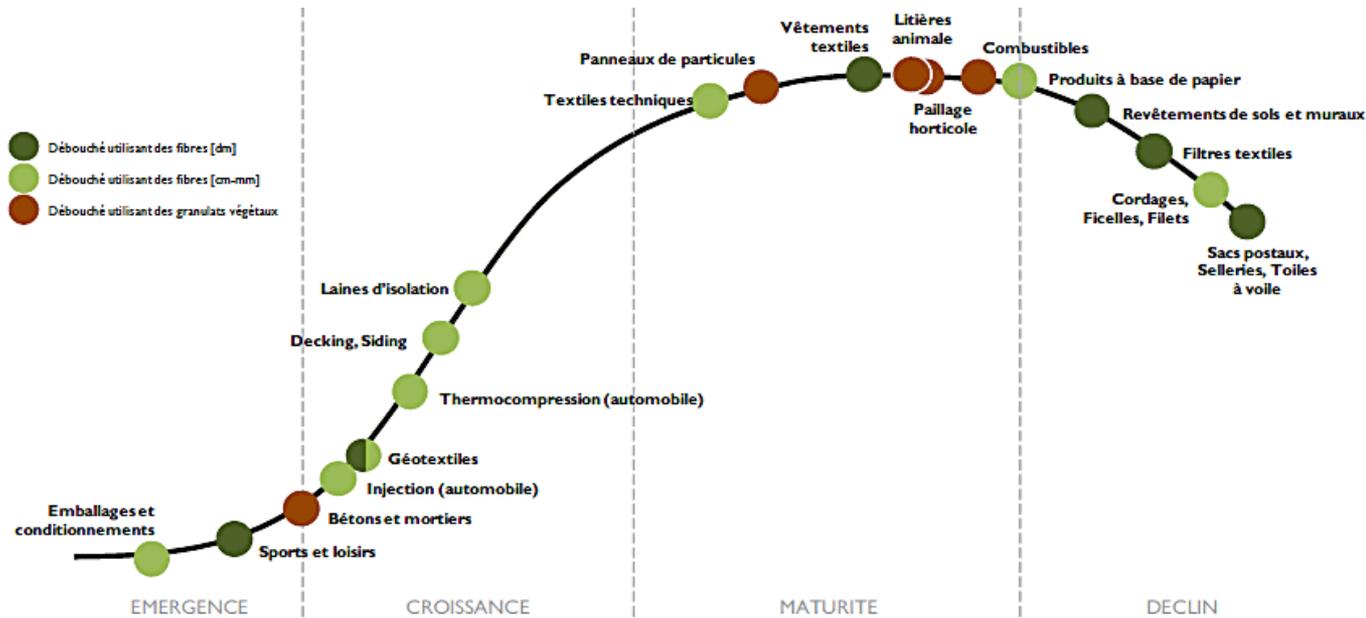
Les fibres végétales sont principalement destinées au marché du textile (lin), du papier (chanvre, lin oléagineux), du paillage pour litière animale ou en horticulture (chanvre, lin).

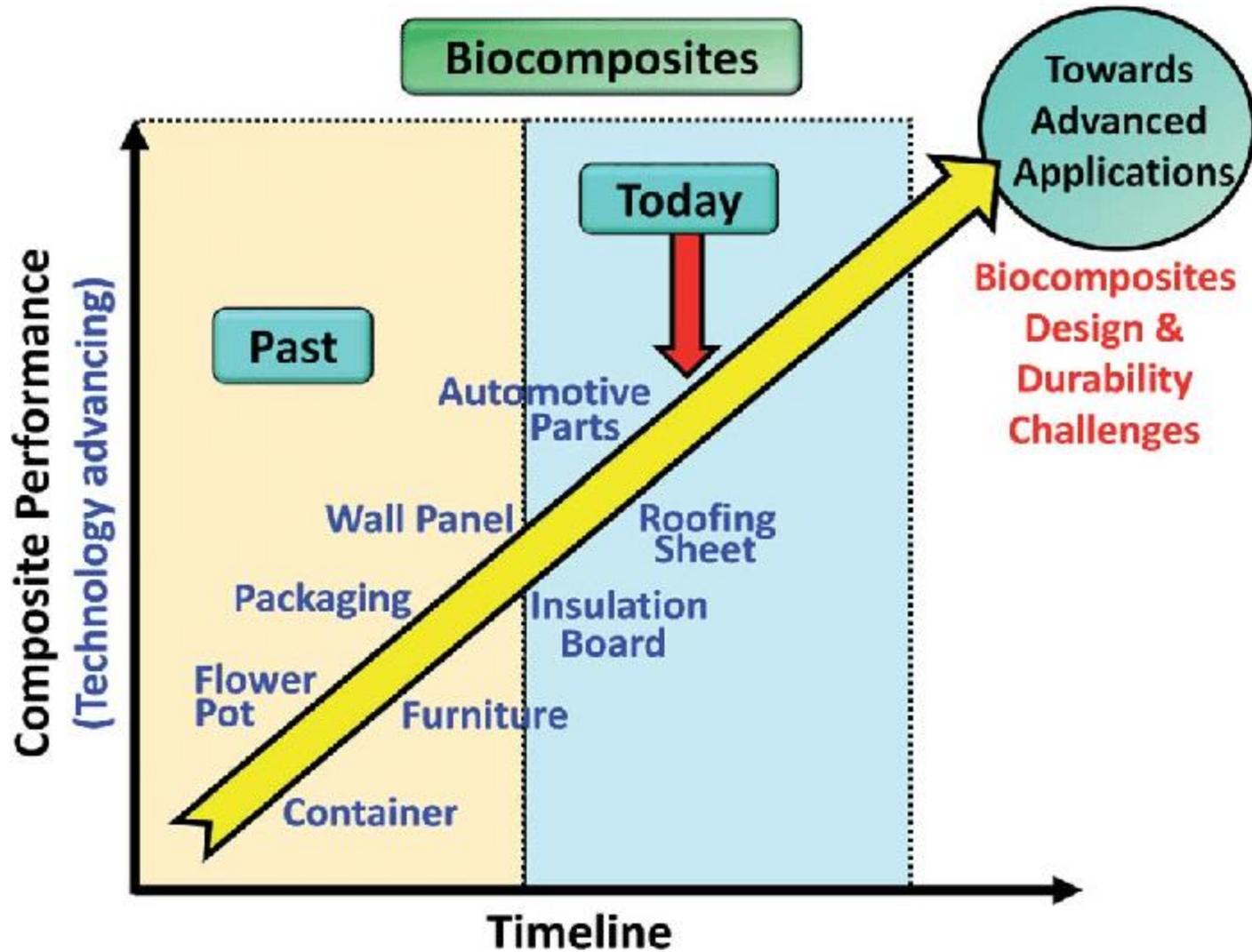
Depuis une dizaine d'années, les producteurs de fibres végétales tentent de diversifier leurs débouchés notamment sur les marchés de l'isolation, du béton et de la plasturgie.



Cycle de vie de ces principaux usages

- Le cycle de vie d'un produit à base de fibres végétales comporte quatre phases.
- **Émergence** - Présence d'un à deux produits et/ou acteurs.
- **Croissance** - L'offre est supérieure à la demande.
- **Maturité** - La demande s'accroît.
- **Déclin** - La demande décroît fortement et de manière continue.





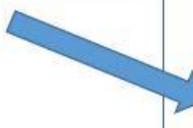
Biocomposites

=

+

Matrice

Polymères
(pétrobasés ou biobasés)



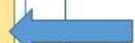
**Composites polymère-
fibres naturelles**
(Natural Fibre
Composites – NFC)

**Composite polymère-
bois** (Wood Plastic
Composites –WPC)

Renfort

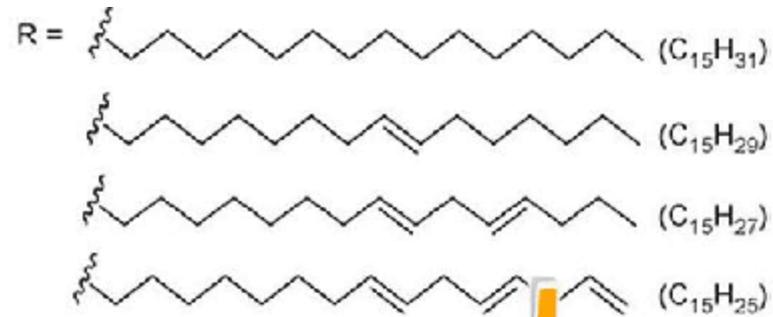
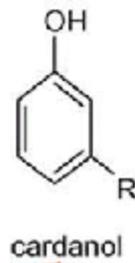
Fibres naturelles
(lin, chanvre,...)

Bois (poussière, fibre,
cellulose,...)





CASHEW



RAW CSP



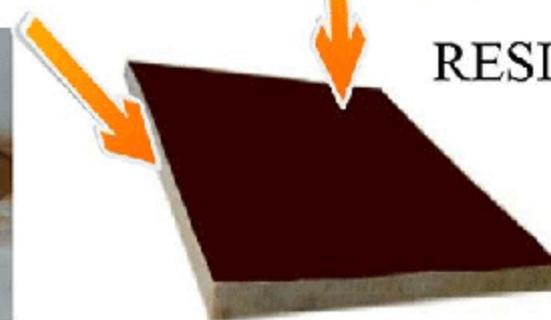
COCONUT SHELL



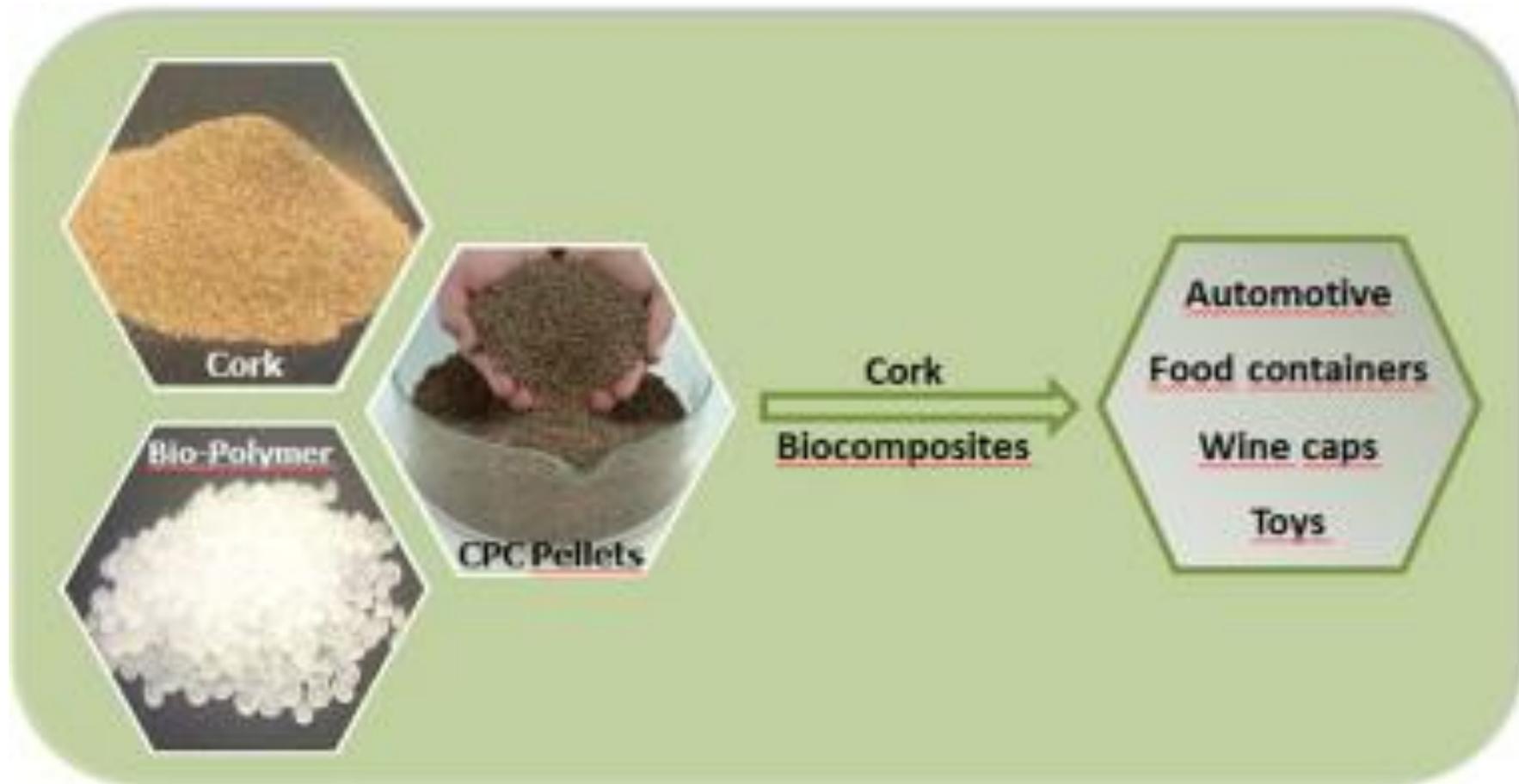
TREATED CSP

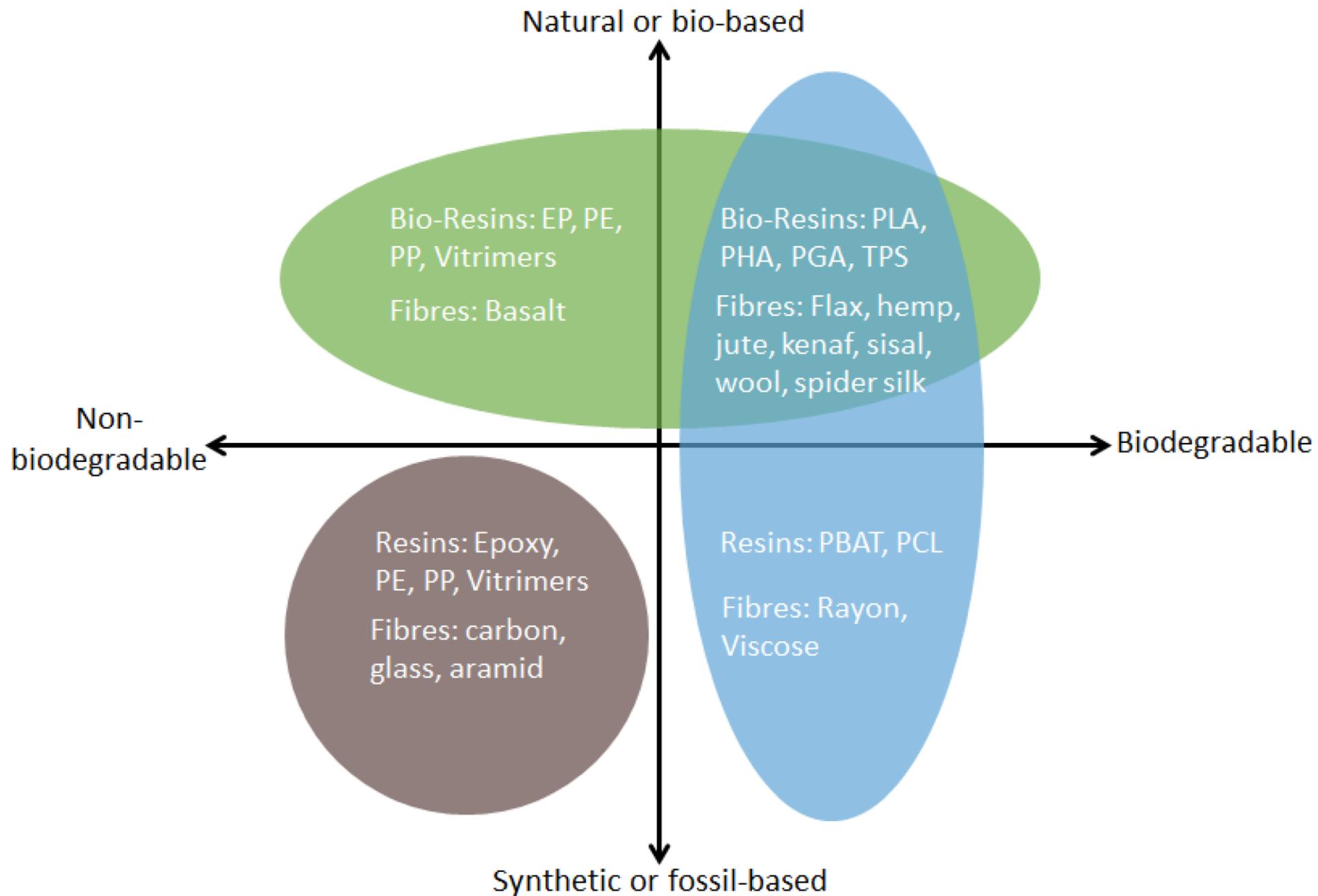


RESIN



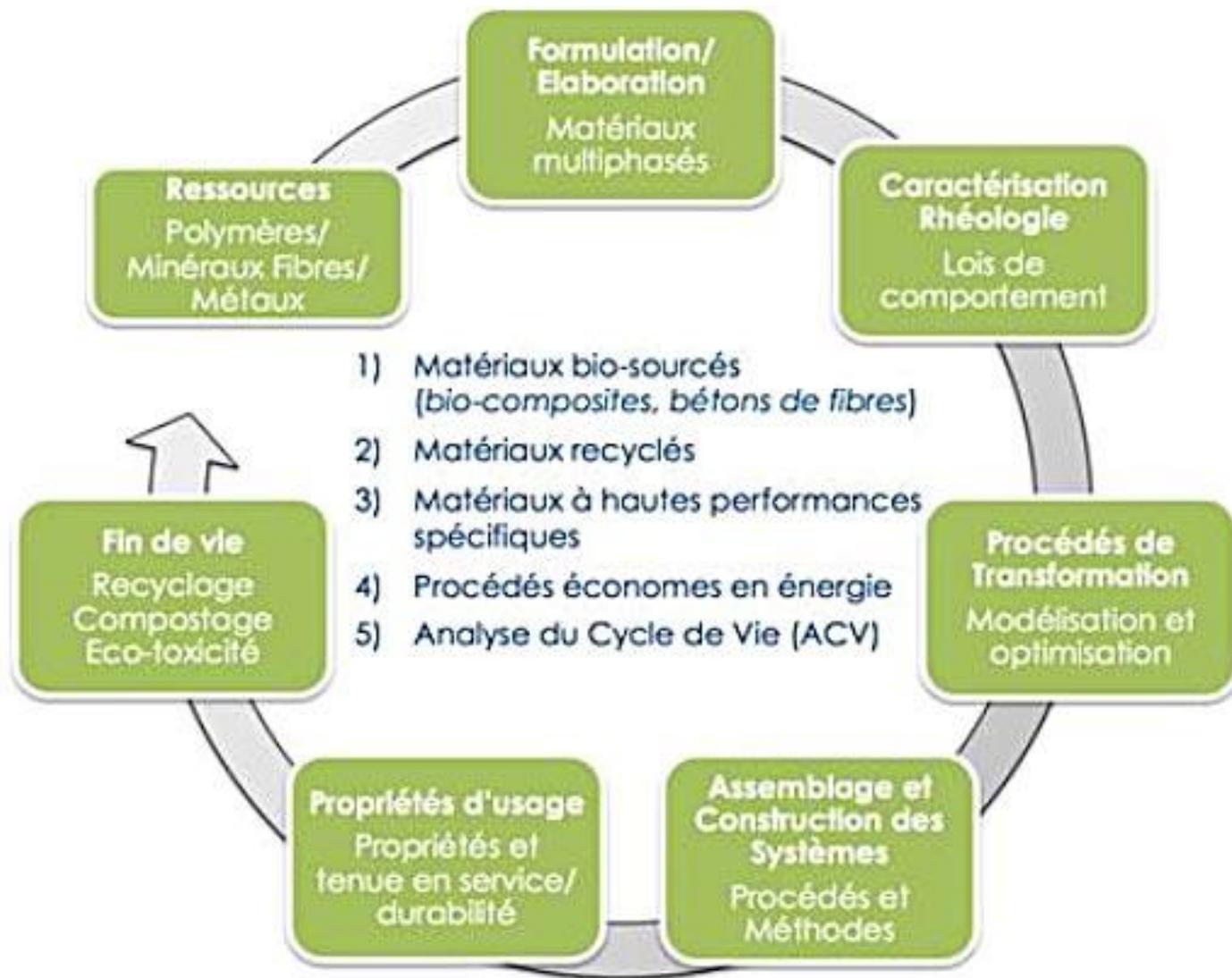
BIOCOMPOSITE





Fibres végétales - renfort dans composites

- Le recours aux fibres végétales (bois, chanvre, lin, miscanthus, etc.) pour servir de renfort d'un matériau composite est une alternative de plus en plus prisee.
- En effet, elles s'inscrivent parfaitement dans les enjeux environnementaux et de santé actuels.
- Leur caractère biodégradable et renouvelable n'en diminue pas moins leurs propriétés physiques. Dans certains domaines, leurs performances égalent celles des fibres de verre : par exemple, les fibres longues du chanvre garantissent de bonnes propriétés mécaniques.
- Aujourd'hui, les principaux domaines d'application des biocomposites sont le transport, le bâtiment, l'automobile, l'emballage et l'ameublement.



Recyclage des biocomposites

Pour les matériaux composites, le recyclage peut être mécanique, par remoulage ou par voie chimique.

Il s'avère délicat pour les biocomposites : ces derniers doivent être séparés des autres matériaux composites dans le centre de tri, puis classés selon la nature et les proportions de leur renfort et de leur matrice.

Bien que difficile à mettre en œuvre, le recyclage apparaît tout de même comme l'une des meilleures valorisations des biocomposites.

L'analyse du cycle de vie établit que le recyclage des matériaux biocomposites a globalement l'impact environnemental le plus faible.

Fibres végétales

Bois	Tige	Feuille	Fruit	Herbe
Bois	Lin	Sisal	Coton	Bambou
Cellulose	Chanvre	Ananas	Coco	Riz
	Jute	Banane		Miscanthus
	Kenaf	Palme		
	Ramie			

Matrices biosourcées

Thermoplastiques	Thermodurcissables
Amidon	Epoxy
Polyamide (PA)	Furanes
Polyéthylène biosourcé (Bio-PE)	Acrylates
Acide polylactique (PLA)	Polyuréthane
Polyhydroxyalcanoate (PHA)	
Polybutylène succinate (PBS)	

Adhésion Fibres/matrice

- Pour que les différents constituants du matériau composite soient compatibles, il faut que l'adhésion entre la matrice et le renfort soit effective.
- Or, les fibres naturelles et les résines thermoplastiques sont rarement compatibles : conséquence de la nature hydrophile des fibres végétales et du caractère plus hydrophobe des thermoplastiques.
- C'est la plus grande difficulté de la conception de matériaux composites à base de fibres végétales.
- Il est parfois nécessaire de modifier le renfort et/ou la matrice afin d'obtenir les propriétés requises.

Adhésion Fibres/matrice

- Les modifications concernent généralement les fibres plutôt que la matrice, ce qui peut également améliorer certaines de leurs propriétés (barrière,...).
- Diminuer le caractère hydrophile des fibres en les imprégnant avec des agents alcalins (anhydride acétique) qui serviront d'agents de substitution aux groupements hydroxyles.
- Effectuer un traitement physique comme la fibrillation ou le traitement Corona (application de décharges électriques à la surface des fibres).

Problématiques :

- ✓ Polarité des fibres naturelles
 - Faible compatibilité avec les matrices polymères non polaires (PE, PP)
 - Problèmes lors de la mise en œuvre (agglomération des fibres, mauvaise répartition dans la matrice)
- ✓ Absorption d'humidité des fibres naturelles
 - Variations dimensionnelles, d'où un affaiblissement des liaisons interfaciales
 - Croissance de moisissures
- ✓ Stabilité thermique limitée (dégradation)

La solution ?

Traiter les fibres naturelles

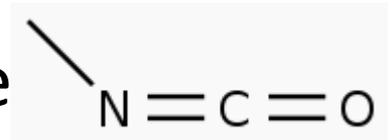
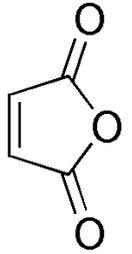
- Pour améliorer leur résistance à l'humidité,
- leur mouillabilité,
- et leur adhésion à la matrice

Par des agents de couplage

Produits chimiques qui agissent à l'interface afin de créer un « pont » chimique entre le renfort et la matrice

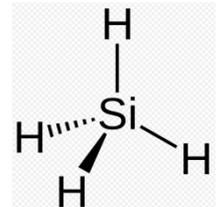
Agents les plus utilisés dans les NFPC :

- Les copolymères contenant de l'anhydride maléique (MAPE et MAPP)
- Isocyanates (bloquent les sites hydroxyle hygroscopiques des fibres)



Silanes reconnus efficaces dans le traitement des fibres de verres (structure bi-fonctionnelle)

Les alcoxysilanes peuvent réagir directement avec d'autres groupements -Si-OH pour former des liaisons -Si-O-Si sans hydrolyse préalable

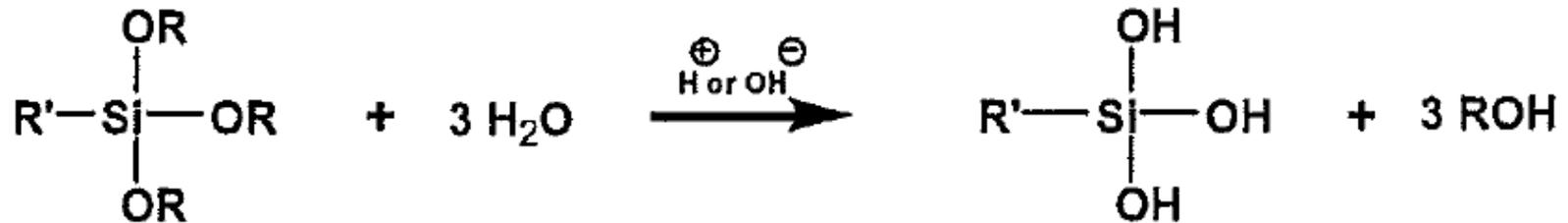


Structures des silanes - Procédés d'hydrolyse

Hydrolyse des groupes alcoxy (methoxy ou ethoxy)

→ Génération d'un groupement silanol réactif

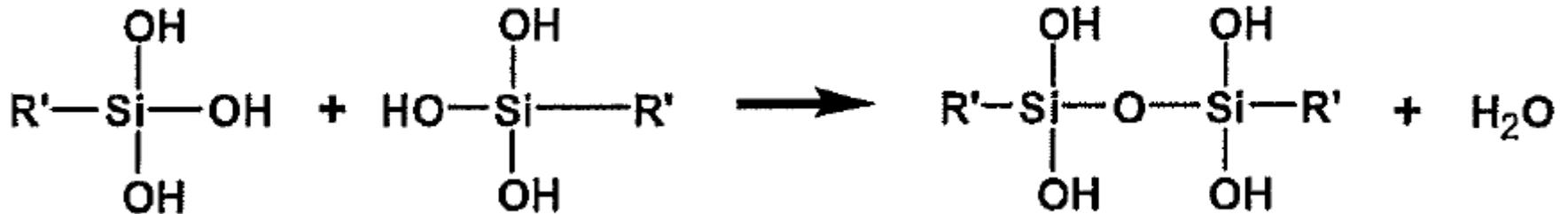
→ Libération d'un alcool



Structures des silanes - Procédés d'hydrolyse

une fois les groupes silanols formés :

Condensation entre les groupes Si-OH pour former Si-O-Si



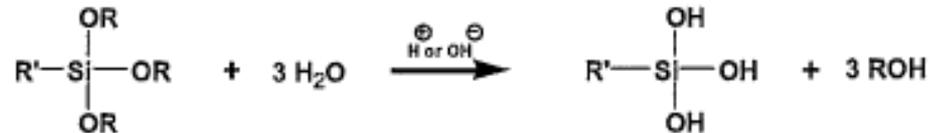
La compétition entre Hydrolyse/Condensation dépend des conditions d'hydrolyse (solvant, pH, T°C, concentration en silane)

En condition acide :

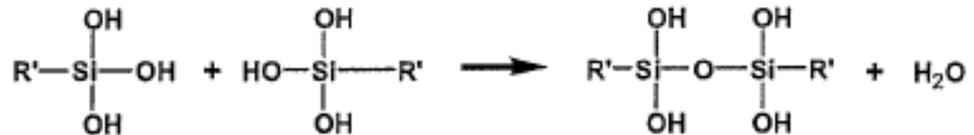
Hydrolyse silanes pour Si-OH > condensation des Si-OH

3) Mécanismes d'interaction avec les fibres

- Hydrolyse

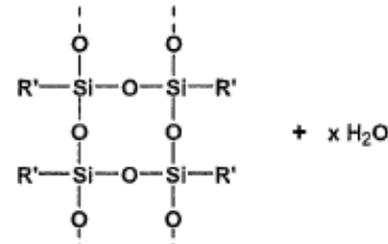


- Condensation



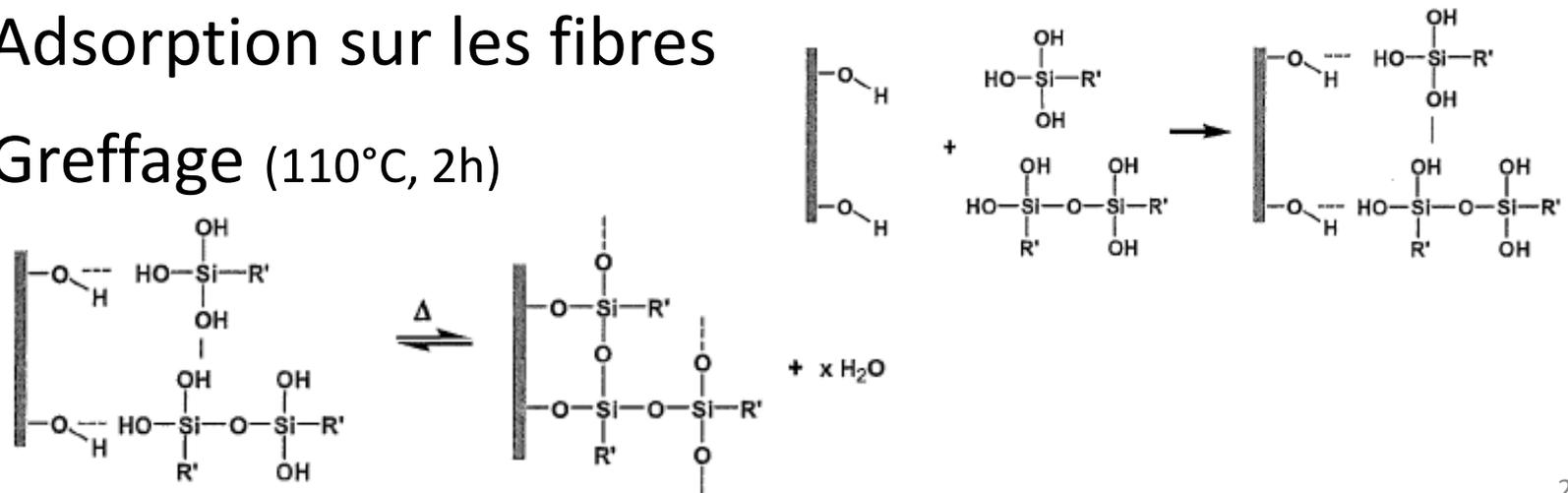
Puis

- Réaction entre silanols libres



- Adsorption sur les fibres

- Greffage (110°C, 2h)

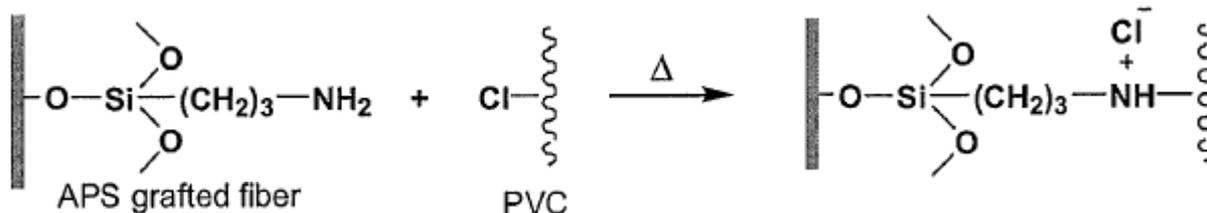


4) Interactions avec les matrices polymères

Les matrices thermo**plastiques**

Mode d'interaction fibres traitées / matrice polymère crucial pour les propriétés méca. des NFPC résultants

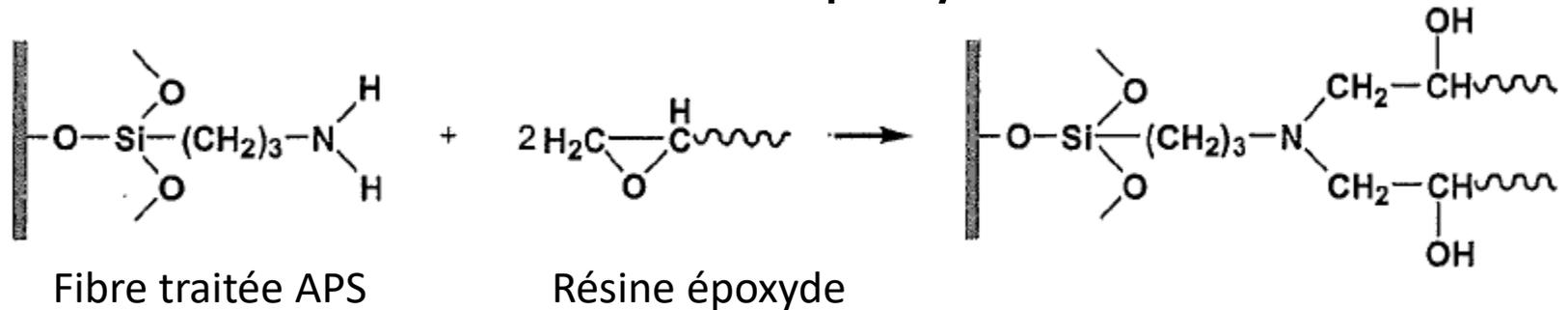
- Si mélange physique direct entre les fibres traitées par les silanes et la matrice :
 - ✓ Amélioration de la cohésion grâce à un enchevêtrement intermoléculaire ou des interactions acide-base



4) Interactions avec les matrices polymères

Les matrices thermodurcissables

Interactions avec une résine époxyde :



→ Epoxy hautement réactif avec le groupe amine

D'où une amélioration des propriétés mécaniques et baisse de l'absorption d'humidité des composites résultants

Ex: Lin traité APS/époxy :

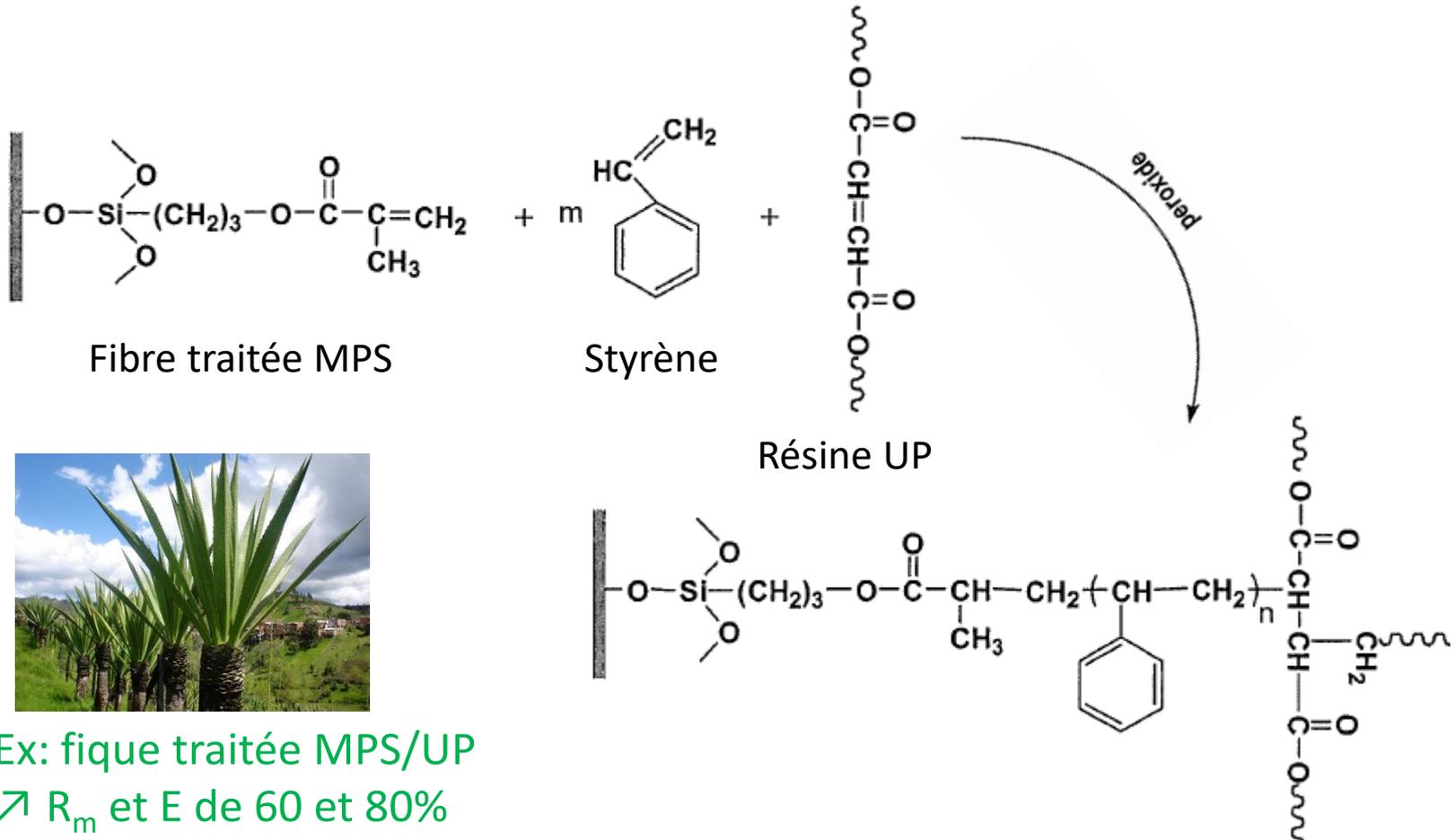
Résistance à la traction : ↗ de 17%

Module de traction : ↗ de 25%

4) Interactions avec les matrices polymères

Les matrices thermodurcissables

Interactions avec une résine polyester insaturée :



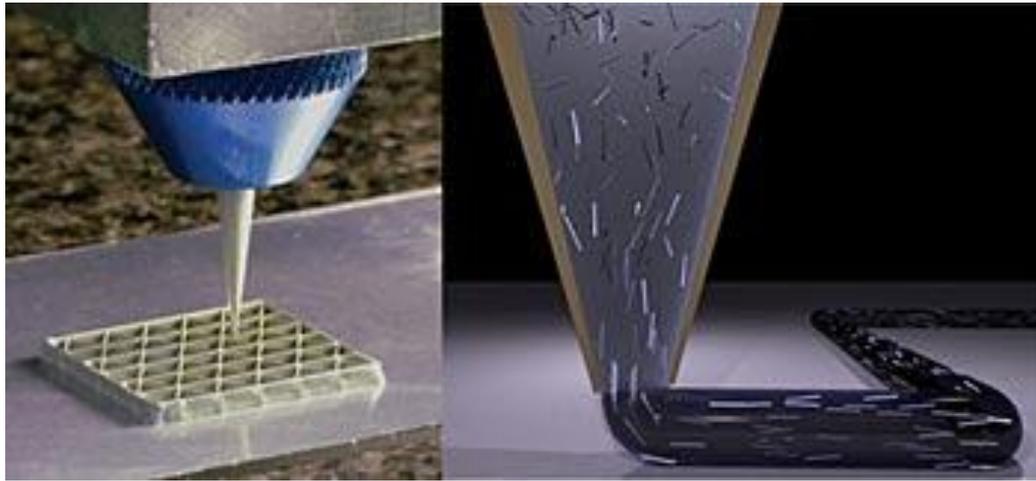
Ex: fique traitée MPS/UP
↗ R_m et E de 60 et 80%

5) Performances en utilisation extérieure

- Mesures d'absorption d'humidité faites pour des NPFC ~2% => Faible (car fibres protégées par la matrice)
- Néanmoins, des NFPC en utilisation en extérieur montrent :
 - Des déformations,
 - Des pertes de résistances mécaniques,
 - Des croissances de moisissures,
 - Etc.

Dû à l'absorption d'humidité des fibres et du cœur des fibres dans le temps

Importance de rendre la fibre hydrophobe



Techniques de fabrication additive

