Matériaux ligno-cellulosiques : "Élaboration et caractérisation"

Edwige Privas

▶ **To cite this version:**

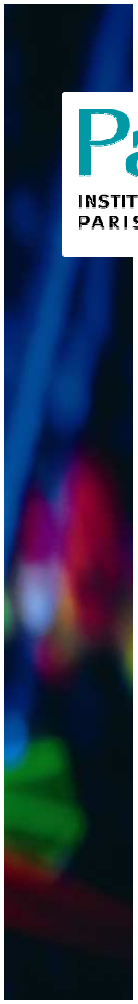
Edwige Privas. Matériaux ligno-cellulosiques : "Élaboration et caractérisation". Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0028 . pastel-00933754

HAL Id: pastel-00933754
https://pastel.hal.science/pastel-00933754

Submitted on 21 Jan 2014

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

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



ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

Ecole doctorale n°364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité "Science et génie des matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Edwige PRIVAS

Le 8 Août 2013

Matériaux ligno-cellulosiques

« Élaboration et Caractérisation »

Directeur de thèse : Patrick NAVARD

Jury

Mme. Stéphanie BAUMBERGER, Maître de conférences, INRA, AgroParisTech	Rapporteur
M. Rédouane BORSALI, Directeur de recherche CNRS, CERMAV	Rapporteur
Mme. Tatiana BUDTOVA, Maître de recherche, CEMEF, Mines ParisTech	Examinateur
M. Jean-Jacques FLAT, Dr, CERDATO, Arkema	Examinateur
M. Patrick NAVARD, Directeur de recherche CNRS, CEMEF, Mines ParisTech	Examinateur
M. Antoine ROUILLY, Maître de conférences, ENSIACET	Examinateur

MINES ParisTech
Centre de mise en forme des matériaux
Rue Claude Daunesse, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis cedex

Ces travaux ont été menés au CEMEF, laboratoire Mines ParisTech, au sein de l'équipe Physico-Chimie des Polymères (PCP) dans le cadre de la Chaire Industrielle Bioplastiques. Ce travail n'a été possible qu'avec le soutien de nombreuses personnes. Je les en remercie.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, M Patrick Navard, pour la confiance qu'il m'a témoignée et les nombreuses réflexions qui ont permis de mener à bien ce projet de recherche multidisciplinaire.

Je remercie Prof Stéphanie Baumberger et Prof Rédouane Borsali d'avoir accepté de rapporter ces travaux. Je remercie également les membres du jury, Prof Tatiana Budtova, Dr Jean-Jacques Flat et Dr Antoine Rouilly d'avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leur disponibilité en période estivale.

Je souhaite aussi remercier les différents membres de la Chaire Industrielle Bioplastiques pour nos discussions lors de nos différentes réunions et leur aide dans la réalisation de ce projet (fourniture d'échantillons, essais de caractérisations) : Stéphane Delalande de PSA, Jean-Jacques Flat d'Arkema, Jean-Marie Julien de l'Oréal, Brigitte Ohl de Schneider Electric et Charlyse Pouteau de Nestlé.

Merci à l'équipe MEA pour la construction de la machine de compression et la réalisation de mes nombreuses demandes. Merci à Suzanne Jacomet, Gilbert Fiorucci et Alain Burr pour m'avoir formée aux différentes techniques de caractérisation des matériaux.

Merci également à toutes les personnes du groupe PCP pour leur sympathie et leur aide dans ce travail, je remercie notamment Trystan pour son aide au laboratoire et Fabien pour ses conseils sur l'amidon.

Tout ceci ne pourrait être possible sans des moments de décompression. Je remercie les filles, Cyrielle, Noémie et Stéphanie pour nos séances de pilates et les pauses thé. Merci à Anne, François, Thibaut et Yang mes « coéquipiers » dans la Chaire. Merci également à Alice, Aurélien, Théo, Benjamin, Yann et Seb pour les moments passés aux labos comme à l'extérieur.

Je remercie ma famille d'avoir toujours été présente et de m'avoir soutenue dans mes projets. Maman, Papa merci.

Enfin, je ne peux oublier Christophe qui partage ma vie. Christophe, je te remercie pour ton amour, ton écoute, tes encouragements et ton soutien dans les moments heureux et plus difficiles.

Sommaire

SOMMAIRE

SOMMAIRE 5
INTRODUCTION GENERALE 11

1. CONTEXTE DE LA VALORISATION DE LA BIOMASSE 12
2. PRESENTATION DE LA CHAIRE INDUSTRIELLE BIOPLASTIQUES 13
3. OBJECTIFS ET APPROCHE DU TRAVAIL DE THESE 13

CHAPITRE 1 : DE LA BIOMASSE AUX MATERIAUX 15

1. LA BIOMASSE 16
2. MATIERE LIGNO-CELLULOSIQUE 18
2.1. FIBRES VEGETALES : STRUCTURE ET COMPOSITION 18
2.1.1. Structure 18
2.1.2. Propriétés et utilisations des fibres naturelles 21
2.2. CELLULOSE 22
2.2.1. Biosynthèse de la cellulose 23
2.2.2. Propriétés et utilisation 24
2.3. LA LIGNINE 25
2.3.1. Origine et chimie de la lignine 25
2.3.2. Différents procédés d'isolement : les lignines industrielles 28
2.3.3. Utilisation des lignines 30
3. AMIDON 31
3.1. AMIDON NATIF 31
3.1.1. Composition, structure et propriétés 32
3.2. L'AMIDON THERMOPLASTIQUE : PLASTIFICATION ET TRANSFORMATION 34
3.2.1. Phénomène de plastification 34
3.2.2. Procédés de transformation 35
4. CONCLUSION 36
5. REFERENCES 37

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES 43

1. MATERIAUX 44
1.1 LIGNOSULFONATES DE CALCIUM 44
1.2. FIBRES NATURELLES 45
1.3. PECTINES 47
1.4. COTON 47
1.4.1. Linter de coton 48
1.4.2. Variétés de coton 48
1.5. HYDROXYDES DOUBLE LAMELLAIRE – LIGNOSULFONATE 51
2. PROCEDES DE MISE EN FORME 52
2.1. PRETRAITEMENTS 52

2.1.1. Traitements chimiques des fibres de lin 52
2.1.2. Débouillissage des fibres de cotons 53
2.2. MELANGE A L'ETAT FONDU 54
2.2.1. Mini extrudeuse 54
2.2.2. Mélangeur interne 54
2.3. MISE EN FORME DES EPROUVETTES 55
2.3.1. Compression à chaud 55
2.3.2. Injection d'éprouvette 56
3. CARACTERISATION MECANIQUE, PHYSIQUE ET CHIMIQUE 57
3.1. PROPRIETES MECANIQUES A L'ETAT SOLIDE 57
3.1.1. Flexion trois points 57
3.1.2. Traction uni axiale 58
3.1.3. Analyse dynamique et thermique (DMTA ou DMA) 59
3.1.4. Nanoindentation 60
3.2. PROPRIETES MECANIQUES A L'ETAT FONDU : RHEOLOGIE 62
3.3. OBSERVATION DE LA MICROSTRUCTURE 63
3.3.1. Microscopie électronique à balayage 63
3.3.2. Microscopie électronique en transmission 65
3.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) 65
3.4. ABSORPTION D'EAU ET PERMEABILITE A L'OXYGENE DES POLYMERES 66
3.4.1. Absorption d'eau 67
3.4.2. Perméabilité à l'oxygène 67
3.5. ANALYSE D'ODEUR ET COMPOSES ORGANIQUE VOLATILS (COVS) 68
4. CONCLUSION 70
5. REFERENCES 71
CHAPITRE 3 : PANNEAUX LIGNO-CELLULOSIQUES 73
1. CONTEXTE ET OBJECTIFS SPECIFIQUES 74
1.1. CONTEXTE 74
1.2. OBJECTIFS DU TRAVAIL 75
2. PANNEAUX FIBRES VEGETALES/LIGNOSULFONATE DE CALCIUM 76
2.1. INTRODUCTION 76
2.2. CHOIX DES MATERIAUX 77
2.2.1. Choix de la matrice lignosulfonate 77
2.2.2. Influence de la variété botanique des fibres/tiges sur les propriétés mécaniques 78
2.3. EFFET DE TRAITEMENTS CHIMIQUES SUR LES PROPRIETES DES PANNEAUX LIGNO-CELLULOSIQUES 79
2.3.1. Modification de la morphologie des fibres 79
2.3.2. Propriétés physiques des panneaux ligno-cellulosiques lin/lignosulfonate 81
2.4. COMPATIBILISATION DU SYSTEME FIBRE – LIGNOSULFONATE 83

2.4.1. Propriétés des composites préparés par addition de pectine dans la matrice de lignosulfonate de calcium 83
2.4.2. Influence du type de pectine 85
2.5. VALORISATION DES PANNEAUX LIGNO-CELLULOSIQUES 86
2.5.1. Marché actuel 86
2.5.2. Matrice thermoplastique 87
3. CONCLUSIONS 89
4. REFERENCES 91
CHAPITRE 4 : COMPACTION/DESTRUCTURATION DE LA CELLULOSE SOUS HAUTE PRESSION 95
1. CONTEXTE ET OBJECTIFS SPECIFIQUES 96
1.1. CONTEXTE 96
1.2. OBJECTIFS DU TRAVAIL 97
2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 97
2.1. MOYENNE PRESSION < 1 GPA 98
2.2. HAUTE PRESSION > 1 GPA 98
2.2.1. Détermination de la pression appliquée à l'échantillon dans le joint de cuivre 101
3. COMPRESSION D'UN LINTER DE COTON 104
3.1. INTRODUCTION 104
3.2. MORPHOLOGIES DES ECHANTILLONS DE COTON COMPRESSES 104
3.3. PROPRIETES MECANIQUES DES ECHANTILLONS DE COTON COMPRESSES 107
3.4. CONCLUSION 110
4. INFLUENCE DE LA VARIETE DE COTON SUR LE DEGRE DE DESTRUCTURATION 111
4.1. INTRODUCTION 111
4.2. INFLUENCE DES PROPRIETES DES COTONS SUR LEURS DESTRUCTURATIONS ET PROPRIETES MECANIQUES DES ECHANTILLONS COMPRIMES 112
4.2.1. Résistance 113
4.2.2. Maturité 114
4.2.3. Finesse 115
4.2.4. Micronaire 117
4.3. CONCLUSIONS 118
5. CONCLUSION 120
6. RÉFÉRENCES 121
CHAPITRE 5 : NANOCOMPOSITE HYBRIDE BIOSOURCE 125
1. CONTEXTE ET ENJEUX SPECIFIQUES 126
1.1 CONTEXTE 126
1.2. OBJECTIFS SPECIFIQUES 126
2. CHOIX DE LA MATRICE THERMOPLASTIQUE 127
2.1. THEORIE DE LA MISCIBILITE 127

2.2. IDENTIFICATION DE LA MATRICE THERMOPLASTIQUE 128
2.2.1. Protocole de mise en forme 128
2.2.2. Protocole d'analyse d'image 129
2.2.3. Corrélation entre la surface des particules et le paramètre de solubilité de la matrice 131
3. NANOCOMPOSITE PREPARE A PARTIR D'AMIDON THERMOPLASTIQUE 132
3.1. INTRODUCTION 132
3.2. CARACTERISATION OLFACTIVE DES NANOCHARGES HDL/LS ET COMPARAISON AVEC LES LIGNOSULFONATES DE CALCIUM 133
3.3. NANOCOMPOSITE AMIDON(TCS) – HDL/LS 135
3.3.1. Procédé de mélange 135
3.3.2. Caractérisation de la dispersion des HDL/LS dans l'amidon par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission 136
3.3.3. Propriétés mécaniques des nanocomposites amidon – HDL/LS 138
4. MELANGE DE POLYMERE : UTILISATION DES NANOCOMPOSITES AMIDON – HDL/LS 139
4.1. INTRODUCTION : GENERALITES SUR LES MELANGES D'AMIDON 139
4.2. MELANGE POLYETHYLENE / (AMIDON – HDL/LS) 140
4.2.1. Procédé de mélange 140
4.2.2. Propriétés mécaniques des mélanges polyéthylène / (amidon – HDL/LS) 142
4.2.3. Caractérisation de la morphologie des mélanges polyéthylène / (amidon – HDL/LS) 145
4.2.4. Absorption d'eau et perméabilité à l'oxygène des mélanges polyéthylène / (amidon – HDL/LS) 146
5. CONCLUSION 149
6. ANNEXE 150
7. REFERENCES 152
SYNTHESE ET PERSPECTIVES 157
1. PANNEAUX LIGNO-CELLULOSIQUES 158
2. COMPACTION/DESTRUCTURATION DE LA CELLULOSE SOUS HAUTE PRESSION 159
3. NANOCOMPOSITE HYBRIDE BIOSOURCE 161
PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES 163
1. PANNEAUX LIGNO-CELLULOSIQUES 164
2. COMPACTION/DESTRUCTURATION DE LA CELLULOSE SOUS HAUTE PRESSION 164
3. NANOCOMPOSITE HYBRIDE BIOSOURCE 165

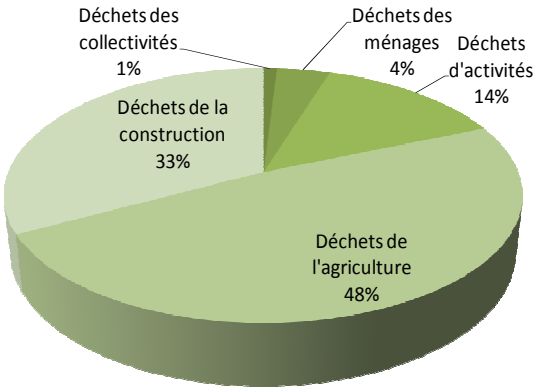
Introduction générale

Introduction générale

1. Contexte de la valorisation de la biomasse

La valorisation de la biomasse est poussée par deux facteurs. D'une part, l'industrie des matières plastiques doit faire face à une diminution des ressources pétrolières et à une prise de conscience des populations de l'impact des matériaux plastiques sur notre environnement (dégagement de CO_2). Ainsi les politiques actuelles se basent sur trois grands principes : le respect de l'environnement et des hommes, la réduction des déchets et des matières polluantes et le remplacement partiel ou total des dérivés pétrochimiques par des ressources renouvelables.

D'autre part, les déchets provenant de l'agriculture représentent la plus grande part des déchets produits en France (**Figure 1**). En 2006, ce secteur a généré près de 400 millions de tonnes de déchets. Une partie de ces déchets est valorisée comme source d'énergie pour l'exploitation agricole, dans l'alimentation animale ou dans la fabrication de papier et de panneaux de particules.



Source: rapport Ademe - Déchets - Ed 2012

Figure 1. Origine des déchets en France

Les matériaux issus de la biomasse, et particulièrement les bioplastiques, ont non seulement l'avantage d'offrir un nouveau débouché pour l'agriculture dans la gestion de leurs déchets mais présentent aussi de nombreux autres atouts :

- Utilisation de ressources renouvelables
- Diminution des rejets de gaz carbonique
- Le plus souvent biodégradables et/ou compostables et/ou biocompatibles
- Image positive de matériaux biosourcés dans l'opinion publique.

Chaque année, environ 170.10^{12} tonnes de biomasse sont produites par photosynthèse. Seulement 3,5% de cette ressource sont utilisés par l'homme, le plus souvent

comme nourriture (62%) mais aussi pour l'énergie, le papier, la construction et l'ameublement (33%) et seulement 5% concernent les produits chimiques et le textile[1]. Paradoxalement, la cellulose et ses dérivés (Celluloïd, Cellophane, rayonne…) ont été pendant longtemps les polymères les plus utilisés. Par la suite, pour des raisons économiques, techniques et parfois environnementales (pollution du procédé viscose par exemple), ces polymères naturels ont été remplacés par des produits pétrochimiques.

Un retour en arrière est-il envisageable ? En combinant des propriétés nouvelles, une fiabilité dans l'approvisionnement et la qualité, un avantage écologique avéré et un coût compétitif, les polymères naturels peuvent jouer un rôle important dans les années futures. Il faut donc rechercher de nouvelles applications, des conditions de synthèse et de transformation nouvelles, propres et reproductibles ainsi que des coûts réduits alliés à des propriétés originales. D'un point de vue économique, une valorisation globale des ressources renouvelables, avec l'utilisation de chaque constituant, permettra une diminution des coûts.

2. Présentation de la Chaire Industrielle Bioplastiques

Dans ce contexte de valorisation de la biomasse dans les matériaux, la chaire d'enseignement et de recherche dans les domaines des bioplastiques a été créée en novembre 2008. Elle est le partenariat de cinq industriels (Arkema, L'Oréal, Nestlé, PSA Peugeot Citroën, Schneider Electric) et de MINES ParisTech. La chaire industrielle bioplastiques propose d'accompagner le développement des bioplastiques au travers de différentes missions :

- Développer des matériaux innovants et de nouvelles applications
- Développer des procédés innovants et plus respectueux de l'environnement

Les objectifs de la chaire industrielle bioplastique sont d'évaluer l'influence des modes d'extraction et de préparation des bioplastiques sur les propriétés finales des matériaux (lien procédés/propriétés), de développer des procédés originaux de mise en forme des biopolymères et de rechercher des matériaux nouveaux ou de nouvelles applications à ces bioplastiques.

3. Objectifs et approche du travail de thèse

Ce manuscrit présente la synthèse des travaux de recherche menés sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux produit à partir de matière ligno-cellulosique. La

[1] Shen, L.; Haufe, J. & Patel, M.K. **(2009)**. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *PRO-BIP*, www.epnoe.eu.

ligno-cellulose permet l'exploitation d'une ressource ne rentrant pas en concurrence directe avec l'alimentation humaine. Dans ce travail, la ligno-cellulose sera considérée dans son ensemble et nous traiterons à la fois des fibres végétales (coton, plantes annuelles), mais aussi des différents constituants pris séparément, notamment la lignine. Les domaines des composites à fibres naturelles, des nanocomposites à matrice organique et des mélanges de polymères seront abordés.

L'objectif du travail de thèse était d'identifier plusieurs voies nouvelles d'utilisation de la ligno-cellulose, de chercher comment préparer les matériaux et d'étudier la relation entre les conditions d'élaboration, la morphologie et les propriétés d'usage.

Ainsi après avoir rappelé dans un premier chapitre les principaux constituants et caractéristiques de la biomasse ainsi que les différents matériaux et techniques utilisés et développés pour ce travail, nous présenterons les trois voies que nous avons choisies de développer afin de répondre à cette thématique globale qui est l'utilisation de la biomasse ligno-cellulosique dans les matériaux.

1 **Panneaux ligno-cellulosiques :** la lignine sera utilisée comme liant dans des panneaux préparés à partir de fibres végétales. Les objectifs seront d'évaluer l'impact de la variété botanique des fibres sur les propriétés des panneaux, la capacité des lignines à jouer le rôle d'adhésif dans des panneaux de fibres ainsi que le développement de stratégie d'amélioration dans l'élaboration de ces matériaux permettant de concurrencer les panneaux actuels préparés à partir de ressources pétrolières.

2 **Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression :** un procédé innovant de mise en forme de la cellulose sera développé dans ce chapitre. Les objectifs porteront sur la réalisation d'un outil de mise en forme à haute pression, la mise en place d'un protocole expérimental (mise en forme et caractérisation) sur des échantillons de cellulose ainsi que l'étude de l'influence de la variété de coton sur les propriétés après ce type de mise en forme sous haute pression.

3 **Nanocomposite hybride biosourcé :** la lignine sera utilisée dans la fabrication d'une nanocharge d'hydroxyde double lamellaire. Les objectifs porteront sur la détermination d'une matrice compatible avec cette nanocharge, l'étude des propriétés physiques et chimiques de ce nanocomposite et son utilisation dans l'étude de mélange de polymères.

Comme nous le verrons, ces trois voies se sont avérées fructueuses, nous permettant d'ouvrir de nouvelles possibilités d'utiliser la matière ligno-cellulosique dans le domaine des matériaux.

Chapitre 1 :
De la Biomasse aux Matériaux

Chapitre 1 : De la biomasse aux matériaux

Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte de valorisation de la biomasse et principalement de son utilisation dans la fabrication de polymères à partir de ressources renouvelables. La prise de conscience de l'impact des matières plastiques sur l'environnement et des enjeux économiques placent la biomasse comme un élément majeur dans la production de matériaux innovants. Cependant de nombreux verrous scientifiques, technologiques et économiques restent encore à lever pour voir les bio-polymères commencer à prendre des parts de marché significatives aux polymères pétrochimiques.

Ce chapitre bibliographique sera dans une première partie consacré à la description de la biomasse dans son ensemble et à ses applications dans le domaine des matériaux. On s'attachera à souligner les principaux avantages et inconvénients de cette matière renouvelable.

Dans une deuxième partie, nous mettrons l'accent sur les fibres naturelles à travers une description de leur organisation, des principaux polymères en présence et de leurs modes d'extraction et de valorisation. Le dernier volet concernera le cas particulier de l'amidon thermoplastique. On se focalisera sur son organisation, sa formation ainsi que sur ses propriétés et ses applications.

1. La biomasse

La biomasse est l'ensemble de la matière vivante c'est-à-dire d'origine biologique, à l'exception des matières géologiques ou fossiles, ce qui s'applique à une large variété de produits organiques. Elle est essentiellement composée de carbone (~ 50%), d'oxygène (~ 40%), d'hydrogène (~ 6%), d'une faible part d'azote (de 0,4 à 1,2 %) et de matières minérales (calcium, silicium, potassium) [1]. Les polymères issus de la biomasse peuvent être regroupés en deux grandes familles, les polymères issus directement d'organismes vivants et les polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. On trouve dans la première catégorie, les polymères tels que les polysaccharides, les protéines ou la lignine. La deuxième catégorie comprend les polymères formés à partir de la polymérisation de monomères d'origine naturelle, comme pour l'acide polylactique (PLA) obtenu à partir de glucose. Nous pouvons aussi placer dans cette deuxième catégorie certains polymères produits par des bactéries. Dans des conditions particulières, notamment une déficience en azote et carbone, certains micro-organismes sont capables de stocker différents composés pour produire des chaînes polymères, par exemple le polyhydroxyalcanoate (PHA). La **Figure 1 - 1** montre les différentes voies d'obtention des bio-polymères à partir de la biomasse.

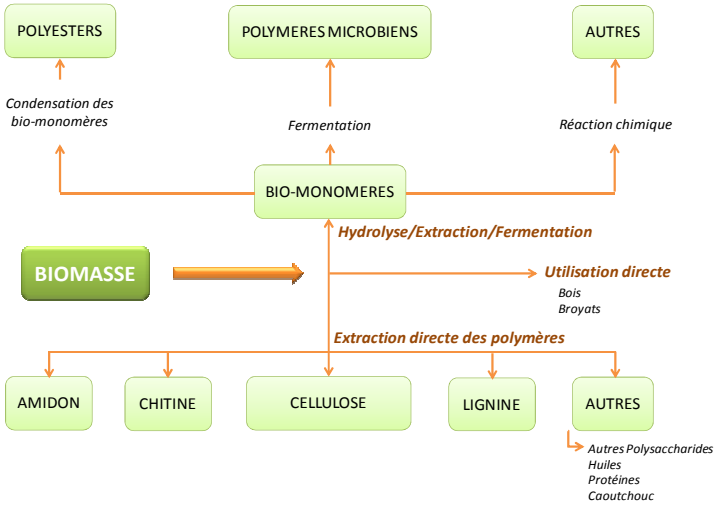


Figure 1 - 1. Utilisation de la biomasse pour préparer des produits utilisables comme matériaux polymères (adaptée de [2]).

Outre l'intérêt stratégique de l'utilisation de la biomasse en remplacement des matières fossiles, les analyses de cycle de vie montrent généralement que l'utilisation de ressources renouvelables permet de réduire l'émission de CO_2 de 30 à 75% par rapport à l'utilisation de polymères d'origine pétrolière. La consommation de CO_2, nécessaire à la croissance de la plante, est égale au rejet de CO_2 dans l'atmosphère lors du recyclage des matériaux en fin de vie (**Figure 1 - 2**) [3, 4].

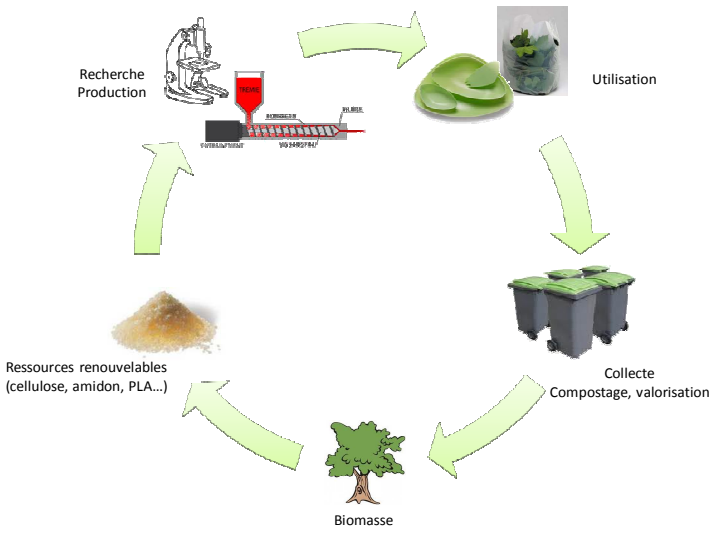


Figure 1 - 2. Cycle de vie des bio-polymères (adaptée de [3]).

Le marché des bioplastiques ne représentait en 2009, avec 500 000 tonnes, que 0,2% du marché globale des matières polymères. Les perspectives dans ce secteur prévoient une augmentation de la capacité de production des bioplastiques pour atteindre 4,5 millions de tonnes à l'horizon 2020 [5]. La biomasse végétale est principalement constituée de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans la suite de cette revue bibliographique nous allons principalement nous intéresser à ces composés.

2. Matière ligno-cellulosique

La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloses et 10-25 % de lignine [6]. On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes [7].

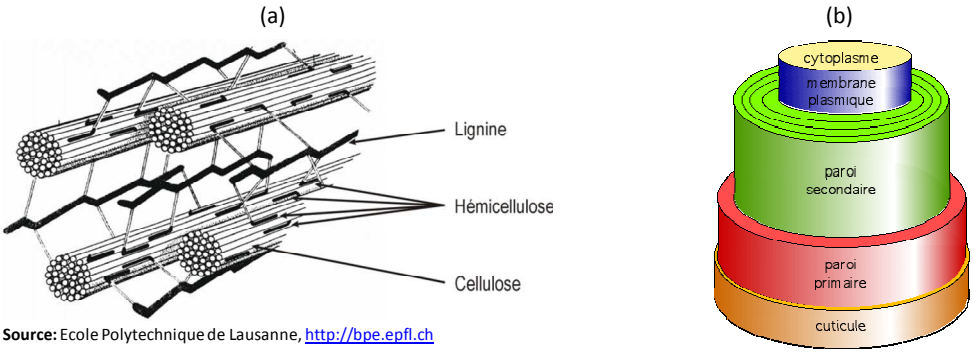
2.1. Fibres végétales : structure et composition

Les fibres végétales naturelles regroupent différentes catégories de fibres suivant leurs origines botaniques (bois ou plantes) et leurs localisations dans la plante [8]. Ainsi, on distingue :

- Les fibres de bois d'angiospermes (frêne, bouleau, chêne) et de gymnospermes (cèdre, pin, épicéa)
- Les fibres de plantes cultivées :
    - Les fibres extraites du tronc ou des tiges (tronc de cocotier, tiges de bananier)
    - Les pailles (de riz, de blé)
    - Les fibres libériennes, extraites de la partie extérieure de la tige dans le liber (kenaf, lin, chanvre, jute),
    - Les fibres extraites des feuilles (abaca, sisal),
    - Les fibres extraites des graines ou des fruits (coton, kapok),

2.1.1. Structure

Les fibres végétales naturelles peuvent être décrites comme des composites ou les fibrilles de cellulose jouent le rôle de renfort dans une matrice composée principalement d'hémicelluloses et de lignine (**Figure 1 - 3 - a**). Les fibres végétales, quelle que soient leur origine, arbres ou plantes annuelles, ont toutes la même structure de base. Les fibres de coton et de bois sont constituées de deux parois : primaire et secondaire, la seconde étant elle-même constituée de trois couches que l'on nomme S1, S2 et S3 (**Figure 1 - 3 - b**). La paroi primaire, qui apparait en premier lors de la croissance de la plante, est constituée d'une faible quantité de cellulose (~8-15%) dans un arrangement désordonnés des microfibrilles. La paroi secondaire contient une plus grande part de cellulose disposée de manière plus organisée. Les fibrilles sont orientées suivant un angle, appelée angle microfibrillaire, par rapport à l'axe longitudinal de la fibre.



Source: Ecole Polytechnique de Lausanne, http://bpe.epfl.ch

Figure 1 - 3. Représentation schématique de (a) l'organisation de la matière autour des microfibrilles de cellulose et (b) la structure d'une fibre de coton.

L'épiderme des plantes est recouvert de strates lipophiles appelées « cuticule », qui forme un revêtement protecteur (par exemple contre les rayons ultra-violets), souple, imperméable à l'eau mais permettant les échanges gazeux (**Figure 1 - 4**). La cuticule est un édifice complexe hydrophobe formée d'un polyester, la cutine, et de cires. Les propriétés physico-chimiques de la cuticule sont à la base d'un certain nombre de fonctions pilotant la relation entre la plante et son environnement. La présence des cires, riches en acide et alcool à longue chaîne, rend totalement hydrophobe la surface des fibres. Les cires sont totalement imperméables à l'eau et au gaz et permettent de limiter les pertes d'eau de la plante [9].

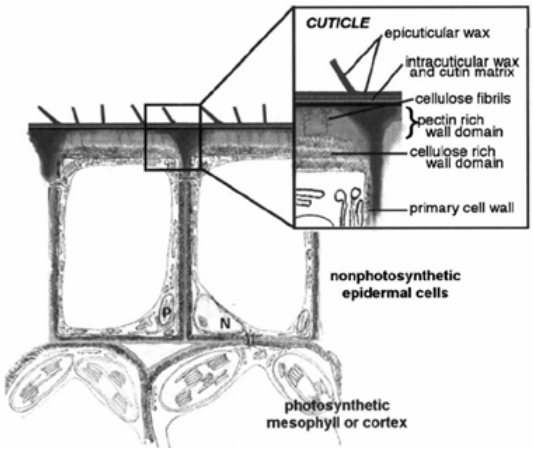


Figure 1 - 4. Localisation de la cuticule [10].

La composition chimique des parois cellulaires varie d'une variété botanique à l'autre. Ainsi la composition chimique des conifères est d'environ 40% de cellulose, 35% de lignine et 10% d'hémicellulose alors que celle des fibres de lin est de 64-85% de cellulose 2-5% de lignine et 10-19% d'hémicellulose. La cellulose et la lignine seront étudiées plus en détails dans la suite de cette revue bibliographique. Nous allons ici uniquement décrire brièvement les hémicelluloses et les pectines. Les hémicelluloses sont essentiellement présents dans les parois primaire et secondaire, les pectines sont elles présentent dans la paroi primaire et dans les premiers stades de croissance de la lamelle moyenne avant la lignification [11].

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des molécules semblables à la cellulose par leurs liaisons β-(1,4). Ce sont des hétéro polysaccharides (D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-xylopyranose) qui diffèrent de la cellulose par leur faible degré de polymérisation (50 à 300 unités) et par leurs ramifications. Les hémicelluloses interviennent comme agents de couplage (ou compatibilisant) entre les fibrilles de cellulose et la matrice de lignine (**Figure 1 - 3 - a**). Les hémicelluloses sont associés aux fibrilles de cellulose par des liaisons hydrogène. Ce sont des molécules facilement hydrolysables, qu'il est assez facile de séparer de la cellulose lors des traitements papetiers [12].

Les pectines

Les pectines sont, comme la cellulose et les hémicelluloses, des polysaccharides. Les pectines sont composées d'une chaîne principale d'acides galacturoniques reliés par des liaisons α-(1,4). Des molécules de rhamnose s'intercalent par des liaisons 1,2 et 1,4 formant une chaîne caractéristique en zigzag (**Figure 1 - 5**). Des ramifications sont aussi présentes sur cette chaîne principale, elles sont de type arabinane ou galactane. La masse moléculaire des pectines est de 10 à 400 $g.mol^{-1}$ suivant l'origine botanique [13].

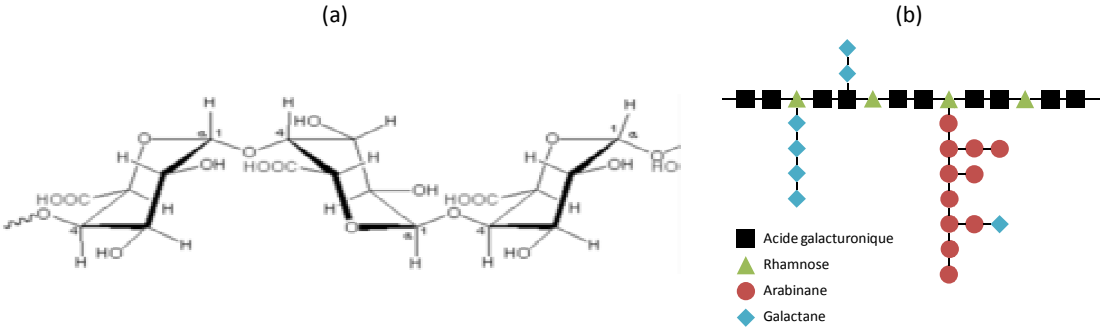


Figure 1 - 5. (a) Structure chimique de l'acide galacturonique et (b) répartition des monomères dans les pectines (adaptée de [14]).

Certains monomères d'acide galacturonique peuvent être méthylées (**Figure 1 - 6 - a**), le caractère acide des pectines dépend de ce degré de méthylation. Des pectines fortement méthylées (degré d'estérification > 50%) forment des gels en présence de sucres neutres ou en milieu acide, contrairement aux pectines faiblement méthylées (degré d'estérification < 50%) qui forment des gels en présence d'ion calcium [15, 16]. Dans ce dernier cas, les groupements d'acide galacturonique non méthylé peuvent se lier avec les ions calcium selon un schéma de « boîte à œufs » et permettre l'associant des chaînes de pectine entre elles, c'est-à-dire leur gélification (**Figure 1 - 6 - b**).

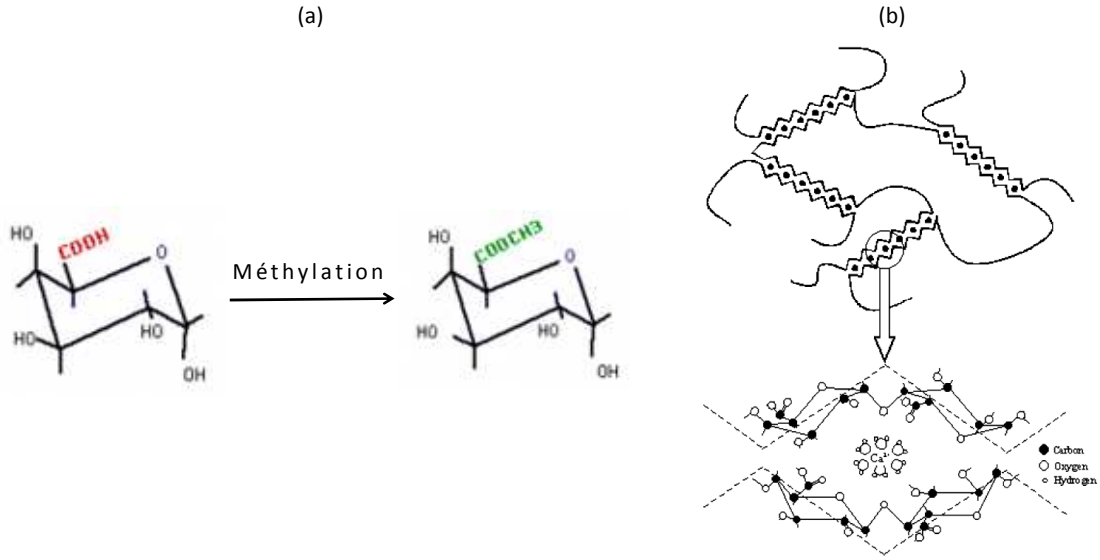


Figure 1 - 6. (a) Méthylation des pectines et (b) structure « boîte à œufs » lors de la gélification des pectines en présence d'ions calcium [17].

Les pectines sont essentiellement présentes dans la paroi primaire et dans les premiers stades de croissance de la lamelle moyenne des végétaux, elles assurent la cohésion et le maintien des cellules entre elles [18]. Les liaisons entre pectines et hémicelluloses sont connues depuis plusieurs années mais c'est récemment que l'association entre pectines et macromolécules de cellulose a pu être mis en évidence [19]. La présence de pectine dans la lamelle moyenne, zone ou la lignification démarre, a également un impact sur la structure de la lignine. L'acide uronique, présent dans la molécule de pectine, peut réagir avec le groupement quinone qui se forme durant la polymérisation de la lignine [20]. Par des approches de bio mimétisme, des chercheurs de l'INRA de Reims ont montré que la polymérisation de la lignine dans un milieu riche en pectine permet une meilleure dispersion de la lignine dans le réseau de microfibrilles de cellulose [20-23]. Cette propriété d'association avec les lignines a permis l'utilisation des pectines comme compatibilisant des fibres naturelles dans des matrices à base de soja ou de résine phénolique.

Les nombreuses recherches sur les pectines ont permis le développement d'applications dans les industries pharmaceutique, cosmétique et plastique mais c'est surtout dans l'industrie agroalimentaire qui utilise les pectines comme texturants, gélifiants, stabilisants ou épaississants [24].

2.1.2. Propriétés et utilisations des fibres naturelles

Les fibres naturelles, qui représentent les fibres de plantes annuelles comme le chanvre, le lin, le curaua… (les fibres de bois, majoritaires, ne sont pas prises en compte dans ce terme), sont utilisées seules, en présence d'adhésif ou en combinaison avec d'autres matériaux. Les propriétés de ces fibres naturelles sont gouvernées par un ensemble de paramètres :

- le facteur de forme de la fibre
- le degré de polymérisation de la cellulose,
- la cristallinité de la cellulose,
- l'orientation des chaînes de cellulose,
- la composition chimique des fibres (teneur en lignine, hémicellulose, cellulose),
- les défauts.

La résistance à la traction et le module d'Young des fibres naturelles croissent généralement avec la teneur en cellulose des fibres. Les fibres peuvent être utilisées soit directement après extraction, généralement par des procédés thermomécaniques, soit après modifications chimiques afin d'améliorer certaines propriétés (hydrophobicité, compatibilisation). Les principales difficultés au développement des fibres naturelles dans les matériaux sont le système de récolte, et les problèmes de stockage et de transport dus notamment à leur sensibilité à la dégradation par des micro-organismes.

Les fibres naturelles sont historiquement utilisées dans les domaines textiles et pour la fabrication de papier. Elles peuvent ainsi être utilisées seules pour la fabrication de géotextiles (stabilisation des sols, germination favorisée…), de filtres ou d'absorbants (charbon actifs). En présence d'adhésif, les fibres naturelles se retrouvent dans des applications pour le bâtiment et l'ameublement. Les principaux développements concernent la combinaison des fibres naturelles avec un autre matériau ; ciment et principalement les polymères thermoplastiques. En effet, l'intérêt actuel des industriels pour des matériaux plus économes en CO_2 permet aux fibres naturelles de trouver de nouvelles applications en tant que renfort dans des matrices organiques, principalement pour les domaines de l'automobile et de l'emballage. Des bonnes propriétés mécaniques, une faible densité et un faible coût font des fibres naturelles un matériau de choix pour la préparation de composite à matrice organique. Cependant, la préparation de ces composites rencontre quelques problèmes. Le caractère hydrophile des fibres naturelles par rapport à l'utilisation de polymères majoritairement hydrophobes et une température de mise en œuvre qui est limitée du fait des risques de dégradation thermique des fibres naturelles sont des restrictions à l'utilisation des fibres naturelles dans les composites à matrice polymère. Pour débloquer ce verrou, de nombreux travaux sont menés sur l'élaboration de matériaux composites à partir de fibres naturelles et particulièrement sur la compatibilisation fibre – matrice qui dépend non seulement de la fibre utilisée mais aussi de la nature de la matrice organique [25, 26].

2.2. Cellulose

La cellulose est identifiée en 1838, par le chimiste français Anselme Payen qui découvre après le traitement à l'acide ou à l'ammonium de différents végétaux qu'un composé fibreux peut en être extrait dans l'eau ou l'alcool. La cellulose est cependant déjà utilisée depuis des milliers d'années pour la fabrication de papier et de textile (coton). L'utilisation de la cellulose en tant que produit chimique ou matériau démarre en 1870 avec la fabrication du premier polymère thermoplastique, le celluloïd (nitrate de cellulose + camphre).

2.2.1. Biosynthèse de la cellulose

La cellulose est le constituant majoritaire des parois cellulaires, où elle assure le soutien des organismes végétaux, avec une teneur variant de 30% à 50%. Elle représente environ 1,5 x 10^{12} tonnes dans la production totale annuelle de biomasse [27]. La cellulose peut aussi être présente dans le squelette de certains animaux marins ou bien obtenu à partir de bactérie ou d'algues [28, 29]. Sa structure chimique est bien connue mais son organisation cristalline et fibreuse est, elle, moins bien résolue. Sa structure peut être décrite à différentes échelles :

- A **l'échelle moléculaire**, la cellulose est représentée par une macromolécule linéaire d'unités glucopyranose reliées entre elles par des liaisons β-1,4. La **Figure 1 - 7 - a** présente sa structure moléculaire. La cellulose est synthétisée au niveau de la membrane plasmique de la cellule végétale par un complexe enzymatique de cellulose synthase (CESA) regroupé par six pour former des sous unités, elles-mêmes regroupées par six pour former des rosettes d'une dimension de l'ordre de 25 nanomètre. Chaque rosette produit ainsi 36 chaînes de cellulose (**Figure 1 - 7 - b**) [30]. Ceci est toujours soumis à débat dans la communauté scientifique.
- Une **échelle d'agrégation**, la constitution chimique, la conformation spatiale des chaînes de cellulose et les liaisons de Van der Walls [31] tendent à faire agréger les chaînes entre elles. La présence de groupements hydroxyles en C_2, C_3 et C_6 permet la formation de liaisons hydrogène intra et inter –moléculaires formant des structures cristallines ordonnées, les microfibrilles (dimension de 5 à 20 nanomètre). La microfibrille représente la plus petite entité pouvant être extraite de la paroi cellulaire.
- A l'**échelle macroscopique** qui représente l'organisation des blocs élémentaires. Les microfibrilles s'associent pour former des fibres de taille plus importantes (15 à 20 micromètre). Les fibres sont composées de plusieurs couches de microfibrilles avec une orientation bien définie.

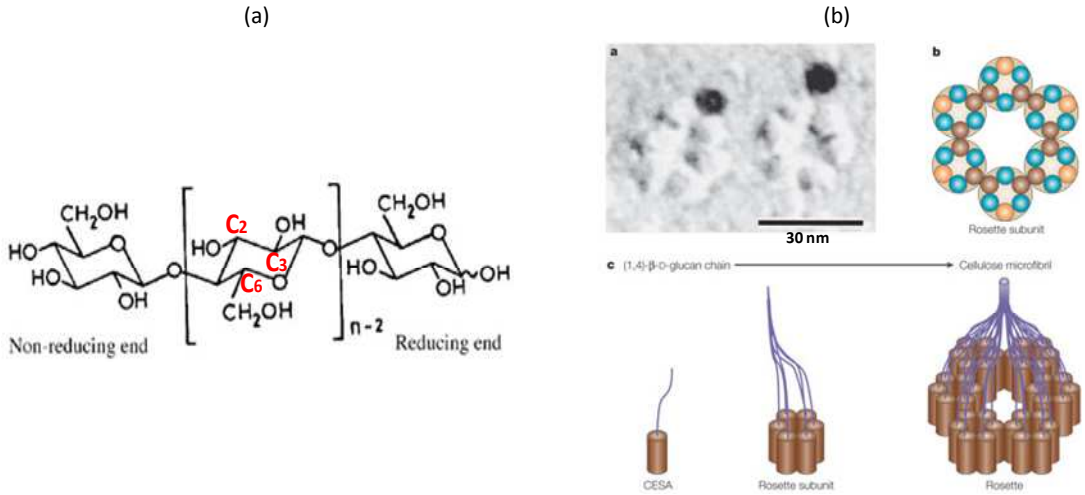


Figure 1 - 7. (a) Structure moléculaire de la cellulose et (b) mécanisme de biosynthèse de la cellulose [32].

2.2.2. Propriétés et utilisation

La cellulose avec ses trois fonctions hydroxyles par unité glucopyranose est sensible à l'eau, dégradable et d'une grande réactivité chimique. Il existe deux types d'eau en interaction avec la cellulose : l'eau libre et l'eau liée. L'eau libre correspond à l'eau retenue par capillarité par les fibres de cellulose, elle se comporte comme de l'eau pure et se vaporise pour une quantité de chaleur de 2250 kJ/kg [33]. L'eau liée est en plus forte interaction avec la cellulose, son évaporation est plus difficile et demande une quantité d'énergie plus importante. L'équipe de Hatakeyama étudie la vaporisation de l'eau liée dans les fibres de cellulose [34].

Les propriétés de la cellulose varient en fonction de la source botanique et du mode d'extraction. Ainsi le degré de polymérisation (ou nombre de motifs glucopyranose moyen par chaîne) de fibres non traitées peut atteindre plusieurs milliers d'unités tandis qu'une fibre de coton en possède environ 12 000. La structure de la cellulose est composée d'un assemblage de microfibrilles qui sont constituées d'une partie cristalline ordonnée et d'une partie amorphe plus sensible aux agressions physiques et chimiques. Par hydrolyse acide des zones amorphes de la cellulose extraite des parois végétales, on peut récupérer la partie cristalline aussi appelée whiskers de cellulose (**Figure 1 - 8 - b**) [35]. C'est en 1983 qu'une équipe de chercheur isole pour la première fois des microfibrilles de cellulose en utilisant un homogénéiseur sur une solution diluée de fibre de cellulose. Après plusieurs passages dans l'homogénéiseur la viscosité de la solution augmente fortement, l'analyse par microscopie électronique à balayage met en évidence un ensemble de microfibrille isolée (**Figure 1 - 8 - a**). Ces deux entités, whiskers et microfibrilles de cellulose sont utilisées dans la préparation de nanocomposite [36, 37].

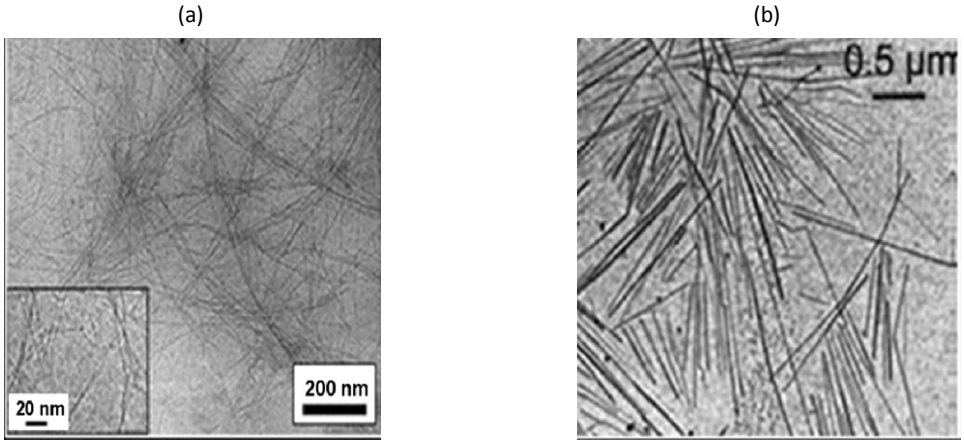


Figure 1 - 8. (a) Microfibrilles de cellulose mise en évidence par MEB et (b) Whiskers de cellulose mis en évidence par MET [38].

L'arrangement des molécules de cellulose dans le réseau cristallin conduit à plusieurs arrangements appelés allomorphes. Dans la nature, la cellulose native est appelé cellulose I, elle est composée d'une maille triclinique à une chaine (I_α) et d'une maille monoclinique à deux chaines (I_β), disposées toutes les deux de façon parallèle (**Figure 1 - 9**) [39]. Cette

cellulose native de type I peut prendre d'autres formes cristallines sous l'action de traitement chimique (cinq formes différentes ont été mises en évidence). D'un point de vue industriel, la cellulose II, obtenue par précipitation en milieu basique de cellulose I, est très utilisée. On la retrouve dans les produits préparés à partir de fibres de cellulose natives comme le coton traitées avec une solution de soude (procédé de mercerisation) ou après régénération d'une solution (viscose, lyocell). L'arrangement des chaines est ici antiparallèle dans une maille monoclinique à deux chaînes.

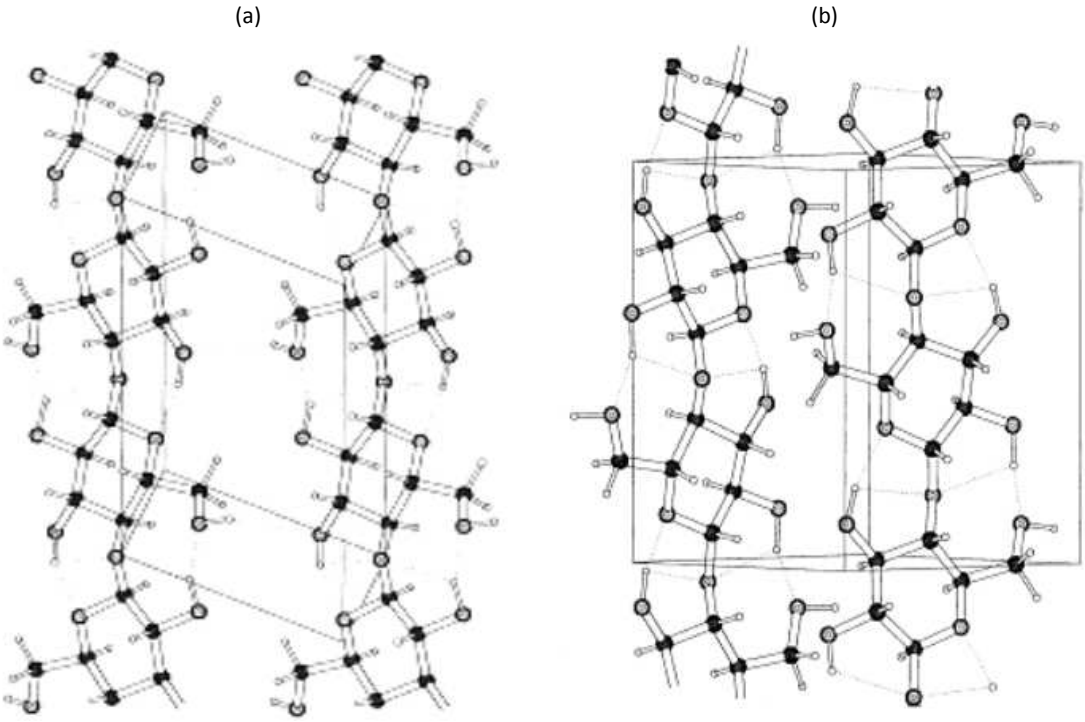


Figure 1 - 9. Arrangement cristallin de la cellulose (a) I_α et (b) I_β [40].

2.3. La lignine

2.3.1. Origine et chimie de la lignine

En 1819, Braconnot isole à partir du bois un composé insoluble dans l'acide concentré qu'il nommera « lignine » du latin lignum : bois [41]. La lignine est l'un des polymères biosourcés les plus abondants sur Terre, elle constitue de 15 à 40% de la matière sèche des arbres et de 5 à 20% des tiges des plantes annuelles. C'est également le polymère aromatique naturel le plus abondant. La lignine est apparue lors de la colonisation des plantes marines dans le milieu terrestre à l'ère géologique du Paléozoïque. Subissant les contraintes de la gravité, la lignine est apparu afin notamment de rigidifier les parois cellulaires. La lignine native a des propriétés antimicrobienne et antifongique [42], elle agit comme antioxydant ou absorbeur d'UV dans les polymères [43, 44] et a des propriétés de retard au feu [45].

La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel de nature phénolique. En 1951, le chimiste allemand Freudenberg met en évidence le mécanisme radicalaire de polymérisation de la lignine. La lignine présente une grande variabilité structurale suivant l'origine botanique, c'est pourquoi on parle plus généralement des lignines que de la lignine. Les lignines sont issues de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropanoïde ou plus communément appelé monolignols (p-coumarylique (H), coniférylique (G) et sinapylique (S)). La différence entre ces trois unités est le degré de substitution par des groupements hydroxyles, respectivement un groupement hydroxyle ou méthoxyle, deux ou trois pour les structures H, G ou S. Ces différents alcools mènent respectivement, après polymérisation, aux unités p-hydroxyphényles, guaïcyles et syringyles constitutives de la structure réticulée des lignines (**Figure 1 - 10**).

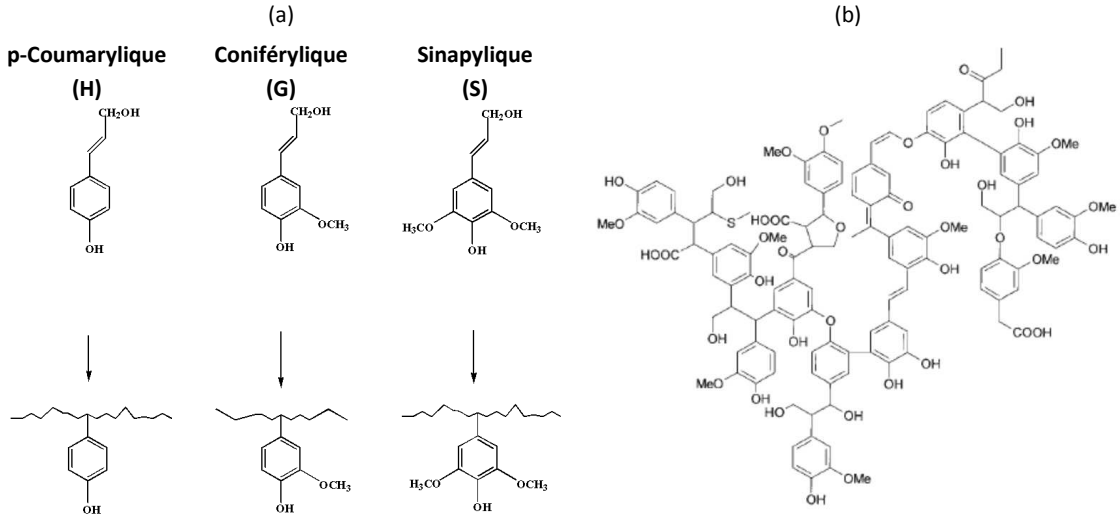


Figure 1 - 10. (a) Structure des monolignols et unités phénylpropanes associées et (b) structure de la lignine issue du procédé papetier Kraft [46].

La polymérisation radicalaire est initiée par des oxydases ou peroxydases et l'association des différents monomères se fait de façon aléatoire. Les différents monolignols sont liés par de nombreuses liaisons de type éther et carbone-carbone (**Figure 1 - 11**). Les liaisons éther, principalement de type β-O-4, s'établissent entre la chaîne de propane d'un monomère et un atome de carbone benzénique d'un autre monomère. Les liaisons carbone-carbone sont plus fortes, elles proviennent de la liaison entre un carbone benzénique et un carbone aliphatique (β-5 ou β-1) ou entre deux carbones benzénique [47]. Le degré de réticulation de la lignine est lui dépendant de la proportion des différents monolignols, une structure G majoritaire chez les gymnospermes (ex : bouleau), un mélange de G et S chez les angiospermes (ex : chêne) et une majorité de H dans les plantes [48].

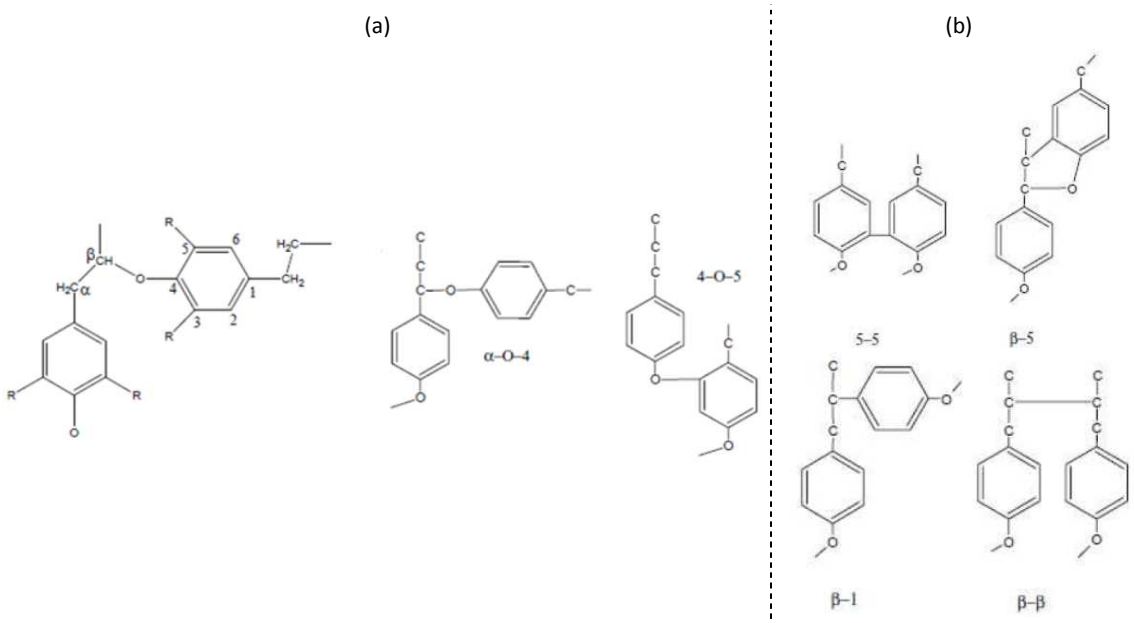
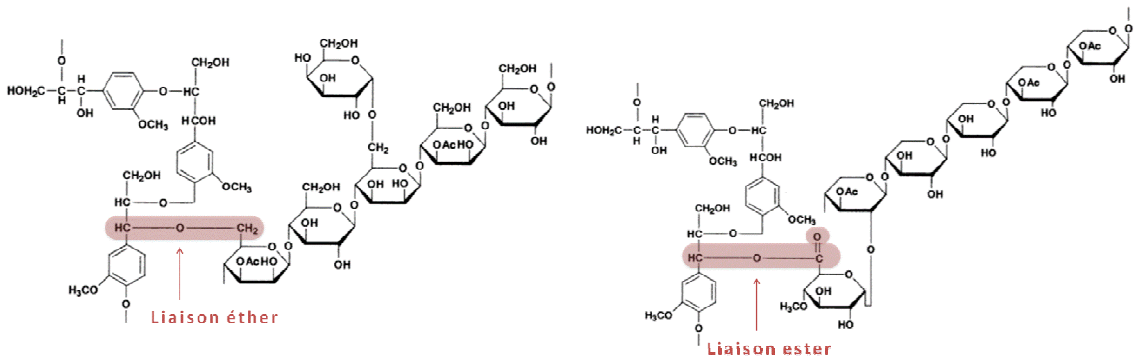


Figure 1 - 11. (a) Liaisons éther et (b) carbone-carbone présentes dans les molécules de lignine [47].

Les techniques d'analyse chimiques et physiques, en particulier les spectroscopies UV, IR et RMN ont permis de déterminer les groupements fonctionnels de la lignine. La lignine contient des groupements méthoxyles, hydroxyles aliphatiques et phénoliques et aldéhydes. Aujourd'hui, et ce malgré les efforts de recherche du secteur papetier, la structure complète de la lignine est encore mal connue.

L'organisation et l'association des différents constituants de la paroi végétale est un sujet majeur pour maîtriser les procédés de délignification. La polymérisation de la lignine s'effectue après le dépôt des différents polysaccharides (cellulose, hémicelluloses et pectines) dans un gel de ces polysaccharides, le mécanisme exact n'étant toutefois toujours pas bien défini. Les liaisons entre la lignine et les polysaccharides sont de type éther, ester, glycosidique ou acétal (**Figure 1 - 12**) [49, 50]. L'association entre la lignine et un polysaccharide est appelée complexe lignine-carbohydrates (ou LCC : *lignin carbohydrate complex*) [51]. Un complexe de ce type a été mis en évidence pour la première fois par Erdman en 1866 afin d'expliquer la difficulté qui existe à séparer la lignine des polysaccharides notamment dans les procédés de bio-raffinerie.



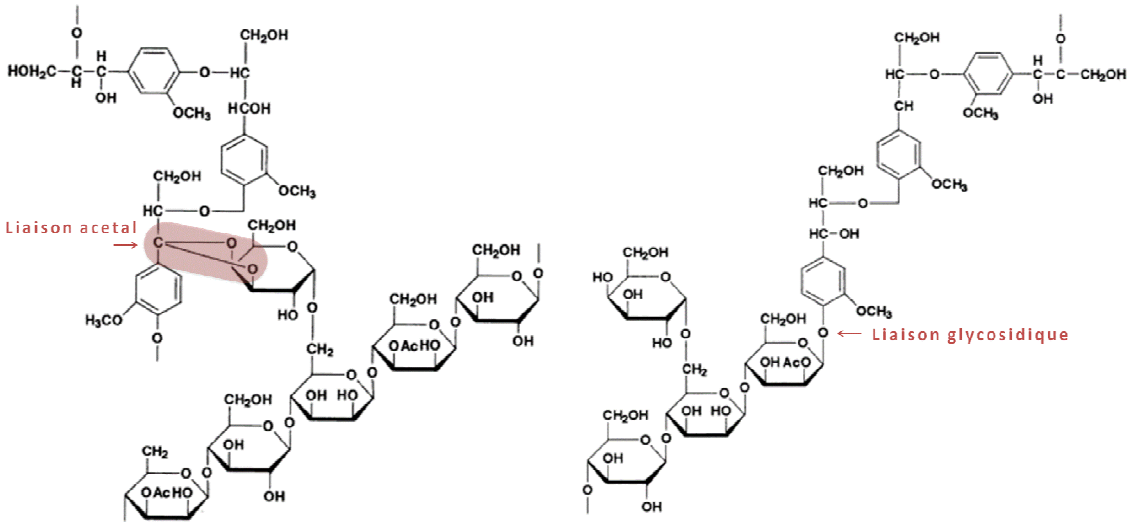


Figure 1 - 12. Liaisons possibles entre la lignine et l'hémicellulose [50].

2.3.2. Différents procédés d'isolement : les lignines industrielles

Pour obtenir un papier de bonne qualité et rendre plus aisé son blanchiment, les lignines doivent être séparées des fibres de cellulose. Cependant, la lignine étant intimement liée à la cellulose et aux hémicelluloses, seules des conditions sévères d'extraction permettent d'isoler les constituants. Ces conditions sévères sont responsables de la dépolymérisation partielle des lignines entraînant une modification de sa composition chimique, de sa structure et de ses propriétés lors du processus d'extraction. Les lignines utilisées dans l'industrie sont alors dites « lignines industrielles » et diffèrent suivant le protocole d'extraction. La masse moléculaire des lignines industrielles varie entre 1 000 et 20 000 $g.mol^{-1}$. On distingue trois grands procédés d'extraction des lignines menant aux lignines kraft, aux lignosulfonates ou aux lignines hydrolysées.

Procédé Kraft, procédé alcalin [48]

Le procédé Kraft est le procédé le plus utilisé avec environ 80% de la production mondiale de pâte à papier. Ce procédé fut breveté par Carl Ferdinand Dahl en 1884.

Les agents permettant la délignification des fibres végétales, dans le procédé Kraft sont l'hydroxyde de sodium NaOH et le sulfure de sodium Na_2S aussi appelé liqueur blanche. Le sulfure de sodium permet de faciliter la pénétration des liqueurs dans la matière végétale et catalyse les réactions de délignification. Le traitement chimique des fibres végétales s'effectue à des températures entre 150°C et 170°C. Le procédé Kraft rompt les liaisons éther C-O-C (par hydrolyse basique) et les liaisons esters C-C=OO-C (par saponification) qui existent entre la lignine et les polysaccharides (**Figure 1 - 13**). Ce procédé entraîne aussi la rupture de liaisons intramoléculaires qui mène à une dépolymérisation de la lignine.

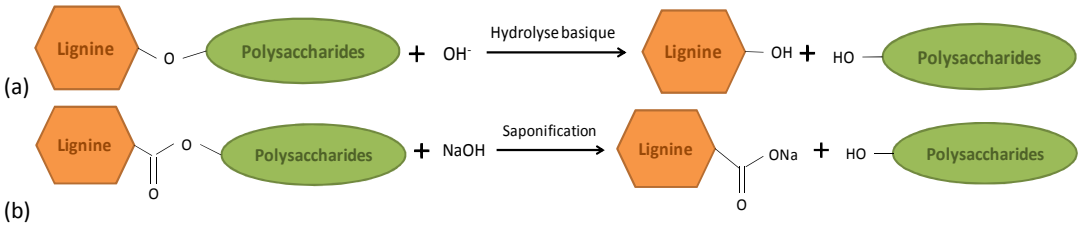


Figure 1 - 13. Réactions de délignification : (a) Hydrolyse basique des fonctions éthers et (b) réaction de saponification des liaisons esters.

La lignine peut ensuite être récupérer par précipitation acide (pH = 5 – 7,5), dans la grande majorité des cas par l'acide sulfurique. On obtient alors ce que l'on appelle la liqueur noire du fait de sa coloration marron foncé résultant de la présence de lignine. Le procédé Kraft produit des lignines comportant des groupements thiol (C-S-H) appelée thiolignines. Les lignines Kraft sont hydrophobes, solubles dans les milieux alcalins et contiennent des quantités importantes de soufre. La majeure partie des lignines kraft sont utilisées comme combustibles sur les sites de production de pâte à papier.

Procédé au bisulfite, procédé acide

Le procédé de fabrication au bisulfite a été inventé par Benjamin C. Tilghman en 1857 sur l'obtention d'une pâte de bois résineux obtenue par cuisson acide de bisulfite de chaux $(SO_3H)_2Ca$.

Le procédé au bisulfite permet une réaction entre la lignine et le dioxyde de soufre SO_2 en présence d'une base – hydroxyde de calcium, sodium, magnésium ou ammonium. Le traitement au bisulfite s'effectue pendant plusieurs heures à une température de 120°C à 160°C avec un pH de 4,0 à 5,0 [52]. Le procédé se décompose en différentes étapes : la réaction entre lignine et l'acide sulfurique produit des acides lignosulfoniques qui se combinent avec les cations présents pour former les lignosulfonates de calcium, sodium, magnésium ou ammonium. Le choix de la base aura une incidence sur les propriétés des lignosulfonates produites. La sulfonation permet d'introduire des groupements sulfoniques SO_3^- hydrophiles. Le procédé de délignification au sulfite permet de rompre les liaisons éthers de la lignine et ainsi de créer des groupes phénoliques libres. Ces deux réactions, rupture des liaisons éthers et introduction de groupement sulfonique, augmente la solubilité de la lignine.

Les lignosulfonates ont une structure hétérogène et une polydispersité importante. Leurs propriétés physico-chimiques sont très variées. Les lignosulfonates sont solubles dans l'eau et contiennent de nombreux groupements fonctionnels (sulfonate, méthoxyle, phénolique, hydroxyle, carboxyle). On retrouve ses principales applications dans l'énergie, l'alimentation animale ou comme liant, adjuvant, dispersant ou additif dans le béton [53].

Autres procédés

L'hydrolyse de la lignine dans un solvant organique, ou solvolyse permet l'extraction de la lignine appelée lignine organosolve. Le mécanisme est le même que dans le procédé acide ou basique, c'est la rupture des liaisons éthers et esters qui permet la délignification. Cependant, le but principal de cette technique, hormis la production de cellulose pure, consiste à solubiliser le maximum de lignines sans la modifier ou la fragmenter comme c'est le cas dans les procédés acide ou basique. Il existe de nombreux solvants organiques possibles pour effectuer cette solvolyse. Le plus connu est le procédé de solubilisation dans l'éthanol (procédé Alcell) qui permet la production de lignine organosolve [54].

Les plus récentes recherche dans la séparation de la biomasse concernent l'utilisation des liquides ioniques. Les liquides ioniques comportent une grosse molécule organique comme cation associée à un petit anion. Ainsi, les travaux de Tan [55] présentent un mélange de liquide ionique (cation : 1-éthyle-3-methylimidazolium, anion : mélange de alkylbenzenesulfonates et xylenesulfonate) utilisé pour extraire la lignine de la bagasse de la canne à sucre. La lignine est récupérée après précipitation et les liquides ioniques peuvent être recyclés.

2.3.3. Utilisation des lignines

Source d'énergie

La majorité des lignines produites est utilisée comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier où elles sont extraites. Le pouvoir calorifique moyen des lignines (26,6 MJ/kg) est en effet plus important que celui de la cellulose et des hémicelluloses (17,5 MJ/kg) et ce du fait de sa plus grande teneur en carbone.

Le développement actuel des usines de bio-raffinerie de seconde génération se base sur la transformation de la matière lignocellulosique par hydrolyse des polysaccharides et fermentation des sucres en éthanol. Toutefois, l'étape de séparation entre la lignine et les différents polysaccharides reste nécessaire. Dans une approche globale du bio-raffinage, la valorisation complète des différents éléments (polysaccharide pour les sucres et lignine) est une étape importante d'un point de vue économique. Ainsi la valorisation de la lignine est un sujet important pour la recherche académique comme industrielle. Le développement de solutions où la plante entière, et pas seulement la partie cellulosique, serait valorisée en produits ou énergies semble être d'un grand intérêt.

Autres applications

L'utilisation des lignines autrement que pour la production d'énergie est en cours de développement. Elle utilise moins de 2% de la quantité totale de lignine générée. On retrouve différentes applications, telles que :

- L'utilisation dans des matrices thermodurcissables : la structure similaire des lignines avec le phénol permet son utilisation dans la production d'adhésifs et de résine phénol- formaldéhyde [56],
- L'utilisation dans des matrices thermoplastiques : les lignines peuvent ainsi jouer le rôle de composé biodégradable, de plastifiant [57, 58], d'antioxydant pour les polymères [59, 60] ou bien modifier les propriétés de surfaces des matériaux pour les rendre hydrophobes [61],
- La production de charbon actif : le taux important de carbone et le rôle d'absorbant de la lignine dans le bois en fait un précurseur de choix pour la préparation de charbons actifs [62],
- La production de molécule chimique: la fragmentation de la lignine permet la production de petite molécule telle que la vanilline ou le benzène,
- L'utilisation comme agent émulsifiant ou dispersant [63, 64] : la lignine est utilisée comme dispersants dans les ciments, comme liant dans les granulés d'alimentation animale
- La production de fibres de carbone.

3. Amidon

3.1. Amidon natif

L'amidon fait partie de la famille des carbohydrates et est obtenu par extraction directe de la biomasse. L'amidon est très abondant sur Terre ce qui en fait l'un des précurseurs de choix dans la fabrication de matériaux issus de ressources renouvelables. L'amidon est présent chez de nombreux végétaux, notamment dans les organes de réserve où il constitue une forme de stockage du glucose.

L'amidon présent dans les organes des plantes se trouve sous la forme de granules denses dont la forme et la taille varient d'une espèce botanique à l'autre (**Figure 1 - 14**). Le granule d'amidon peut-être sphérique, ellipsoïdal ou polygonale [65]. Les applications pour les matériaux de l'amidon natif, sous sa forme granulaire sont limitées (son application principale étant au niveau alimentaire). Cependant des modifications physiques et/ou chimiques permettent l'utilisation de l'amidon dans des domaines très variés, tels que le papier, le textile ou encore les bioplastiques.

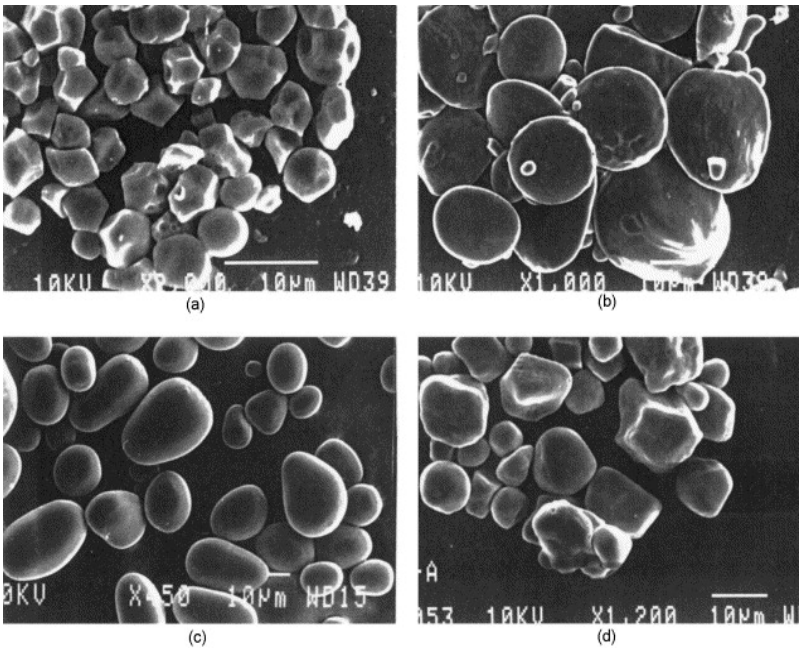


Figure 1 - 14. Observation en microscopie électronique à balayage de granules d'amidon (a) de riz, (b) de blé, (c) de pomme de terre et (d) de maïs [66].

3.1.1. Composition, structure et propriétés

L'amidon est le mélange de deux homopolymères d'unités α-D-glucopyranosyle, l'amylose et l'amylopectine. La répartition classique de ces deux polymères dans un granule d'amidon de céréale est d'environ 70 – 80% pour l'amylopectine et de 20 – 30% pour l'amylose [67].

Amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire de α-(1,4)-D-glucose (**Figure 1 - 15**). Sa masse molaire qui dépend de son origine botanique est comprise entre 10^5 et 10^6 $g.mol^{-1}$. La variation du taux d'amylose ainsi que la masse moléculaire de l'amylose influencent de manière notable les propriétés physico-chimiques de l'amidon. La détermination de la quantité d'amylose se fait par une méthode simple de complexation avec l'iode. Lors de la fixation d'une molécule de diiode sur les hélices d'amylose, une coloration caractéristique bleu-violet apparaît.

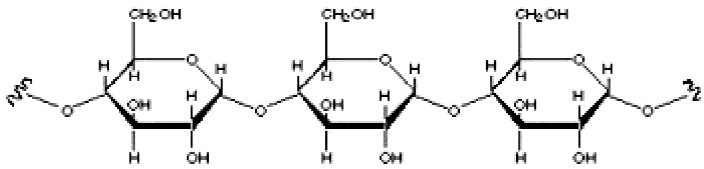


Figure 1 - 15. Structure chimique de l'amylose.

Amylopectine

L'amylopectine est une macromolécule de α-(1,4)-D-glucose, similaire à l'amylose mais comportant des liaisons en α-(1,6) entraînant une ramification très importante de la molécule d'amylopectine. Sa structure est représentée à la **Figure 1 - 16**. La masse moléculaire de l'amylopectine est donc supérieure à celle de l'amylose et varie de 10^6 à 10^9 $g.mol^{-1}$, selon l'origine botanique.

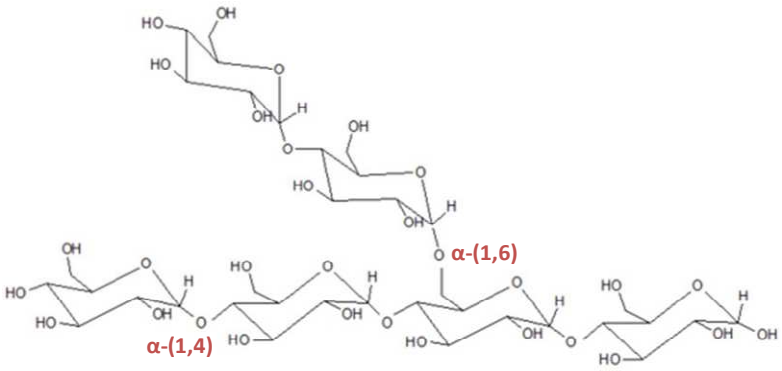


Figure 1 - 16. Structure chimique de l'amylopectine.

On retrouve différents types de chaînes d'amylopectine dans le granule d'amidon, différenciés par leurs degrés de polymérisation et leurs taux de branchements responsables du caractère semi-cristallin de l'amidon [68] :

- Des chaînes non ramifiées, de faible degré de polymérisation (DP ~ 15-20) responsable du caractère cristallin de l'amidon. Ces chaînes courtes forment une structure ordonnée cristalline.
- Des chaînes très ramifiées de haut poids moléculaire (DP ~ 45) qui forment le squelette de la macromolécule d'amylose et qui sont responsable des zones amorphes dans le granule d'amidon.

Organisation semi-cristalline des granules d'amidon

L'amidon, constitué d'un mélange d'amylose et d'amylopectine, est un polymère semi-cristallin. Le granule d'amidon a une structure concentrique autour d'un point central, le hile, constituée par l'alternance de zones amorphes et de zones cristallines (**Figure 1 - 17**) [69]. Les zones amorphes sont constituées majoritairement par les chaînes de branchement de l'amylopectine tandis que la partie semi-cristalline est composée des chaînes courtes arrangées en double hélice contenant six unités glucose par tour. L'amidon possède plusieurs allomorphes : une structure monoclinique (type A), une structure orthogonale (type B) et une structure intermédiaire (type C) (**Figure 1 - 18**) [71]. L'amidon issu des céréales a une structure

cristalline de type A tandis que l'amidon extrait des tubercules présente une structure cristalline de type B. La proportion d'eau et la taille des chaînes polymères dans l'amidon déterminent la formation d'une structure de type A ou de type B. La structure de type A se forme à partir de chaînes courtes alors que la structure B se forme à partir de chaînes longues.

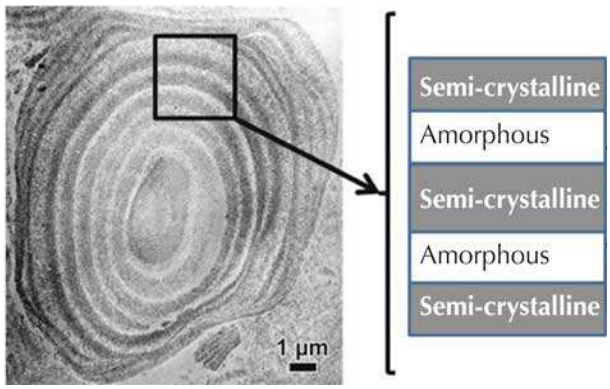


Figure 1 - 17. Structure semi-cristalline d'un granule d'amidon observé par microscopie électronique à transmission [70].

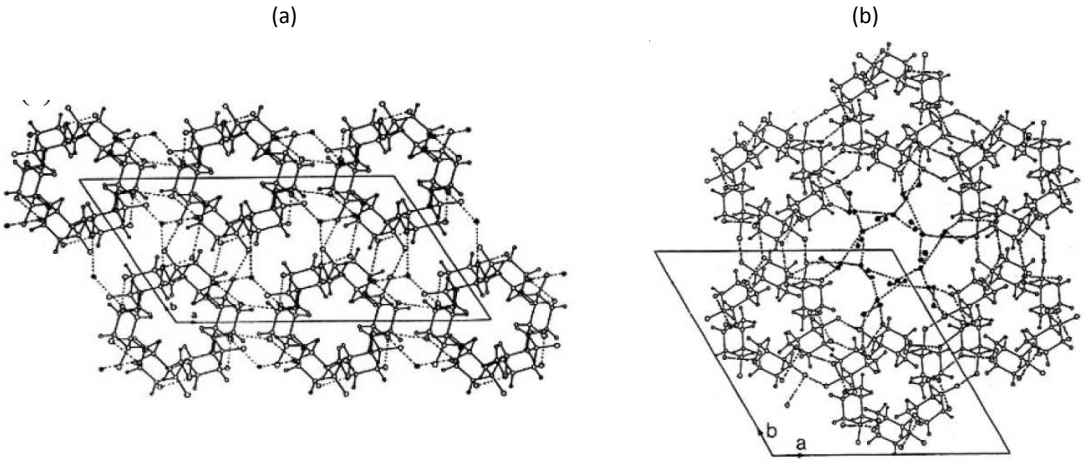


Figure 1 - 18. Projection dans le plan de la structure cristalline de l'amidon (a) monoclinique de type A et (b) orthogonale de type B [71].

3.2. L'amidon thermoplastique : plastification et transformation

3.2.1. Phénomène de plastification

Le granule d'amidon décrit précédemment ne peut pas être utilisé en plasturgie sans modification. Dans son état natif, le granule d'amidon a une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, conséquence de la quantité importante de liaisons hydrogène intermoléculaires. La transformation d'un amidon natif en un amidon

thermoplastique s'effectue par des traitements thermomécaniques en présence de plastifiant qui vont permettre de détruire la structure cristalline de l'amidon [72]. Le plastifiant est une petite molécule (faible masse moléculaire), généralement d'eau ou de glycérol, qui diffuse entre les chaînes de polymères rompant ainsi les liaisons hydrogènes intermoléculaires. La rupture des liaisons intermoléculaires augmente la mobilité des chaînes et permet de diminuer la température de fusion de l'amidon. La plastification de l'amidon s'effectue en plusieurs étapes, le granule d'amidon natif gonfle en présence de plastifiant et avec l'élévation de la température (sorption), il y a alors fusion des lamelles cristallines (la gélatinisation) puis solubilisation des molécules d'amylose et d'amylopectine dans le milieu réactionnel. On obtient alors un amidon thermoplastique amorphe qui recristallise dans une structure différente de l'amidon natif (type A et type B) [73, 74]. La structure de type V correspond à une organisation d'hélice simple, on la retrouve après la gélatinisation et la destruction du granule d'amidon et est le signe du réarrangement des macromolécules d'amylose et d'amylopectine. Ce phénomène de réarrangement est appelé rétrogradation [75]. L'amylose recristallise en quelques heures alors que la recristallisation de l'amylopectine peut prendre plusieurs semaines, cette différence entraîne une variation des propriétés mécaniques, au cours du temps, de l'amidon thermoplastique [76].

3.2.2. Procédés de transformation

Deux techniques sont le plus souvent employées pour détruire la structure cristalline de l'amidon et mettre en forme l'amidon thermoplastique : le coulage-moulage (ou *casting*) et l'extrusion.

Les films d'amidon sont obtenus par la méthode de coulage [77-79]. Cette méthode consiste à couler dans un moule une solution d'amidon gélatinisé. L'amidon gélatinisé est obtenu soit par traitement thermomécanique à pression atmosphérique et à une température de 90° - 100°C (mélangeur de type Brabender) [78] soit par une gélatinisation à haute pression et une à température de 120°C – 160°C [80, 81]. La solution d'amidon gélatinisé contenue dans le moule est ensuite évaporée à température ambiante ou à plus haute température [77-80].

L'extrusion est une méthode plus classique pour mettre en œuvre les thermoplastiques. Le traitement thermomécanique (énergie thermique due au chauffage + énergie mécanique due à la rotation des vis) subit, dans l'extrudeuse, par l'amidon en présence de plastifiant permet de transformer l'amidon en un matériau visqueux.

4. Conclusion

La biomasse, et particulièrement la matière ligno-cellulosique, est une ressource renouvelable d'origine végétale très abondante. Par sa complexité de composants et de structure, c'est un ensemble de matériaux qu'il est difficile d'étudier et de transformer : hétérogénéité des composés chimiques (polysaccharide, lignine), complexité dans l'organisation macromoléculaire et structurale au sein de la fibre végétale.

A la lumière de cette revue bibliographique, nous constatons que la matière ligno-cellulosique et ses différents constituants sont abondamment présents et parfois peu valorisés. Parmi les différentes applications actuelles, il apparaît que leur utilisation dans le domaine des matériaux est intéressante car elle représente l'utilisation d'une part importante de la biomasse. Cette application dans les matériaux est également un moyen d'apporter une plus forte valeur ajoutée par rapport aux applications utilisées actuellement (exemple : énergie). Cependant, le développement de cette filière d'utilisation de la biomasse comporte certaines limites. Pour résumer le potentiel de cette filière, la Figure 1 - 19 met en avant les forces et faiblesses ainsi que les opportunités et menaces du développement des matériaux biosourcés en France [82].

Dans ce contexte nous nous attacherons à présenter différentes voies d'obtention de matériaux à partir de matière ligno-cellulosiques. On cherchera particulièrement à améliorer une première application classique de la ligno-cellulose, les panneaux de process. Puis deux nouvelles voies plus innovantes seront proposées à travers un nouveau procédé de mise en forme de la cellulose ou par l'utilisation d'une nouvelle charge pour le renforcement de certaines propriétés des bio polymères.

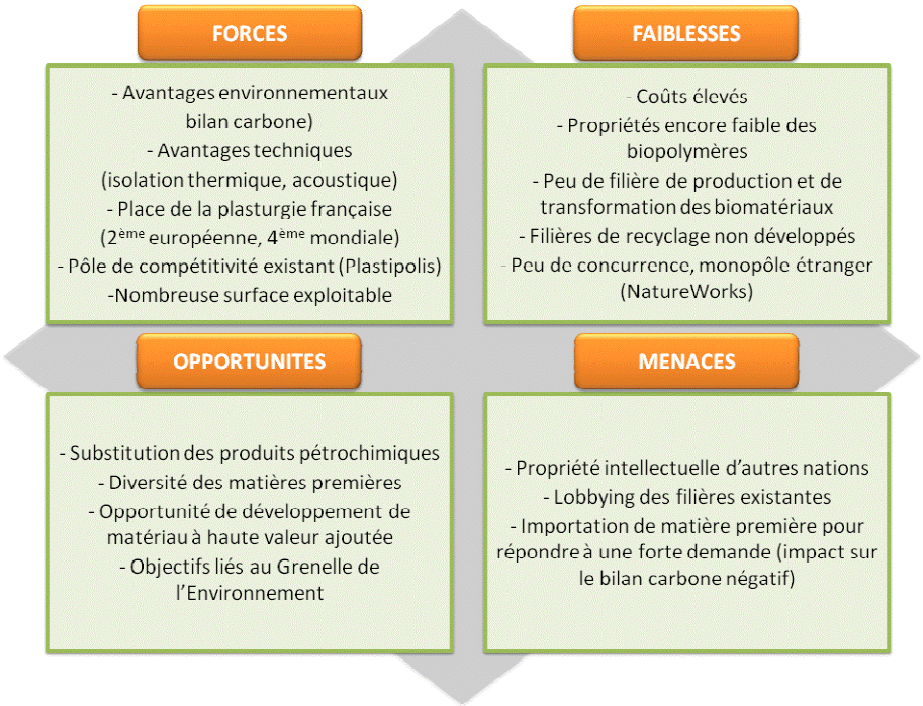


Figure 1 - 19. Analyse MOFF du développement des matériaux biosourcés en France [82].

5. Références

[1] Thy, P.; Jenkins, B.M.; Grundvig, S.; Shiraki, R.; Lesher, C.E. **(2006)**. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. *Fuel,* 85(5-6), 783-795.

[2] Jarroux, N. **(2008)**. Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. *Techniques de l'Ingénieur,* AM 3-580.

[3] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. **(2000)**. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering,* 276/277, 1-24.

[4] Club Bio-plastiques. **(2007)**. Les bio-plastiques d'origine végétale : des produits renouvelables et biodégradables. *Note du Club Bio-plastiques* www.bioplastiques.org, consulté en novembre 2012.

[5] Site internet sur les produits biosourcés, www.agrobiobase.com, consulté en mai 2013.

[6] Bledzki, A.K. & Gassan, J. **(1999)**. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221-274.

[7] Rinaudo, M. & Joseleau J.P. **(2008)**. La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole? CERMAV-CNRS, www.cermav.cnrs.fr/etat_art/biomasse_petrole.pdf, consulté en mai 2013.

[8] Baley, C. **(2004)**. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'Ingénieur,* AM 5-130.

[9] Heredia, A. **(2003)**. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer. *Biochimica et Biophysica Acta,* 1620, 1-7.

[10] Kunst, L. & Samuels, A.L. **(2003)**. Review: Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Progress in Lipid Research*, 42, 51-80

[11] Sixta, H. **(2006)**. Handbook of Pulp, Sixta, H. (ed.), Wiley-VCH.

[12] Scheller, H.V. & Ulvskov, P. **(2010)**. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology,* 61, 263-289.

[13] Sakai, T.; Sakamoto, T.; Hallaert, J. & Vandamme E.J. **(1993)**. Pectin, pectinase and protopectinase: production, properties and applications. *Advances in Applied Microbiology,* 39, 213-279.

[14] Obro, J.; Harholt, J.; Scheller, H.V. & Orfila, C. **(2004)**. Rhamnogalacturonan I in Solanum tuberosum tubers contains complex arabinogalactan structures. *Phytochemistry*, 65(10), 1429-1438.

[15] Daas, P.J.H.; Meyer-Hansen, K.; Schols, H.A.; De Ruiter, G.A. & Voragen, A.G.J. **(1999)**. Investigation of the non-esterified galacturonic acid distribution in pectin with endopolygalacturonase. *Carbohydrate research,* 318(1-4), 135-145.

[16] Fraeye, I.; Duvetter, T.; Doungla, E.; Van Loey, A. & Hendreickx, M. **(2010)**. Fine-tuning the properties of pectin-calcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. *Trends in Food Science & Technology,* 21, 219-228.

[17] Sedan, D.; Pagnoux, C.; Chotard, T.; Smith, A.; Lejolly, D.; Gloaguen, V. & Krausz, P. **(2007)**. Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemps fibres. *Journal of Materials Science,* 42, 9336-9342.

[18] Alkorta, I.; Garbisu, C.; Liama, M.J. & Serra, J.L. **(1998)**. Industrial applications of pectic enzymes: a review. *Process Biochemistry,* 33(1), 21-28.

[19] Zykwinska, A.W.; Ralet, M-C.J.; Garnier, C.D. & Thibault, J-F.J. **(2005)**. Evidence for in vitro binding of pectin side chains to cellulose. *Plant physiology,* 139, 397-407.

[20] Cathala, B.; Chabbert, B.; Joly, C.; Dole, P. & Monties, B. **(2001)**. Synthesis, characterization and water sorption properties of pectin-dehydrogenation polymer (lignin model compound) complex. *Phytochemistry,* 56, 195-202.

[21] Touzel, J-P.; Chabbert, B.; Monties, B.; Debeire, P. & Cathala, B. **(2003)**. Synthesis and characterization of dehydrogenation polymers in Gluconacetobacter xylinus cellulose and cellulose/pectin composite. *Journal of agricultural and food chemistry,* 51, 981-986.

[22] Lairez, D.; Cathala, B.; Monties, B.; Bedos-Belval, F.; Duran, H. & Gorrichon, L. **(2005)**. Aggregation during coniferyl alcohol polymerization in pectin solution: a biomimetic approach of the first steps of lignification. *Biomacromolecules,* 6, 763-774.

[23] Habrant, A.; Gaillard, C.; Ralet, M-C.; Lairez, D. & Cathala, B. **(2009)**. Relation between chemical structure and supramolecular organization of synthetic lignin-pectin particles. *Biomacromolecules,* 10, 3151-3156.

[24] Thakur, B.R.; Singh, R.K. & Handa, A.K. **(1997)**. Chemistry and uses of pectin: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition,* 37(1), 47-73.

[25] Vignon, M.R.; Dupeyre, D. & Garcia-Jaldon, C. **(1996)**. Morphological characterization of steam exploded hemp fibres and their utilisation in polypropylene-based composites. *Bioresource Technology*, 58, 203-215.

[26] Dufresne, A.; Dupeyre, D. & Paillet, M. **(2003)**. Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1302-1315.

[27] Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H-P. & Bohn, A. **(2005)**. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-3393.

[28] Vandamme, E.J.; De Baets, S.; Vanbaelen, A.; Joris, K. & De Wulf, P. **(1998)**. Improved production of bacterial cellulose and its application potential. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 93-99.

[29] Jonas, R. & Farah, L.F. **(1998)**. Production and application of microbial cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 101-106.

[30] Delmer, D.P. **(1999)**. Cellulose Biosynthesis: Exciting time for a difficult field of study. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology,* 50, 245-276.

[31] Cousins, S.K. & Brown Jr, R.M. **(1995)**. Cellulose I microfibril assembly: computational molecular mechanics energy analysis favours bonding by van der Waals forces as the initial step in crystallization. *Polymer*, 36(20), 3885-3888.

[32] Cosgrove, D.J. **(2005)**. Growth of the plant cell wall. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 6, 850-861

[33] Léonard, A. Séchage, www.lassc.ulg.ac.be, consulté en mars 2013.

[34] Hatakeyama, T.; Nakamura, K. & Hatakeyama, H. **(2000)**. Vaporization of bound water associated with cellulose fibres. *Thermochimica Acta*, 352-353, 223-239.

[35] Morán, J.I.; Alvarez, V.A.; Cyras, V.P. & Vázquez, A. **(2008)**. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15, 149-159.

[36] Boldizar, A.; Klason, C.; Kubat, J.; Naslund, P. & Saha, P. **(1987)**. Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. *International Journal of Polymeric Materials*, 11, 229-262.

[37] Favier, V.; Chanzy, H. & Cavaille, J.Y. **(1995)**. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28, 6365-6367.

[38] Abdul Khalil, H.P.S.; Bhat, A.H. & Ireana Yusra, A.F. **(2012)**. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers*, 87, 963-979.

[39] VanderHart, D.L. & Atalla, R.H. **(1984)**. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR. *Macromolecules*, 17, 1465-1472.

[40] Sternberg, U.; Koch, F-T.; Prieß W. & Witter R. **(2003)**. Crystal structure refinements of cellulose polymorphs using solid state ^{13}C chemical shifts. *Cellulose*, 10(3), 189-199.

[41] Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J. & Boerjan, W. **(2010)**. Lignin Biosynthesis and structure. *Plant Physiology*, 153, 895-905.

[42] Cruz, J.M.; Dominguez, J.M.; Dominguez, H. & Parajo, J.C. **(2001)**. Antioxidant and antimicrobial effects of extracts from hydrolysates of lignocellulosic materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49,2459.

[43] Pan, X.; Kadla, J.F.; Ehara, K.; Gilkes, N. & Saddler, J.N. **(2006)**. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5806.

[44] Zschiegner, H.-J. **(1999)**. Use of lignins and lignin derivatives as UV protectants for biological insecticides. DE 19,750,482.

[45] Reti, C.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. & Delobel,R. **(2008)**. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin. *Polymer for Advanced Technologies*, 19, 628.

[46] Thielemans, W. & Wool R.P. **(2005)**. Kraft lignin as fiber treatment for natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 26, 695-705

[47] Glasser, W.G.; Northey, R.A.; Schultz, T.P. **(2000)**. Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives. ACS symposium series: 742 ed.; Oxford University Press.

[48] Doherty, W.O.S.; Mousavioun, P. & Fellows, C.M. **(2011)**. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. *Industrial Crops and Products*, 33, 259-276.

[49] Salmen, L. & Patterson, B. **(1995)**. The primary wall: importance for fibre separation in mechanical pulping. *Cellulose Chemistry and Technology*, 29, 331-337.

[50] Koshijima, T. & Watanabe, T. **(2003)**. Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues. Ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany.

[51] Takahashi, N. & Koshijima, T. **(1988)**. Ester linkages between lignin and glucuronoxylan in a lignin-carbohydrate complex from beech (Fagus crenate) wood. *Wood Science and Technology*, 22, 231-241.

[52] Smook, G.A. **(2002)**. Handbook for Pulp and Paper Technologies, 3rd ed. Angus WildePublications Inc., Vancouver, BC.

[53] Hu, T.Q. (2002). Chemical modification, properties, and usage of lignin. New York, USA: 485 Kluwer Academic/Plenum Publishers.

[54] Pye, E.K. & Lora, J.H. **(1991)**. The alcell process a proven alternative to kraft pulping. *Tappi Journal,* 74(3), 113-118.

[55] Tan, S.S.Y.; Mac Farlane, D.R.; Upfal, J.; Edye, L.A.; Doherty, W.O.S.; Patti, A.F. & Scott, J.L. **(2009)**. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid. *Green Chemistry,* 11(3), 339-345.

[56] Forss, K.G. & Fuhrman, A. **(1979)**. Finnish plywood, particleboard, and fibreboard made with a lignin-based adhesive. *Forest Products Journal*, 29(7), 39-43.

[57] Baumberger, S.; Lapierre, C.; Monties, B. & Della Valle, G. **(1998)**. Use of kraft lignin as filler for starch films. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 273-277.

[58] Feldman, D.; Banu, D. & El-Aghoury, A. **(2007)**. Plasticization effect of lignin in some highly filled vinyl formulations. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 13, 14-21.

[59] Li, J.C.; He, Y. & Inoue, Y. **(2003)**. Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin. *Polymer International*, 52, 949-955.

[60] Pouteau, C.; Dole, P.; Cathala, B.; Averous, L. & Boquillon, N. **(2003)**. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 9-18.

[61] Lepifre, S.; Froment, M.; Cazaux, F.; Honot, S.; Lourdin, D.; Coqueret, X.; Lapierre, C. & Baumberger, S. **(2004)**. Lignin incorporation combined with electron-beam irradiation improves the surface water resistance of starch films. *Biomacromolecules*, 5, 1678-1686.

[62] Suhas, P.J.M.; Carrott, M.M.L.; Guerrero, C.I. & Delgado, L.A. **(2008)**. Reactivity and porosity development during pyrolysis in CO_2 or steam of kraft and hydrolytic lignins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 264-271.

[63] Gargulak, J.D. & Lebo, S.E. **(2000)**. Commercial use of lignin-based materials. *ACS Symp. Ser.* 742, 304.

[64] Stewart, D. **(2008)**. Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products, 27(2)*, 202-207.

[65] Liu, Q. **(2005)**. Understanding starches and their role in foods. Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications (1st ed), 309-357.

[66] Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Sodhi, N.S. & Gill B.S. **(2003)**. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry,* 81(2), 219-231.

[67] Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V. & Ball, S. **(1998)**. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules,* 23, 85-112.

[68] Hizukuri, S. **(1985)**. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectine and the crystalline structure of starch granules. *Carbohydrate Research,* 141, 295-306.

[69] Jenkins, P.J. & Donald, A.M. **(1995)**. The influence of amylase on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6), 315-321.

[70] http://www.scienceinschool.org/2010/issue14/starch/french consulté en février 2013

[71] Imberty, A.; Buléon, A.; Tran, V. & Pérez, S. **(1991)**. Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Stärke*, 43(10), 375-384.

[72] Forssell, P.M.; Mikkilä, J.M.; Moates, G.K. & Parker, R. **(1997)**. Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 34(4), 275-282.

[73] Van Soest, J.J.G. & Vliegenthart, J.F.G. **(1997)**. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in Biotechnology*, 15(6), 208-213.

[74] Bastioli, C. **(1998)**. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 263-272.

[75] Van Soest, J.J.G.; De Wit, D.; Tournois, H. & Vliegenthart, J.F.G. **(1994)**. Retrogradation of potato starch as studied by Fourier transform infrared spectroscopy. *Starch/Stärke*, 46(12), 453-457.

[76] Van Soest, J.J.G.; Hulleman, S.H.D.; De Wit, D. & Vliegenthart, J.F.G. **(1996)**. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 29(3), 225-232.

[77] Lourdin, D.; Coignard, L.; Bizot, H. & Colonna, P. **(1997)**. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38(21), 5401-5406.

[78] Rindlav-Westling, A.; Stading, M.; Hermansson, A-M. & Gatenholm, P. **(1998)**. Structure, mechanical and barrier properties of amylase and amylopectine films. *Carbohydrate Polymers*, 36, 217-224.

[79] Myllärinen, P.; Buléon, A.; Lahtinen, R. & Forssell, P. **(2002)**. The crystallinity of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 48(1), 41-48.

[80] Lourdin, D.; Bizot, H. & Colonna, P. **(1997)**. "Antiplasticization" in starch-glycerol films ? *Journal of Applied Polymer Science*, 63(8), 1047-1053.

[81] Gaudin, S.; Lourdin, D.; Forssell, P.M. & Colonna, P. **(2000)**. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. *Carbohydrate Polymers*, 43(1), 33-37.

[82] Etude « Filières vertes ». **(2009)**. Accessible en ligne www.developpement-durable.gouv.fr.

Chapitre 2 :
Matériaux et Méthodes

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

Ce travail de thèse regroupe trois voies d'utilisation de la biomasse et plus particulièrement de la matière ligno-cellulosique. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, cette matière ligno-cellulosique est composée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine et on la retrouve en grande majorité sous forme de fibres. Ce chapitre décrit les différents matériaux et procédés de mise en forme utilisés dans ce travail de thèse, une synthèse résume en fin de chapitre les matériaux et méthodes employés dans chaque étude. Les matériaux sont classés suivants leurs apparitions dans les différents chapitre.

1. Matériaux

1.1 Lignosulfonates de calcium

Les lignosulfonates de calcium sont obtenus lors de la décomposition du bois selon le procédé acide au bisulfite. Elles sont solubles dans l'eau et de couleur marron brune. Les lignosulfonates de calcium sont la combinaison de deux ions formant une paire : la charge sulfonée représentant l'anion (SO_3^-) et le cation représenté, dans notre cas par le calcium Ca^{2+} (**Figure 2 - 1**).

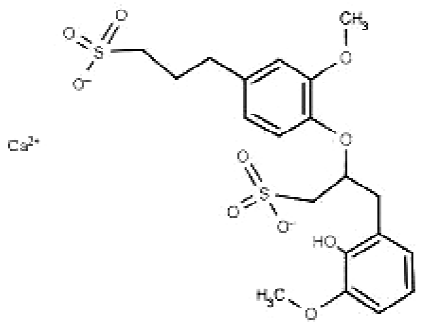


Figure 2 - 1. Représentation de la molécule de lignosulfonate de calcium

Nous travaillons ici avec deux fournisseurs de lignosulfonate, la société norvégienne Borregaard et la société canadienne Tembec Avebene. Les lignosulfonates de l'entreprise Borregaard, référence DP 760, seront utilisés comme liant dans la fabrication de panneaux ligno-cellulosiques (chapitre 3 « Panneaux ligno-cellulosiques »). Ceux de l'entreprise canadienne Tembec Avebene sous la référence Arbo C12 seront utilisés dans la fabrication de nanocharge d'hydroxyde double lamellaire (chapitre 5 « Nanocomposite hybride biosourcé). Les propriétés des lignosulfonates de calcium données par les fournisseurs sont regroupées dans la **Tableau 2 - 1**.

Tableau 2 - 1. Propriétés des lignosulfonates de calcium

Nom commercial	DP 760
Matière sèche (MS) (%)	95
Mw (Da)	30 000
Mn (Da)	3 000
Degré de sulfonation	0,6
OH phénolique (% MS)	1,8
Groupe acide (% MS)	7
Méthoxyde (OCH_3) (% MS)	9
Calcium (% MS)	6
Cendre (% MS)	10

Source : Borregaard

Nom commercial	Arbo C12
Matière sèche (%)	> 95
pH (solution à 10%)	5,5 ± 0,5
Insolubles (v/v) (%)	< 0,5
Sucres réduits (%)	Max 10

Source : Tembec Avebene

L'observation de la morphologie des poudres de lignosulfonate a été réalisée par microscopie électronique à balayage avec un détecteur d'électrons rétro diffusés. Les clichés obtenus pour un grossissement de 500 fois sont présentés sur la **Figure 2 - 2**. La poudre de lignosulfonate de calcium se présente sous forme d'agglomérats de taille moyenne de 30 à 50 µm. Les lignosulfonates ont une forme sphérique homogène chargé négativement en surface grâce au groupement sulfonée et Arbo C12 semble avoir une structure plus sphérique que DP 760.

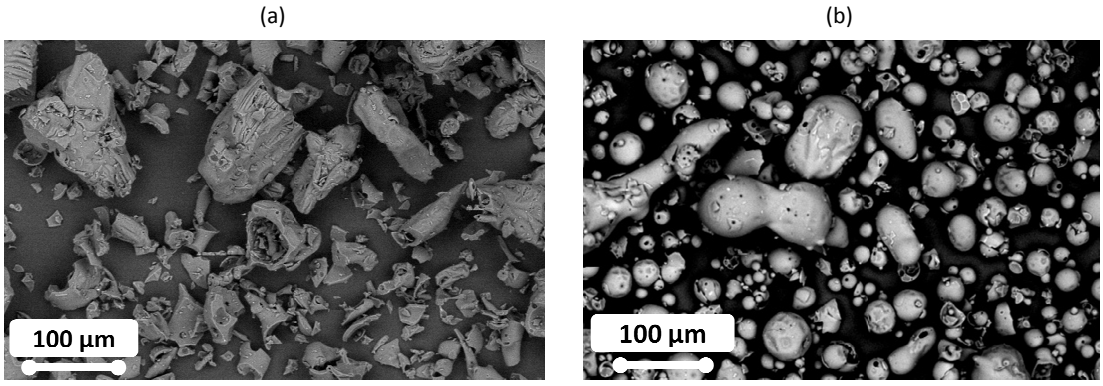


Figure 2 - 2. Images d'électrons rétrodiffusés des lignosulfonates DP 760 (a) et Arbo C12 (b)

1.2. Fibres naturelles

La variété botanique des fibres naturelles est étudiée lors de la production de panneaux ligno-cellulosique (chapitre 3 « Panneaux ligno-cellulosiques »). Pour cela, différentes fibres naturelles ou débris de tige sont étudiées.

Le chanvre, le foin, la paille, le raphia et le sisal sont obtenus directement auprès d'une grande surface. Ces fibres sont utilisées dans les litières pour animaux ou l'horticulture et sont

donc facilement accessibles. Les fibres d'abaca et de jute sont obtenus à partir de pâte cellulosique blanchit d'abaca équatorial et de jute, ces deux variétés de fibres proviennent de la société espagnole Celesa. Les tiges de miscanthus sont fournit par la société française Phytorestore et utilisé comme telles. Les fibres de lin sont fournit par Dehondt (France). Le lin fournit est de la variété Drakkar, récolté en 2010 et rouie pendant 28 jours, les fibres subissent ensuite un teillage classique mais pas de peignage. Les propriétés des fibres de lin nous sont fournis par l'entreprise (norme XP T 25 501-2): une longueur de 9 mm, un module élastique de 30 GPa, une résistance de 500 MPa et un allongement à la rupture de 2%. Les propriétés usuelles de différentes fibres sont regroupées dans la **Tableau 2 - 2**. L'observation des fibres à différentes échelles est présentée en **Figure 2 - 3**.

Tableau 2 - 2. Composition chimique et propriétés mécaniques usuelles de fibre naturelle [1]

	Composition chimique				**Propriétés mécaniques**			
	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Pectines (%)	Lignine (%)	Densité (kg/m^3)	Module d'Young (GPa)	Contrainte rupture σ (MPa)	Allongement ε (%)
Chanvre	60-75	16-18	1-5	1-5			690	1.6
Sisal	43-88	10-24	0.8-0.9	7-14	1500	9.4-22	511-635	2.0-2.5
Abaca	56-70	15-22	0.5-0.	5-15				
Jute	55-75	10-20	0.2-1	5-16	1300	26.5	393-773	1.5-1.8
Lin	64-85	10-19	2-5	2-5	1500	27.6	345-1035	2.7-3.2

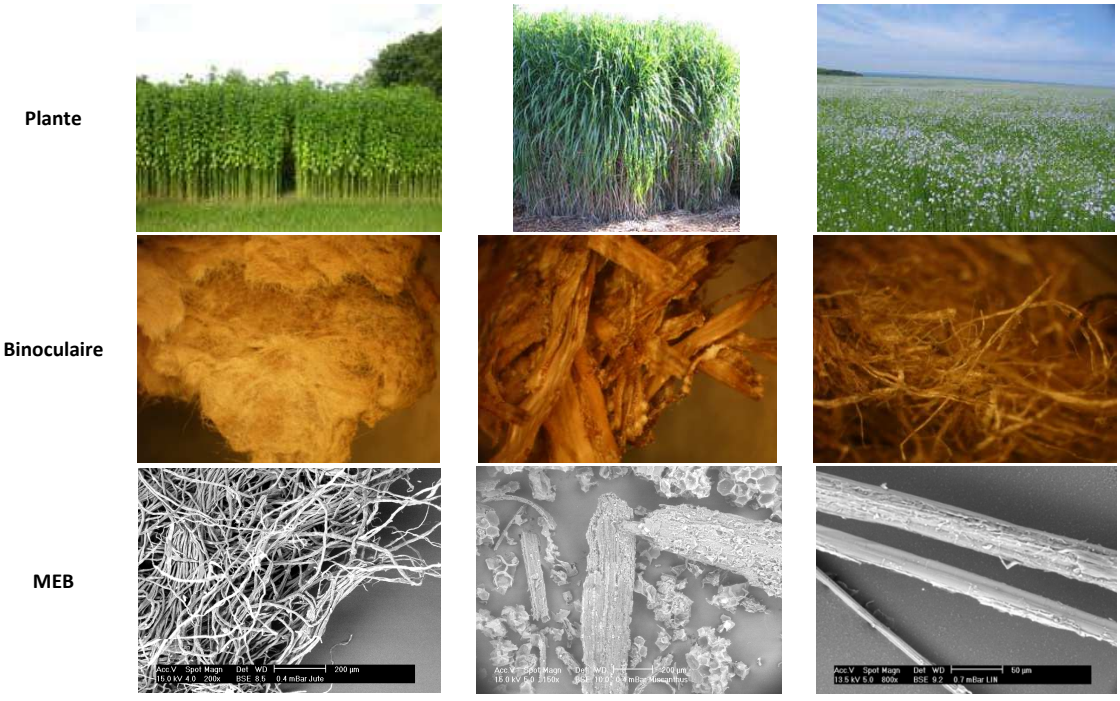


Figure 2 - 3. Fibres / tiges naturelles observées à différentes échelles

1.3. Pectines

Les pectines sont des polysaccharides complexes constitués d'un squelette principal d'acide galacturonique comportant des chaînes secondaires ramifiées. Certaines unités peuvent être méthylées rendant la molécule plus ou moins acide suivant le degré de substitution. Les pectines font parties des constituants des tissus végétaux et permettent le maintien de l'ensemble des cellules. Leurs actions dépendent des conditions ioniques du milieu (ex : présence d'ion Ca^{2+}).

Dans l'étude des panneaux ligno-cellulosique du chapitre 3 « Panneaux ligno-cellulosiques », les pectines sont utilisées comme agent compatibilisant entre les fibres naturelles et les lignosulfonates. Dans ce travail différentes pectines d'origines diverses (écorce de citron ou pulpe de betterave sucrière) sont étudiées. Elles nous sont fournies par la société CP Kelco par l'intermédiaire de Tim Foster de l'université de Nottingham que nous remercions et leurs propriétés sont regroupées dans la **Tableau 2 - 3**.

Tableau 2 - 3. Propriétés des pectines CP Kelco

Nom	Type	Degré d'estérification (%)	Degré d'acétate (%)
Genu	Ramifiée	57.4	20.9
3138	Faible degré d'estérification	36.3	0
3139	Sensible au calcium	70	0

1.4. Coton

Le coton est une fibre naturelle composé de 92 à 99% de cellulose. Le cotonnier est une plante annuelle mesurant jusqu'à 2 m et poussant dans différentes régions du globe. Lors de la floraison du cotonnier, il apparaît des fleurs blanches ou jaunes, puis des capsules épaisses et rigides se développent. C'est lorsque les capsules s'ouvrent que les fibres de coton apparaissent. Il existe différentes qualités de fibres de coton par leurs longueurs, leurs couleurs et leur pureté. La longueur peut varier de 1 à 4 cm suivant les espèces. Les fibres longues sont utilisées dans l'industrie textile pour la formation de fil. Les fibres très courtes (2 à 5 mm), aussi appelées linters, sont obtenues à l'aide d'égreneuse spéciales et utilisées principalement dans la fabrication de papier de haute qualité ou pour la production de fibres régénérées (fibres lyocell). Les fibres de coton, linters et fibres longues, seront étudiées dans le chapitre 4 « Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression ».

1.4.1. Linter de coton

Le linter de coton correspond aux fibres les plus courtes du cotonnier. Nous utilisons dans notre étude, un linter de coton blanchi de la société israélienne Milouban. Deux conditions d'humidité sont utilisées pour la préparation d'échantillons compactés (chapitre 4 « Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression ») ; les fibres sont soit immergées dans l'eau distillée pendant une nuit à température ambiante, soit séchées à 90°C sous vide afin de supprimer l'humidité résiduelle des fibres (~ 10-15 %).

Le linter de coton est étudié comme un premier cas simple. Il nous permettra de mettre en place le protocole expérimental décrit dans le chapitre 4, « Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression » et d'optimiser les différents paramètres de mise en forme et de caractérisation.

1.4.2. Variétés de coton

Une fois les protocoles de compaction (chapitre 4 « Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression ») et de caractérisation fixés sur le linter de coton, l'influence de la variété du coton sera étudiée. Pour cela, un panel de 14 cotons nous a été fourni par le Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD, Montpellier). Les cotons ont été choisi parmi une liste de 44 cotons différents et ce suivant quatre paramètres principaux : la finesse, la maturité, la résistance et la couleur (Rd), permettant d'obtenir un balayage le plus large possible de ces différents paramètres tout en conservant les autres plus ou moins fixes.

Pour effectuer cette sélection, la plage de valeur de chaque paramètre est découpée en cinq niveaux. On sélectionne ensuite les cotons permettant de faire varier le niveau de valeur d'un paramètre tout en conservant les autres paramètres les plus fixes possible. On s'attache aussi à sélectionner des cotons qui permettent de couvrir toute la gamme de valeur pour les différents paramètres étudiés (finesse, maturité, résistance et couleur). La liste complète des cotons fournis par le CIRAD est regroupée dans le **Tableau 2 - 6**.

Exemple : Choix des cotons étudiés pour évaluer l'effet de la maturité

- L'indice de maturité des 44 cotons fourni par le CIRAD va de 0,47 à 1,12.
- On divise cette plage en cinq niveaux, comme indiqués dans le **Tableau 2 - 4**.

Tableau 2 - 4. Indice de maturité pour les cinq niveaux

Niveau	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Maturité	0,47 – 0,6	0,6 – 0,73	0,73 – 0,86	0,86 – 0,99	0,99 – 1,12

- Cette division de la plage de données est répétée sur les autres paramètres (finesse, résistance et couleur)
- On sélectionne des cotons permettant de faire varier le niveau de l'indice de maturité tout en conservant le niveau des autres paramètres (finesse, résistance, couleur) fixes. Le choix des cotons pour chaque paramètre est regroupé dans la **Tableau 2 - 5**, le niveau est aussi indiqué. Lorsqu'il est impossible d'avoir le même niveau pour une propriété, on choisira des niveaux les plus proches possibles.

Tableau 2 - 5. Etude de la maturité, sélection des cotons

n°fibre	**30**	**38**	**42**	**36**
Maturité	5	4	4	3
Résistance	2			
Couleur	5			
Finesse	4			

n°fibre	**28**	**15**
Maturité	4	1
Résistance	1	2
Couleur	5	
Finesse	1	3

Tableau 2 - 6. Propriétés des cotons fournis par le CIRAD

N°	Origine	Micronaire	Longueur *mm*	Résistance	Elongation *%*	Indice de réflectance	+b	Humidité relative *%*	Maturité	Finesse *mtex*
1	Inconnu	3.35	32.60	36.0	6.8	73.1	11.9	65	0.86	142
2	Azerbaïdjan	4.11	27.35	30.4	6.4	79.1	11.2	65	0.99	163
3	Azerbaïdjan	4.21	26.62	29.7	6.4	79.0	10.6	65	0.97	171
4	Bénin	4.11	28.25	29.3	6.2	75.9	10.6	65	0.97	166
5	Burkina Faso	3.92	28.88	31.3	5.5	77.6	11.5	65	0.97	156
6	Cameroun	3.82	29.38	30.5	6.6	79.5	10.7	65	1.01	146
7	Cameroun	3.63	27.36	26.5	7.1	74.4	8.9	65	0.89	154
8	Tadjikistan	3.92	27.55	28.2	6.3	80.0	9.7	65	0.91	166
9	Mali	3.54	29.88	30.4	5.5	76.1	12.8	65	0.87	152
10	Senegal	4.78	28.13	29.8	5.9	78.9	9.9	65	1.12	177
11	USDA	3.82	25.57	24.5	7.9	70.9	9.3	65	0.84	172
12	USDA	3.73	29.70	35.2	6.1	76.9	13.4	65	0.91	155
13	Senegal	3.92	30.86	31.3	5.3	79.7	8.7	65	0.94	161
14	Kenya	3.92	31.28	31.1	7.1	77.2	9.4	65	0.92	163
15	Kenya	1.64	28.39	22.4	5.8	81.0	9.8	65	0.47	93
17	Madagascar	3.73	32.60	42.5	5.6	79.4	11.9	65	0.94	151
18	Soudan	4.49	27.75	30.1	5.5	73.4	12.8	65	1.03	176
19	Soudan	3.35	26.74	26.0	5.8	75.9	12.9	65	0.73	165
20	Soudan	3.44	27.36	27.8	5.4	73.0	14.7	65	0.80	156
21	Soudan	3.15	25.60	25.6	5.7	75.1	14.5	65	0.75	150
22	Soudan	2.92	27.02	26.5	6.0	76.0	13.8	68.4	0.65	144
23	Soudan	2.92	25.66	24.9	5.2	77.5	13.2	67.8	0.65	144
24	Soudan	3.33	27.15	25.7	5.3	76.0	13.2	67.3	0.69	161
25	Soudan	4.03	26.43	27.1	5.4	72.7	15.3	66.6	0.89	163
26	Iran	3.53	27.20	29.5	5.6	68.8	7.5	66.5	0.81	150
27	Paraguay	4.24	26.54	29.3	5.8	76.8	12.3	66.1	0.91	170
28	Syrie	3.63	21.87	27.3	5.7	79.6	11.4	65.8	0.89	143
29	Mexique	3.83	33.58	37.0	6.8	69.2	15.4	65.4	0.96	143
30	Ghana	4.03	28.52	28.9	6.2	78.6	11.6	65.1	1.00	148
31	Yemen	4.44	29.76	34.0	4.5	79.0	11.6	65.1	0.95	174
32	Brésil	3.63	30.02	29.9	6.3	76.9	11.4	64.8	0.87	146
33	Brésil	3.03	30.01	31.3	6.0	73.7	10.0	64.7	0.72	138
34	Paraguay	4.34	29.00	31.9	5.8	76.6	12.5	64.6	1.04	156
35	Ethiopie	4.54	30.46	29.6	6.6	78.8	12.2	64.7	0.94	180
36	Ethiopie	3.63	29.15	27.4	6.5	79.0	12.0	64.6	0.80	156
37	Paraguay	4.13	29.28	33.7	5.9	78.6	12.7	64.4	0.96	157
38	Zimbabwe	3.93	27.42	30.0	5.6	80.1	11.8	64.3	0.90	156
39	Zambie	3.43	28.08	28.2	6.9	79.0	13.0	64.1	0.78	150
40	Brésil	5.04	27.46	30.0	5.6	80.1	12.2	64.0	1.08	183
41	Cameroun	3.63	28.75	31.2	5.0	77.6	10.9	63.9	0.95	136
42	Cameroun	4.13	28.34	27.1	6.2	80.4	11.5	63.8	0.98	155
43	Inconnu	4.34	28.46	26.9	7.2	79.9	12.9	63.8	0.92	173
44	Inconnu	3.83	27.00	28.2	7.0	79.4	13.0	63.9	0.89	154
45	Inconnu	4.94	27.06	29.6	5.9	76.9	13.5	63.7	1.07	179
	moyenne	3.82	28.32	29.6	6.0	77.0	11.8	65.1	0.89	157
	min	1.64	21.87	22.4	4.5	68.8	7.5	63.7	0.47	93
	max	5.04	33.58	42.5	7.9	81.0	15.4	68.4	1.12	183

coton sélectionné

1.5. Hydroxydes double lamellaire – lignosulfonate

Dans le chapitre 5 « Nanocomposite hybride biosourcé », nous nous intéressons aux nanocomposites préparés à partir de nanocharges synthétiques de type hydroxydes doubles lamellaires. Les hydroxydes doubles lamellaires font l'objet de nombreux travaux en raison de leurs propriétés électrochimiques ou leurs capacités à échanger des anions [2,3]. Les applications les plus courantes sont leurs utilisations comme support de catalyse, adsorbants ou échangeurs d'ions. Les hydroxydes doubles lamellaires sont constitués d'un empilement de feuillets de type brucite $Mg(OH)_2$ formés d'octaèdres à arêtes communes dans laquelle des cations divalents (Zn^{2+}) sont remplacés par des cations trivalents (Al^{3+}). La formule générale d'un hydroxyde double lamellaire de zinc et d'aluminium est donc (**Figure 2 - 4**). :

$$[Zn^{2+}_{1-y}Al^{3+}_{y}(OH)_2]^{y+}[X^{n-}]_{y/n}[H_2O]_z$$

Les feuillets sont chargés positivement du fait de la substitution partielle des cations trivalents aux cations divalents. La densité de charge est proportionnelle au rapport $y = \frac{Al^{3+}}{Zn^{2+}+Al^{3+}}$. Afin d'assurer la neutralité de la structure, des anions [X^{n-}] sont intercalés dans l'espace interfeuillet. Dans notre cas, c'est l'anion de lignosulfonate qui jouera ce rôle. On utilise les lignosulfonates de calcium Arbo C12 de l'entreprise canadienne Tembec Avebene. Les nanocharges intercalées sont préparées par l'équipe du Professeur Leroux au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) à Clermont-Ferrand [4].

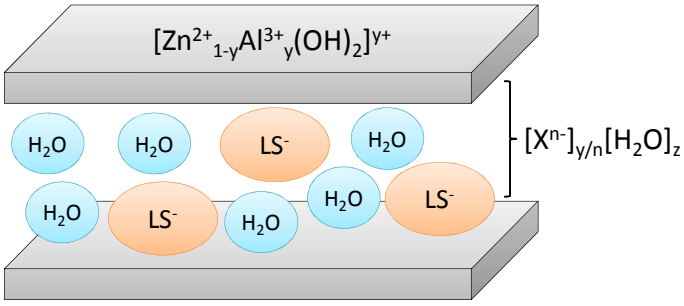


Figure 2 - 4. Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires de lignosulfonate

Les méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sont au nombre de trois [5]. Les deux méthodes les plus employées sont la co-précipitation directe et l'échange anionique, la troisième méthode dite de reconstruction étant moins courante. Dans notre étude, les hydroxydes doubles lamellaires de lignosulfonate sont synthétisés par co-précipitation directe. La synthèse s'effectue en deux étapes, précipitation des sels métalliques suivie d'une étape de maturation. La co-précipitation consiste à mettre en présence, dans un ordre bien établi, tous les éléments de la synthèse, soit une base pour contrôler le pH, des cations divalents et trivalents et des anions. Les cations proviennent des sels métalliques de zinc et d'aluminium et vont former les feuillets dans lesquels l'anion de lignosulfonate va s'insérer. Il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte pendant cette synthèse pour éviter l'intercalation d'ions carbonate résultant de la neutralisation du CO_2 dissous dans la

solution basique. Pour permettre la précipitation simultanée des cations métalliques, il faut travailler à un pH supérieur au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble. Dans notre cas, le pH est fixé à 10. La co-précipitation s'effectue par l'ajout lent (pendant ~ 3 heures) des sels métalliques (Zn : 2.10^{-2} M, Al : 1.10^{-2} M) à une solution aqueuse contenant l'anion lignosulfonate (concentration 2.10^{-2} M). L'ajout de soude en continu permet de réguler le pH autour de 10. Après l'ajout total des sels métalliques, la solution subit un mûrissement pendant 3 heures. Le produit est ensuite centrifugé pour séparer la phase solide de la phase liquide. La phase solide est lavée trois fois à l'eau distillée. On distinguera deux produits, un produit humide (pâte) obtenu directement après les différents lavages et un produit sec (poudre) obtenu après séchage à 30°C puis broyage au mortier. La pâte a une teneur en produit sec de 18% et une couleur marron.

L'analyse en diffraction des rayons X permet de caractériser le produit obtenu et de confirmer la formation d'hydroxyde double lamellaire. Le diffractogramme obtenue (**Figure 2 - 5**) est bien représentatif d'une phase hydroxyde double lamellaire, les pics autour de 30° et 60° représentant respectivement les plans cristallins (101) et (110) dans la symétrie rhomboédrique. Le pic observé dans les petits angles est lui caractéristique de l'espacement interfeuillet, cette distance est de 2,4 nm. Cette valeur est en accord avec la taille de la molécule de lignosulfonate qui est estimée entre 1,5 et 2,1 nm [6]. La longueur des feuillets est de l'ordre de 100 à 200 nm.

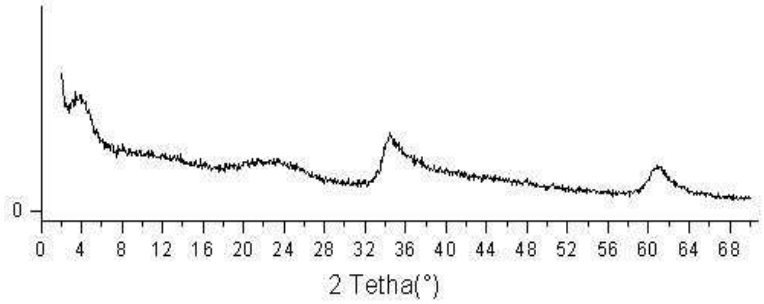


Figure 2 - 5. Diffractogramme RX des hydroxydes doubles lamellaires de lignosulfonate (HDL/LS)

2. Procédés de mise en forme

2.1. Prétraitements

2.1.1. Traitements chimiques des fibres de lin

Dans le chapitre 3 « Panneaux ligno-cellulosiques », concernant la production de panneaux ligno-cellulosique, les fibres de lin sont traitées avec une solution de soude concentrée à 5 % ou 10 %, de l'éthanol ou du dichlorométhane. Ces traitements chimiques sont réalisés dans le but d'améliorer l'interaction fibres – matrice dans le composite.

Le traitement à la soude des fibres de lin s'effectue dans une solution de soude (5 % ou 10 %) pendant deux heures à température ambiante. Les fibres sont ensuite lavées à l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale de la soude (contrôlé par pH) puis séchées à 80°C sous vide pendant une nuit [7].

Les traitements à l'éthanol et au dichlorométhane s'effectuent au moyen d'un montage à reflux (**Figure 2 - 6**). Environ 40g de fibres de lin et 750 mL d'éthanol (ou de dichlorométhane) sont placés dans un ballon relié à un réfrigérant à boule. Le ballon est chauffé à 80°C pour l'éthanol (35°C pour le dichlorométhane) sous agitation magnétique. Les fibres sont traitées deux fois avec du solvant frais, 5 minutes la première fois puis 15 minutes. Les fibres sont ensuite filtrées, lavées trois fois à l'eau distillée puis séchées sous vide à 80°C pendant une nuit [8,9]. On obtient, après évaporation du solvant, un produit pâteux de couleur marron que l'on nomme « extrait ». On récupère ≈ 11 mg d'extrait/g de fibre dans le cas du traitement à l'éthanol et ≈ 24 mg d'extrait/g de fibre pour le dichlorométhane.

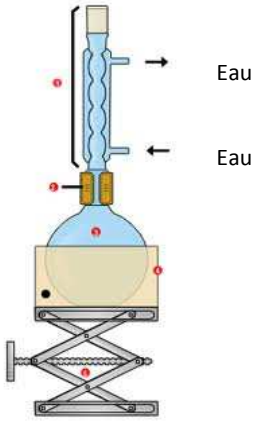


Figure 2 - 6. Schéma du montage à reflux

2.1.2. Débouillissage des fibres de cotons

Le débouillissage consiste à éliminer les cires présentes en surface des fibres de coton par saponification. La fibre de coton est alors débarrassée des composés organiques lipophiles et devient hydrophile. Le débouillissage est réalisé suivant un protocole fournit par le CIRAD (Centre International de recherche agronomique pour le développement) d'après les travaux de Gourlot [10-12]. Le traitement est réalisé dans une solution (40 mL de solution / gramme de fibres) comportant 1 % d'hydroxyde de sodium, 0,25 % de silicate de sodium, 0,25 % de carbonate de sodium et 0,25 % d'agent mouillant (Triton X100). La solution et les fibres sont portées à ébullition dans un montage à reflux pendant 30 minutes. Les fibres sont ensuite lavées à l'eau puis séchées à 80°C sous vide pendant une nuit avant conditionnement dans des sachets plastiques.

2.2. Mélange à l'état fondu

2.2.1. Mini extrudeuse

La mini extrudeuse utilisée pour cette étude est une Thermo Scientific HAAKE MiniLab II (**Figure 2 - 7**). Elle permet l'utilisation de très faible quantité de matière (7 cm^3). C'est une extrudeuse bi-vis conique comportant un canal de recirculation. Deux capteurs de pression sont présents dans ce canal de recirculation et permettent d'évaluer la perte de charge dans la filière. On peut ainsi suivre le couple au cours du temps. On utilisera ce système avec des vis contrarotatives de 12 cm et une alimentation manuelle ou par piston à air comprimé suivant les échantillons. La mini extrudeuse nous a permis de faire un balayage rapide des différentes matrices thermoplastiques utilisées dans le chapitre 5 « Nanocomposite hybride biosourcé ».

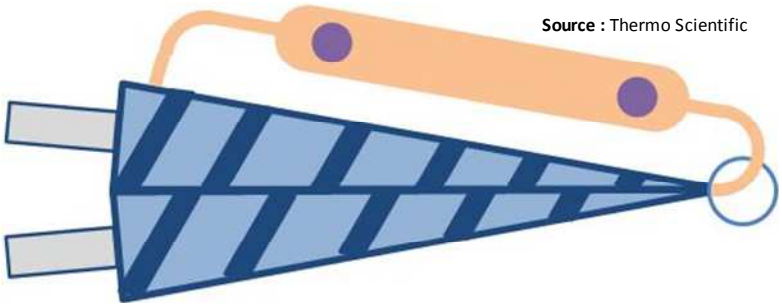


Figure 2 - 7. Schéma de la mini extrudeuse MiniLab II

2.2.2. Mélangeur interne

Des mélanges dans de plus grandes proportions (50 cm^3) sont obtenus à l'aide d'un mélangeur interne HAAKE Rheomix 600. Le fonctionnement est proche d'une extrudeuse, excepté le fait qu'il n'existe pas de débit de matière : le système fonctionne en mode fermé. On procède donc par des mélanges en lots (ou *batch* en anglais). Une chambre fermée, contrôlée en température, dispose de deux rotors tournant en mode contrarotatif au sein de la chambre (**Figure 2 - 8 - a**). Pour obtenir des taux de cisaillement important, et donc un meilleure mélangeage, des rotors de type roller (**Figure 2 - 8 - b**), adaptés aux matrices thermoplastiques, sont utilisés. Une trémie permet l'apport de matière, l'introduction se fait par un piston d'alimentation. Un thermocouple placé dans la chambre de mélange permet de mesurer la température de la matière lors du procédé de mélange.

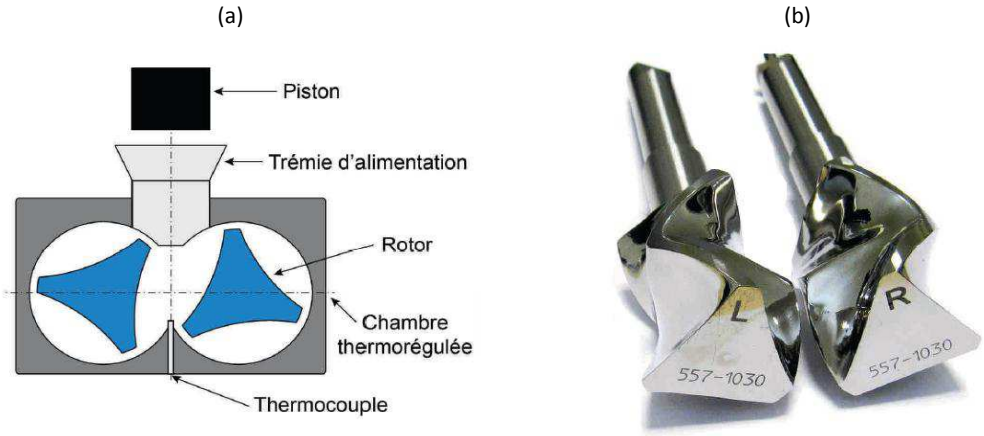


Figure 2 - 8. Schéma de la chambre du mélangeur interne (a) et photo des rotors roller (b)

La vitesse de rotation des rotors, la température de la chambre et le temps de mélange définissent les conditions opératoires. Le suivi du procédé se fait par la mesure du couple exercé par les rotors sur la matière et par la température de la matière au sein de la chambre. Les conditions spécifiques de préparation de chaque mélange sont regroupées dans le **Tableau 2 - 7**.

Tableau 2 - 7. Conditions de mélange en mélangeur interne

		Température (°C)	Vitesse de rotation des rotors (Rpm)	Temps de mélange (min)
Chapitre 3 Panneaux ligno-cellulosiques	Composite PP	180	100	12
	Composite PLA	165	100	12
Chapitre 5 Nanocomposite hybride biosourcé	Amidon	90	100	20
	Lotader / Amidon	140	100	10

2.3. Mise en forme des éprouvettes

2.3.1. Compression à chaud

La compression basse pression (< 500 MPa) est utilisée pour la formation des panneaux ligno-cellulosiques (chapitre 3 « Panneaux ligno-cellulosiques »). Les différentes fibres naturelles, excepté les fibres de lin déjà coupées à 9 mm, sont broyées à l'aide d'un mixeur pendant 45 secondes à puissance maximal pour obtenir une longueur de fibre d'environ 20 mm. Les fibres et les tiges sont stockées sans précaution particulière de température et d'humidité avant la préparation des composites. La quantité de matière totale par plaque est de 54 g, soit 37,8 g de fibres/tiges traitées ou non (70 % massique) et 16,2 g de lignosulfonate de calcium (30 % massique). L'ajout des pectines comme compatibilisant

s'effectue en remplaçant 2 % massique de lignosulfonate par les différentes pectines, on obtient alors un mélange fibres/tiges – lignosulfonate – pectine (70 – 28 – 2 % massique). Dans les deux cas, on ajoute 10 % massique d'eau au total du mélange soit 5,4 g. La préparation est mélangée manuellement pour rendre le système le plus homogène possible. La préparation est ensuite placée dans un moule en aluminium (**Figure 2 - 9**) recouvert de papier téflon de dimension 150 x 50 cm^2 puis placé sous une presse chauffante hydraulique de type Darragon. Les conditions de mise en forme sont inspirées des travaux de Velásquez [13], le procédé s'effectue en 11 minutes réparties comme suit :

- Compression pendant 5 minutes à 160°C sous une pression de 8 MPa,
- Dégazage pendant une minute en relâchant la pression à zéro. Le dégazage permet d'éviter la formation de bulles qui affecteraient les propriétés mécaniques des composites.
- Compression pendant 5 minutes à 160°C sous une pression de 8 MPa.

Figure 2 - 9. Moule pour panneaux de process 150 x 50 mm²

2.3.2. Injection d'éprouvette

Les produits obtenus par mélangeur interne ou mini extrudeuse sont broyés dans un broyeur Hellweg pour obtenir des granulés. Ces granulés sont utilisés pour l'injection d'éprouvette de traction de type ISO 527 1BA (**Figure 2 - 10 - a**). On utilise une mini machine d'injection ThermoFischer MiniJet II. Elle est constituée d'une chambre thermo régulée qui permet la fusion du polymère. Celle-ci est ensuite placée sur un moule thermo régulée, l'apport de matière s'effectue par un piston pneumatique qui pousse la matière fondue de la chambre vers le moule (**Figure 2 - 10 - b**). La phase d'injection est suivie par une phase de maintien : le piston applique une pression résiduelle, d'environ 1/3 de la pression d'injection, limitant le retrait du polymère dans le moule.

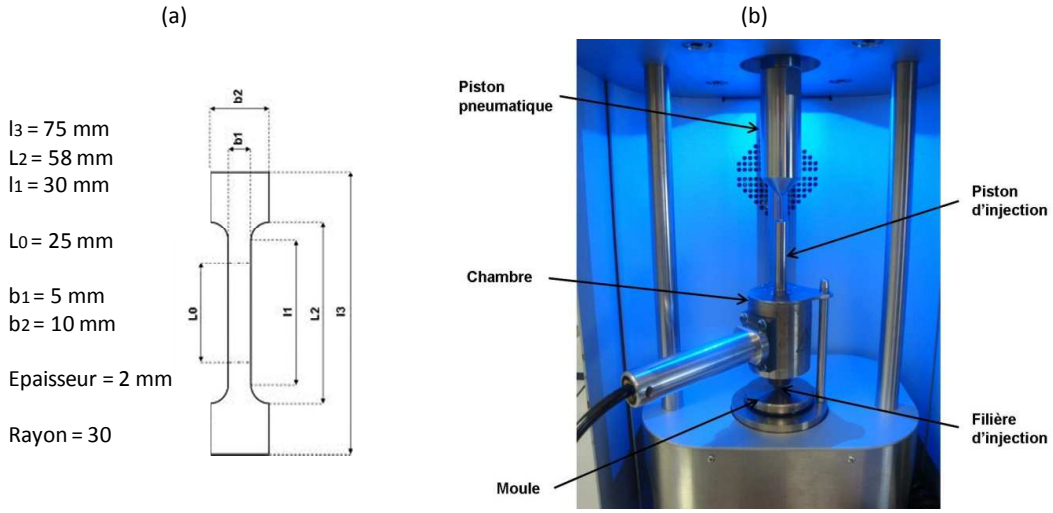


Figure 2 - 10. Dimensions d'éprouvette de traction ISO 527 1-BA (a) et presse Minijet II (b)

Les paramètres ajustables sont la température de la chambre et du moule, la pression et le temps de la phase d'injection ainsi que la pression et le temps de maintien. Les paramètres utilisés dans notre étude sont regroupés dans la **Tableau 2 - 8**.

Tableau 2 - 8. Paramètres d'injection

		Température		Injection		Maintien	
		Chambre (°C)	Moule (°C)	Pression (bar)	Temps (s)	Pression (bar)	Temps (s)
Chapitre 3 Panneaux ligno-cellulosiques	Composite PP	200	50	400	10	100	30
	Composite PLA	190	90	400	10	100	30
Chapitre 5 Nanocomposite hybride biosourcé	Amidon	160	50	300	10	100	60
	Amidon chargé	160	50	450	10	100	60

3. Caractérisation mécanique, physique et chimique

3.1. Propriétés mécaniques à l'état solide

3.1.1. Flexion trois points

Les propriétés mécaniques des panneaux ligno-cellulosiques (chapitre 3 « Panneaux ligno-cellulosiques) sont déterminées par flexion trois points sur une machine de traction – compression électromécanique Erichsen en accord avec la norme EN 310. L'essai de flexion

trois points permet de déterminer la force requise pour casser l'échantillon maintenu par trois points (**Figure 2 - 11**). Le capteur de force utilisé est de 200 N et la vitesse d'application de la charge est de 0,1 mm.s^{-1}. La force et le déplacement sont mesurés à une fréquence de 10 Hz.

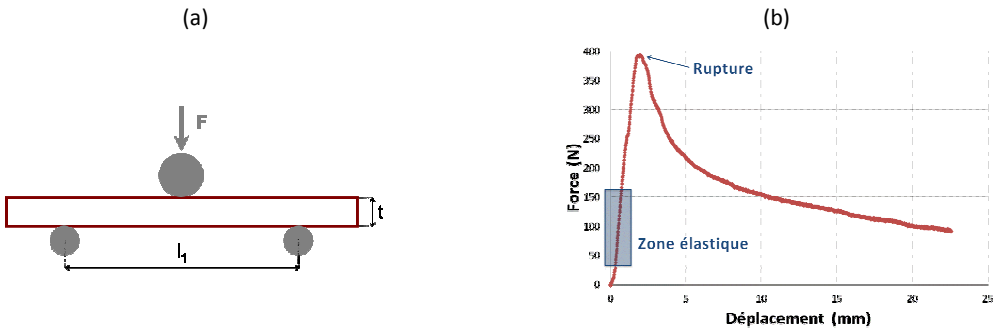


Figure 2 - 11. Schéma de l'essai de flexion trois points (a) et courbe typique force-déplacement (b)

Le module d'élasticité en flexion et la résistance à la flexion sont calculés selon les **Equation 2 - 1** et **Equation 2 - 2** qui prennent en compte les dimensions de l'échantillon et les forces appliquées.

$$E_m = \frac{l_1^3 (F_2 - F_1)}{4bt^3 (a_2 - a_1)} \qquad \text{Equation 2 - 1}$$

$$f_m = \frac{3F_{\max} l_1}{2bt^2} \qquad \text{Equation 2 - 2}$$

Avec l_1 la distance entre deux appuis, ici 90 mm

b la largeur de l'éprouvette, ici 50 mm

t l'épaisseur de l'éprouvette, ici 5 mm

$\frac{F_2 - F_1}{a_2 - a_1}$ est le coefficient directeur de la pente à l'origine de la courbe F=f(z), F1 et F2 correspondent respectivement à 10 % et 40 % de la charge de rupture

F_{max} la charge de rupture en Newton (N)

3.1.2. Traction uni axiale

Le comportement mécanique des nanocomposites (chapitre 5 « Nanocomposite hybride biosourcé ») est caractérisé par des essais de traction uniaxiale, à température ambiante, sur une machine à vis Zwick équipée d'un capteur de force de 2 kN. Les extrémités des éprouvettes sont pincées entre deux mâchoires, un extensomètre grande course est ensuite positionné dans la zone utile de l'éprouvette. Bien que les machines de traction soient rigides, il n'est pas conseillé de prendre le déplacement de la traverse comme mesure de l'allongement notamment pour des éprouvettes courtes comme dans notre cas. L'utilisation

d'un extensomètre permet de s'affranchir de l'allongement élastique du bâti de la machine et des dispositifs de fixation qui ne sont pas négligeables par rapport à notre échantillon. On applique une vitesse de traction de 1 $mm.min^{-1}$ pour déterminer le module d'Young puis de 5 $mm.min^{-1}$ pour la suite de l'essai. La force, ainsi que le déplacement sont enregistrés pendant l'essai.

La contrainte nominale est le rapport entre la force et la section initiale de l'éprouvette, l'allongement nominal correspond à l'allongement de l'éprouvette, c'est-à-dire au déplacement de la traverse, rapporté à sa longueur initiale L_0 (**Equation 2 - 3** et **Equation 2 - 4**)

$$\sigma_{\text{nominale}}(MPa) = \frac{Force(N)}{Section(mm^2)} \qquad \text{Equation 2 - 3}$$

$$\varepsilon_{\text{nominal}} = \frac{l - L_0(mm)}{L_0(mm)} \qquad \text{Equation 2 - 4}$$

Lors de l'essai, la section de l'éprouvette évolue. Pour prendre en compte ce phénomène, on préférera étudier la contrainte et la déformation vraie de nos échantillons, en prenant en compte les déformations locales mesurées à l'aide de l'extensomètre grande course. Dans ce cas, la contrainte et la déformation vraies sont calculées suivant les **Equation 2 - 5** et **Equation 2 - 6**. Pour chaque échantillon, un minimum de trois éprouvettes est testé pour vérifier la reproductibilité des résultats.

$$\sigma_{vraie}(MPa) = \sigma_{\text{nominale}}(MPa)(1 + \varepsilon_{\text{nominal}}) \qquad \text{Equation 2 - 5}$$

$$\varepsilon_{vrai} = \ln(1 + \varepsilon_{\text{nominal}}) \qquad \text{Equation 2 - 6}$$

3.1.3. Analyse dynamique et thermique (DMTA ou DMA)

L'analyse dynamique et thermique, ou DMTA (DMA), permet d'évaluer rapidement le module élastique de petits échantillons. Nous utilisons pour cela une sollicitation en traction sur un appareil Tritec 2000 DMA (Bohlin Instrument). Les dimensions des échantillons sont des parallélépipèdes de 15 mm de long, 5 mm de large et d'épaisseur inférieur à 1 mm. Dans le cas des échantillons de cellulose compressés (chapitre 4 « Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression), les éprouvettes sont découpées directement dans les échantillons à l'aide d'une scie à fil diamanté sans lubrification. L'analyse DMTA consiste à imposer une déformation sinusoïdale, à fréquence et amplitude données, et de mesurer la force et le déphasage de la réponse du matériau. A partir de ces mesures, on a alors accès à la partie réelle et imaginaire du module en traction $E(\omega)$ en fonction de la fréquence ω (**Equation 2 - 7**). Le module élastique est enregistré à température ambiante pour différentes fréquences de sollicitation de 0,1 Hz à 10 Hz.

$$E(\omega) = E^{'}(\omega) + iE^{''}(\omega)$$ Equation 2 - 7

Avec E' le module élastique

E'' le module visqueux

3.1.4. Nanoindentation

La technique de nanoindentation permet la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle est particulièrement adaptée à notre étude sur des petits échantillons ne permettant pas la réalisation d'éprouvette de type haltère pour des essais de traction uniaxiale. La nanoindentation consiste à déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau en mesurant la profondeur d'enfoncement d'une pointe, l'indenteur, de géométrie connue dans un matériau et d'observer sa réponse élastoplastique. On enregistre durant un test la force appliquée en fonction de la profondeur d'enfoncement et on trace alors des courbes de force – déplacement indiquant les zones de charge et décharge (**Figure 2 - 12**).

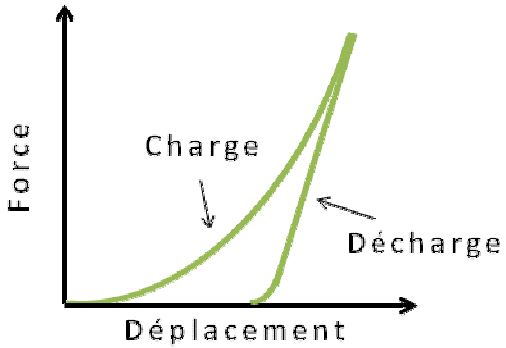


Figure 2 - 12. Courbe typique force-déplacement en nanoindentation

A partir d'une méthode développée par Oliver et Pharr [14] on peut déterminer, à l'échelle locale, le module élastique réduit et la dureté du matériau. La dureté (H) est calculée comme le rapport entre la force maximale appliquée par rapport à l'aire de l'empreinte résiduel. Cette mesure est caractéristique du matériau à se déformer plastiquement (**Equation 2 - 8**).

$$H = \frac{F_{max}}{A}$$ Equation 2 - 8

Avec F_{max} la charge maximale appliquée

A l'aire de contact

La réponse élastique du matériau est caractérisée par son module d'Young. Le module est déterminé par la pente de la courbe force déplacement dans le régime élastique de la décharge. On calcul un module d'élasticité (E) en prenant en compte l'élasticité de la pointe de l'indenteur (**Equation 2 - 9**).

$$E = \frac{dF}{dh}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A}} \qquad \text{Equation 2 - 9}$$

Avec $\frac{dF}{dh}$ la pente dans le régime élastique lors de la décharge.

Pour s'assurer que l'échantillon est suffisamment plan pour ne pas perturber la mesure d'indentation, la rugosité de surface a été déterminée en effectuant à l'aide du microscope à force atomique une image de surface. Les conditions d'observation sont les suivantes : mode contact, à température et pression atmosphérique, pointe en silicium de constante de raideur 40 N/m. La rugosité moyenne des échantillons est déterminée comme étant inférieure à 3 nm, ce qui est considéré suffisant pour ne pas perturber la mesure de nanoindentation.

Dans notre étude, des cycles de charge et décharge sont effectués jusqu'à obtenir une force de 5000 µN. La mesure du module élastique et de la dureté est moyennée sur un carré de 100 x 100 μm^2 en effectuant la moyenne d'une série d'empreinte composée d'une au centre et de quatre empreintes dans chaque coin. Les différentes zones de mesure sont assez espacées pour limiter l'influence des mesures voisines (**Figure 2 - 13**).

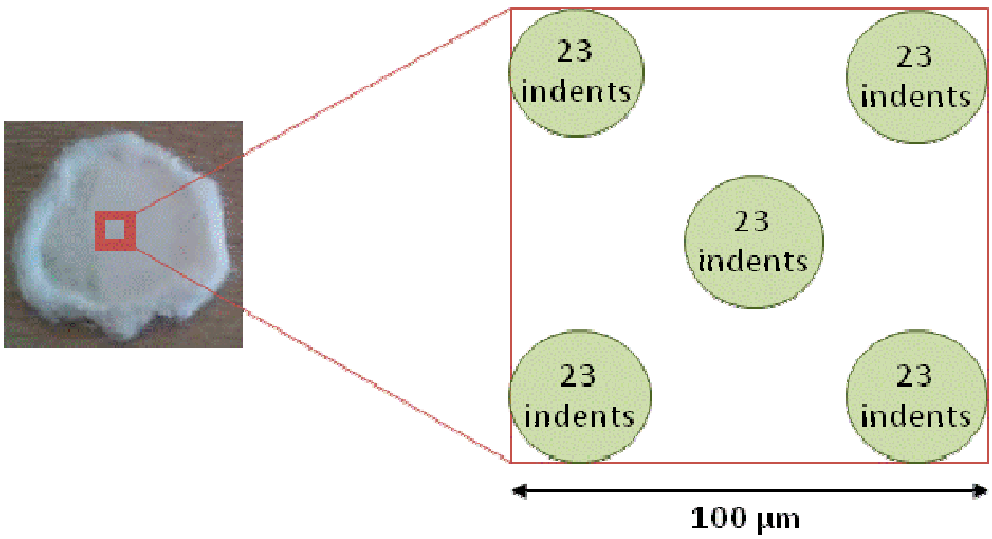


Figure 2 - 13. Zone de mesure en nanoindentation sur des échantillons de cellulose comprimés

3.2. Propriétés mécaniques à l'état fondu : rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement de la matière (relations entre la déformation et les contraintes appliquées ou vice versa). L'étude de l'écoulement de la matière à l'état fondu permet notamment de mieux comprendre le comportement de la matière lors de sa mise en forme. Le comportement rhéologique est caractéristique des différents constituants du matériau étudié mais aussi des interactions entre ces constituants. Par exemple dans les polymères chargés, il existe des interactions charge-charge ou charge-matrice qui modifient le comportement rhéologique du matériau.

Dans cette étude, un rhéomètre de type ARES (Advanced Rheometric Expansion System, TA Instruments) est utilisé. L'ARES est un rhéomètre rotatif à déformation imposée, utilisé avec une géométrie plan-plan ayant un entrefer de 1,5 mm. L'échantillon, sous forme d'un disque de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, est confiné entre les deux plateaux. Le plateau inférieur entrainé par un moteur permet d'appliquer une déformation par cisaillement à l'échantillon qui dépend de la géométrie de l'outil et du déplacement angulaire Ω. Le plateau supérieur est lui fixe et relié à des capteurs de couple et de force normale qui permettent d'évaluer la contrainte de cisaillement et la différence de force normales.

La déformation γ et la contrainte σ sont calculées à partir de la valeur du déplacement angulaire Ω et du couple C. Dans le cas d'une géométrie plan-plan la déformation n'est pas constante dans tout l'entrefer et dépend du rayon γ = γ(r).

$$\gamma = \frac{\Omega R}{h} \qquad \text{Equation 2 - 10}$$

$$\sigma = \frac{C}{2\pi R^3}\left(\frac{d\ln(C)}{d\ln(\dot{\gamma}_R)} + 3\right) \qquad \text{Equation 2 - 11}$$

L'échantillon ainsi que les deux plateaux sont placés dans une chambre régulée en température. La méthode d'analyse d'un échantillon se décompose en différentes étapes :

- Balayage en temps qui permet de déterminer la stabilité thermique du matériau étudié (température 160°C, fréquence 1 rad.s^{-1}, déformation 5%, temps 3000 s).
- Balayage en déformation qui permet de déterminer le domaine linéaire de l'échantillon et donc le niveau de déformation qu'il faudra utiliser (température 160°C, fréquence 100 rad.s^{-1}, déformation de 0,5% à 100%).
- Balayage en fréquence qui permet de déterminer le comportement du matériau à une température et un niveau de déformation en fonction de la fréquence de sollicitation (température 160°C, fréquence de 100 à 0,01 rad.s^{-1}, déformation 5%).

3.3. Observation de la microstructure

L'observation de la microstructure et la connaissance des propriétés des matériaux permettent de faire le lien entre propriétés et microstructure. L'observation de l'organisation au sein de la matière est un paramètre important pour déterminer l'impact d'un nouveau procédé. Suivre la microstructure permet de maîtriser et d'ajuster les propriétés des matériaux. Cette observation peut s'effectuer à différentes échelles, macroscopique ou microscopique, suivant l'outil utilisé.

3.3.1. Microscopie électronique à balayage

La dimension des fibres ou des hydroxydes doubles lamellaires ne permet pas leurs observations par microscopie optique. La dispersion à l'échelle nanométrique des hydroxydes doubles lamellaires dans une matrice polymère ou la structure fine des fibres naturelles ne peut être observé qu'à l'aide des techniques de microscopie électronique permettant d'obtenir des images à très fort grossissement.

Les observations par microscopie électronique à balayage sont effectuées sur un microscope à canon à effet de champ ZEISS Supra 40. On utilise un détecteur à électrons secondaires, et dans ce cas l'intensité dépend à la fois de la nature de l'échantillon mais aussi de la topographie de surface. Les tensions d'accélération peuvent varier de 2 à 7 kV. Pour éviter les effets de charge, les échantillons sont collés avec de la laque d'argent et recouvert par métallisation sous vide d'une fine couche d'or palladium (~100 Å).

Dans certain cas, il est nécessaire de révéler la topographie ou d'accentuer le contraste en effectuant un traitement de l'échantillon avant l'observation. Ainsi, pour les échantillons de cellulose compressés (chapitre 4 « Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression »), l'observation de la surface et de la tranche obtenue par cryofracture sont effectués après un traitement chimique des échantillons. En effet, pour révéler la surface et observer l'état des fibres après compression il est nécessaire de détruire la morphologie. Les échantillons (surface et cryofracture) sont alors gonflés dans une solution aqueuse de *N*-oxyde de *N*-méthylmorpholine (NMMO-eau 80/20 % massique) à 90°C pendant 1 minute, lavés puis séchés une nuit sous vide à 90°C. De telles solutions de NMMO-eau sont connues pour gonfler les fibres de coton sans atteindre le stade de dissolution des fibres [15]. Nous avons aussi traités les échantillons de polyoléfine/amidon afin d'augmenter le contraste entre les deux phases. Ainsi après la cryofracture de l'échantillon, celui-ci est plongé dans une solution d'acide chlorhydrique concentré à 5N à température ambiante. Après 20 minutes, les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée puis séchés avant leurs métallisations et leurs observations au microscope électronique à balayage. Cette étape permet la dissolution de la phase amylacée dans la matrice polyoléfine.

A partir des clichés obtenus en microscopie électronique à balayage, la taille des différentes phases peut être quantifiée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image de type Ellix (Microvision). On mesure non pas la taille réelle de la phase dispersée mais une coupe bidimensionnelle de celle-ci (**Figure 2 - 14**).

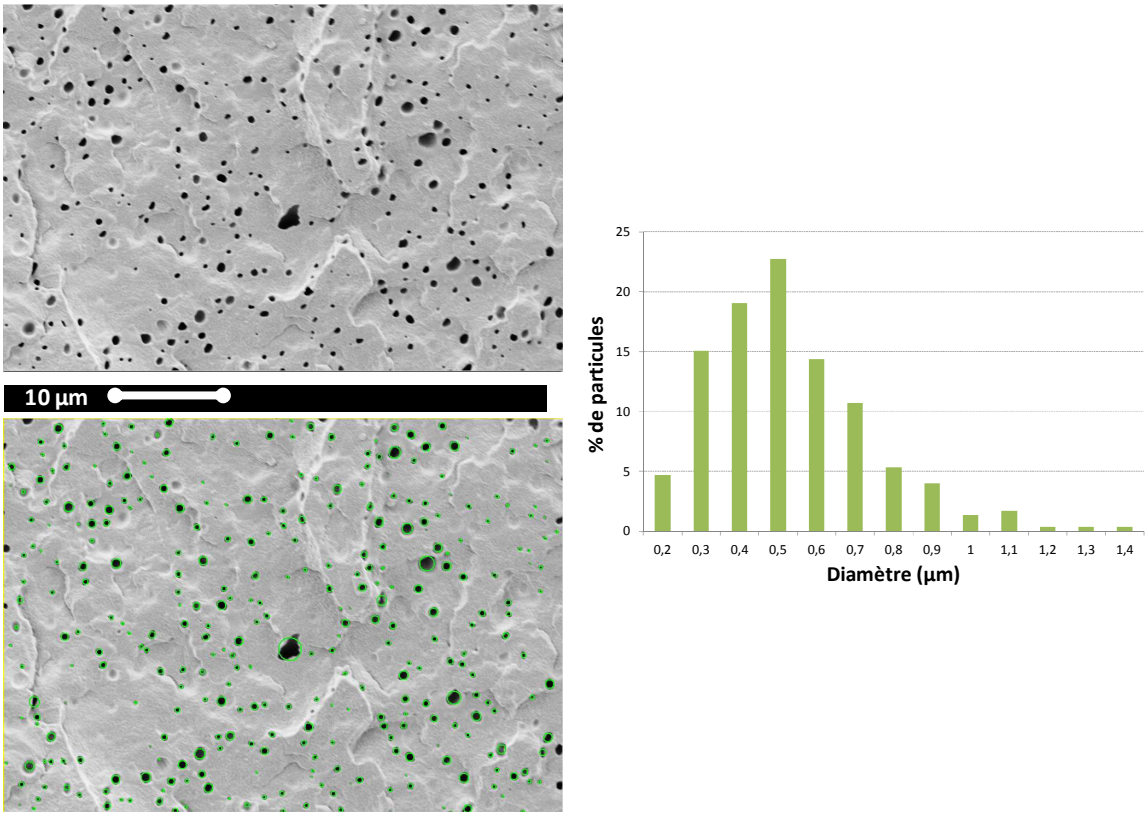


Figure 2 - 14. Analyse d'image bidimensionnelle – choix de particule sphérique

L'utilisation de la microscopie électronique à balayage nous permettra notamment d'étudier :

- L'effet de traitement chimique sur la surface de fibre naturelle et l'interface des composites fibres naturelles / lignosulfonate (chapitre 3 « Panneaux ligno-cellulosiques »).
- L'effet d'un procédé de compaction sur la structure d'une fibre de coton (chapitre 4 « Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression »).
- Evaluer la dispersion et la taille d'une phase dispersée d'amidon dans une matrice polymère (chapitre 5 « Nanocomposite hybride biosourcé »)

3.3.2. Microscopie électronique en transmission

L'observation des nanostructures formées par les hydroxydes double lamellaires dans des matrices polymères est possible grâce à la technique de microscopie électronique en transmission. Cette technique permet l'observation de feuillets individualisés à l'échelle du nanomètre caractéristique des composites à charges lamellaires.

Pour cela, l'échantillon doit être préparé en effectuant des coupes ultrafines (entre 30 et 100 nm). Seuls les feuillets en position de Bragg par rapport au faisceau d'électron diffractent sont visibles en microscopie électronique. Dans notre cas, les coupes sont réalisées dans la tranche d'un barreau d'injection à l'aide d'un ultracryo-microtome Leica FC7. Les observations sont effectuées sur un microscope électronique en transmission Jeol JEM 1400 avec une tension d'accélération de 120 kV. Les observations en microscope électronique en transmission sont effectuées par Sophie Pagnotta du Centre Commun de Microscopie Appliquée (CCMA) de l'Université de Nice.

3.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les distances inter-réticulaires pour l'étude des nanocharges et de leurs nanocomposites associés mais aussi de déterminer le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin.

Les analyses DRX sont réalisées sur un diffractomètre Philips Xpert'Pro. Un tube à rayons X comportant une cible en cuivre (longueur d'onde de la radiation monochromatique Kα, λ = 1.54056 Å) génère des rayons X qui sont envoyés sur l'échantillon à analyser. Un détecteur permet de collecter les rayons X après diffraction sur la surface de l'échantillon. Les plans cristallins diffractent dans certaines directions. La loi de Bragg permet de déterminer la distance inter réticulaire d à partir de l'angle θ des pics de diffraction enregistrés par le détecteur (**Equation 2 - 12**).

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \text{Equation 2 - 12}$$

La technique des rayons X est couramment utilisée lors de la détermination de la morphologie des nanocomposites à charges lamellaires. En effet, une morphologie immiscible présentera les pics caractéristiques de la nanocharge étudié, la distance entre feuillets ne sera pas modifiée. Une structure intercalée présentera un décalage du pic de diffraction vers les petits angles associés à une distance entre feuillets plus importante. Dans le cas d'une structure exfoliée, le diffractogramme ne présentera aucun pic de diffraction, la structure ordonnée de la nanocharge lamellaire disparaît (**Figure 2 - 15**).

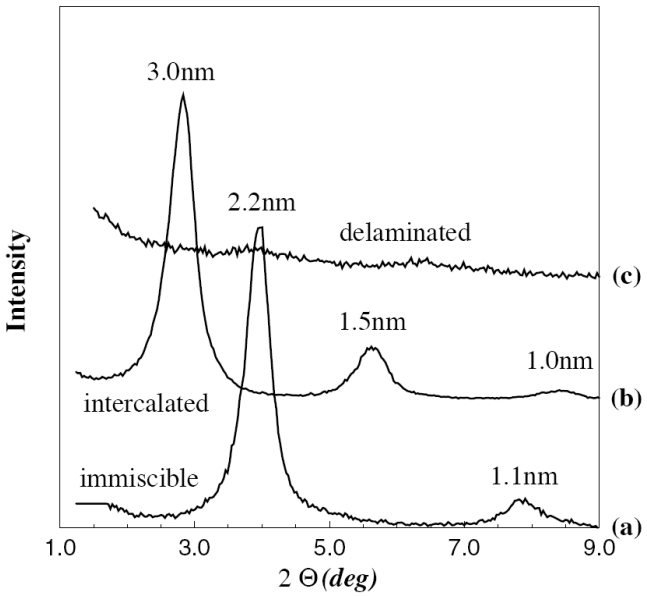


Figure 2 - 15. Diffractogramme RX d'un nanocomposite immiscible (a), intercalé (b) et exfolié (c) [16]

Le taux de cristallinité est calculé suivant la méthode de Hermans & Weidinger (1949) [17] qui utilise le ratio entre la phase amorphe I_a et la phase cristalline I_c (**Equation 2 - 13**).

$$Xc = \frac{1}{1 + \frac{p}{q} \cdot \frac{I_a}{I_c}}$$ Equation 2 - 13

Avec $\frac{p}{q}$ est une constante arbitraire déterminé expérimentalement par Hermans & Weidinger

valable pour la plupart des polymères $\frac{p}{q} = 1{,}297$

3.4. Absorption d'eau et perméabilité à l'oxygène des polymères

Les polymères sont des matériaux plus ou moins perméables à différents solvants et gaz. Dans de nombreux domaine il est important de tester ces propriétés notamment l'absorption d'eau pour des applications en extérieure ou de perméabilité à l'oxygène dans les applications d'emballage. L'absorption d'eau et la perméabilité à l'oxygène sont mesurées sur les nanocomposites préparés à partir d'hydroxyde double lamellaire et de lignosulfonate (chapitre 5 « Nanocomposite hybride biosourcé »). L'absorption d'eau est mesurée par une méthode gravimétrique celle de l'oxygène par la mesure de flux de gaz c'est-à-dire la quantité d'oxygène qui traverse un film polymère pendant une période donnée.

3.4.1. Absorption d'eau

L'absorption d'eau est déterminée sur des échantillons de 50 x 50 x 2 mm^3 préalablement séchés à 80°C sous vide pendant 48h pour déterminer la masse d'échantillon sec. Les différents échantillons sont ensuite immergés dans des béchers contenant de l'eau distillée dans des conditions normales de pression et de température (T = 25°C, P = P_{atm}). On pèse régulièrement les échantillons après avoir enlevé à l'aide d'un papier absorbant l'excès d'eau. On trace le rapport des masses en fonction de la racine du temps (**Equation 2 - 14**), la pente permet de déterminer le coefficient de diffusion (D) (en $m^2.s^{-1}$) [18].

$$\frac{w_t - w_0}{w_\infty} = \frac{4}{l}\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \qquad \text{Equation 2 - 14}$$

Avec
w_t = masse de l'échantillon à l'instant t en g
w_0 = masse initiale de l'échantillon en g
w_∞ = masse de l'échantillon à l'équilibre en g
l = épaisseur de l'échantillon en m
D = coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$
t = temps en s

3.4.2. Perméabilité à l'oxygène

Le flux d'oxygène est mesuré à travers un film d'une surface de 19,6 cm^2 (cellule de diamètre 50 mm) avec un appareil Systech 8700. Les mesures ont été effectués par le laboratoire de Nestlé Waters Management & Technology et l'aide de Charlyse Pouteau que nous remercions. L'unité de mesure du taux de transfert d'oxygène est le cc/(m^2.jour). Le film polymère à tester est placé sur une cellule composée de deux compartiments dont l'un est rempli du gaz à tester, ici l'oxygène. Le passage du gaz d'un compartiment à l'autre ne peut se faire qu'au travers du film polymère. La mesure se décompose en différentes étapes :

- Installation des films polymères : c'est une étape délicate car il faut assurer une bonne étanchéité entre les deux compartiments.
- Conditionnement : consiste à établir les conditions d'équilibre entre les compartiments afin d'obtenir un flux d'oxygène stable.
- Zéro : mesure du zéro qui correspond à l'oxygène résiduel sans passer par la cellule de mesure.
- Mesure : on effectue une série de mesures par échantillon pendant 30 min.
- Re-zéro : la mesure du zéro est à nouveau effectuer en fin de cycle.

3.5. Analyse d'odeur et composés organique volatils (COVs)

Les lignosulfonates de calcium sont des molécules odorantes ce qui limitent leurs utilisations comme matériaux, par exemple dans l'emballage ou des pièces d'intérieur de voiture. Les systèmes de nez électroniques s'appliquent parfaitement à la mesure de la qualité olfactive des matériaux tels que les lignosulfonates. Nous avons fait analyser l'effet de l'intercalation des lignosulfonates dans des nanocharges lamellaires (HDL) sur l'odeur des produits ainsi obtenu.

Le système de nez électronique, basé sur la chromatographie en phase gazeuse, permet une qualification et une quantification rapide de matrice complexe liquide ou gazeuse. A l'image du système olfactif humain, le nez électronique est constitué de différentes parties fonctionnelles : un système d'échantillonnage du gaz à analyser (nez) ; un réseau de capteur (cellules réceptrices) ; un système de traitement de l'information lié aux capteurs (nerf – neurones) et enfin une méthode d'analyse et d'identification des composés (cerveau).

Nous avons utilisé dans ce travail un système de nez électronique Heracles développés par la société Alpha M.O.S qui a effectué gracieusement ces expériences. Il est constitué d'un couple de colonnes capillaires de polarité différente (DB5 apolaire et DB1701 légèrement polaire) de 2 m de longueur et de 100 µm de diamètre. Les colonnes capillaires représentent le réseau de capteur qui permet de reproduire les cellules réceptrices du système olfactif humain. Le traitement des données est réalisé avec le logiciel Alphasoft V12.3. Le système complet est représenté en **Figure 2 - 16**.

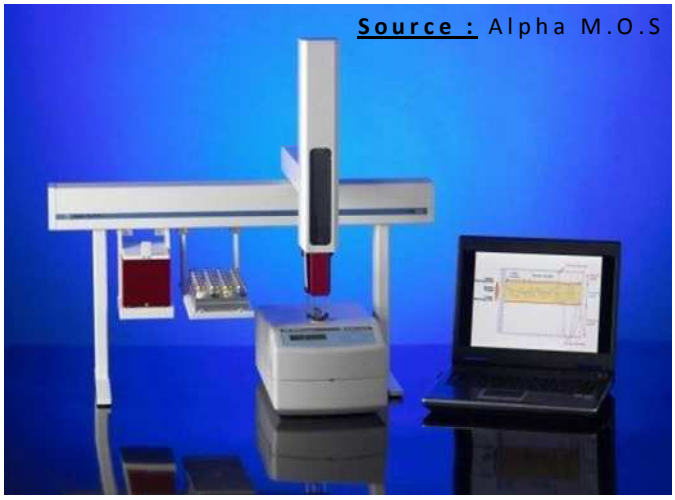


Figure 2 - 16. Système de nez électronique Heracles

Une calibration est réalisée au préalable avec un mélange d'alcanes allant du n-hexane au n-hexadécane. Cette calibration permet de convertir les temps de rétention obtenus par chromatographie en indice de Kovats, ces derniers permettent l'identification des composés à l'aide d'une base de données AroChemBase. Les paramètres d'analyse pour les lignosulfonates et leurs produits nanochargés optimisés sont regroupés dans la **Tableau 2 - 9**.

Tableau 2 - 9. Paramètres d'analyse des lignosulfonates par le nez électronique Heracles

Paramètre	Consigne
Incubation	
Masse d'échantillon	0.5 g
Température d'incubation	40°C
Durée d'incubation	20 min
Injection	
Volume injecté	1 mL
Température de l'injecteur	170°C
Durée d'injection	12 s
Piège	
Type de piège	Tenax
Température de piégeage	40°C
Température de désorption du piège	250°C
Durée d'injection	1500 ms
Durée de purge du piège	50 s
Chromatographie	
Programme de température colonne	40°C (2 s) – 270°C (2 s) @ 5°C/s
Pression de colonne	16 psi
Température de détecteur	280°C
Pression des détecteurs	40 psi
Acquisition	
Durée d'acquisition	50 s
Temps entre 2 essais	5 min

4. Conclusion

Nous venons de voir les différents matériaux et techniques expérimentales utilisés dans ce travail de thèse (Figure 2 - 17). La matière ligno-cellulosique utilisée regroupera à la fois des fibres naturelles, organisation macroscopique de la ligno-cellulose, mais aussi ses différents constituants tel que la lignine, la cellulose ou les pectines utilisés séparément dans la fabrication de matériaux biosourcés.

Les techniques de mise en forme utilisées sont des moyens classiques des matériaux polymères (extrusion, injection, compression…) que nous avons adaptés à la matière ligno-cellulosique.

Les méthodes de caractérisation permettent de déterminer les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux préparés. Nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux qui permettent d'obtenir des données sur le comportement macroscopique d'un matériau (traction uniaxiale, flexion, DMA) ou une mesure plus locale des propriétés par la technique de nanoindentation. L'observation de la microstructure à des échelles caractéristique du matériau (MEB pour l'observation de microfibre de cellulose, MET pour l'observation de nanocharge lamellaire) permet de relier les propriétés mécaniques, physiques et chimiques à l'organisation de la matière à l'échelle microscopique.

	MATERIAUX	PROCEDES DE MISE EN FORME	CARACTERISATION MECANIQUE, PHYSIQUE ET CHIMIQUE
Chapitre 3 Panneaux ligno-cellulosiques	Lignosulfonate de calcium Tembec et Borregaard *(p 2-3)* Fibres naturelles *(p 3-4)* Pectines *(p 5)*	Traitements chimiques des fibres de lin *(p 10)* Mélangeur interne *(p 12)* Compression *(p 13)* Injection *(p 14)*	Flexion trois points *(p 15)* MEB *(p 20-22)*
Chapitre 4 Compaction / Déstructuration de la cellulose sous haute pression	Coton *(p 5-7)*	Débouillissage *(p 11)*	DMA *(p 17)* Nanoindentation *(p 17-19)* MEB *(p 20-22)* DRX *(p 22-23)*
Chapitre 5 Nanocomposite hybride biosourcé	Lignosulfonate de calcium Tembec *(p 2-3)* Hydroxydes double lamellaire *(p 8-9)*	Mini extrudeuse *(p 11)* Mélangeur interne *(p 12)* Injection *(p 14)*	Traction *(p 16)* Rhéologie *(p 19-20)* MEB *(p 20-22)* MET *(p 22)* DRX *(p 22-23)* Absorption d'eau et perméabilité à l'O_2 *(p 23-24)* Analyse d'odeur et composés organique volatils *(p 25-26)*

Figure 2 - 17. Synthèse des matériaux et des méthodes utilisés pour les différentes études.

5. Références

[1] Bledzki, A.K. & Gassan, J. **(1999)**. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science,* 24, 221 – 274.

[2] Guerlou-Demourgues, L. & Delmas, C. **(1994)**. Effect of iron on the electrochemical properties of the nickel hydroxide electrode. *Journal of the Electrochemical Society,* 141, 713-717.

[3] Lakraimi, M.; Legrouri, A.; Barroug, A.; De Roy, A. & Besse, J.P. **(2000)**. Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *Journal of Materials Chemistry,* 10, 1007-1011.

[4] Hennous, M.; Derriche, Z.; Privas, E.; Navard, P.; Verney, V. & Leroux, F. **(2013)**. Lignosulfonate interleaved layered double hydroxide: a novel green organoclay for bio-related polymer. *Applied Clay Science,* 71, 42-48.

[5] Carlino, S. **(1997)**. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics,* 98, 73-84.

[6] Goring, D.A.I.; Vuong, R.; Gancet, C., & Chanzy, H. **(1979)**. The Flatness of Lignosulfonate macromolecules as demonstrated by electron microscopy. *Journal of applied polymer science,* 24, 931-936.

[7] Gassan J. & Bledzki A.K. **(1999)**. Alkali treatment of jute fibres: Relationship between structure and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 623-629.

[8] Holser R.A. & Akin D.A. **(2008)**. Extraction of lipids from flax processing waste using hot ethanol. *Industrial Crops and Products*, 27, 236-240.

[9] Sala J.M. **(2000)**. Content, chemical composition and morphology of epicuticular wax of Fortune mandarin fruits in relation to peel pitting. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1887-1894.

[10] Gourlot J.-P.; Drieling A. & Bragg C.K. **(1998)**. The effect of fiber surface irregularities on the optical mass measurement of cotton beards, Beltwide Conference San Diego, USA, 5-9/01/98, pp 1598.

[11] Bragg C.K.; Wessinger J.D.; Godbey L.C.; Gourlot J.-P. & Drieling A. **(1998)**. A reference test for HVI strength measurements - Implications for HVI testing, Beltwide Cotton Conference San Diego, USA, 5-9/01/98, pp. 1599 – 1608.

[12] Gourlot J.P. **(2002)**. Effets des caractéristiques de fibres de coton sur la mesure de leur résistance mécanique. Contribution à l'étude de la qualité des mesures réalisées sur un instrument High Volume Instrument (HVI), thèse référence 02MULH0697, Ecole

Nationale Supérieure des Industries Textiles de Mulhouse, Ecole Doctorale 494, Université de Haute Alsace.

[13] Velásquez J.A.; Ferrando F. & Salvadó J. **(2003)**. Effects of kraft lignin addition in the production of binderless fibreboard from steam exploded Miscanthus sinensis. *Industrial Crops and Products*, 18, 17-23.

[14] Oliver W.C. & Pharr G.M. **(1992)**. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7, 1564-1583.

[15] Cuissinat C. & Navard P. **(2006)**. Swelling and dissolution of cellulose. Part I: free flating cotton and wood fibres in N-methylmorpholine N-oxide-water mixtures. *Macromolecular Symposia*, 244, 1-18.

[16] Giannelis E.P.; Krishnamoorti R. & Manias E. **(1999)**. Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advances in Polymer Science*, 138, 107-147.

[17] Hermans, P.H. & Weidinger, A. **(1949)**. X-ray studies on the crystallinity of cellulose. *Journal of Polymer Science*, 4, 135-144.

[18] Dufresne, A.; Dupeyre, D. & Vignon, M. **(2000)**. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Polymer Science*, 76, 2080.

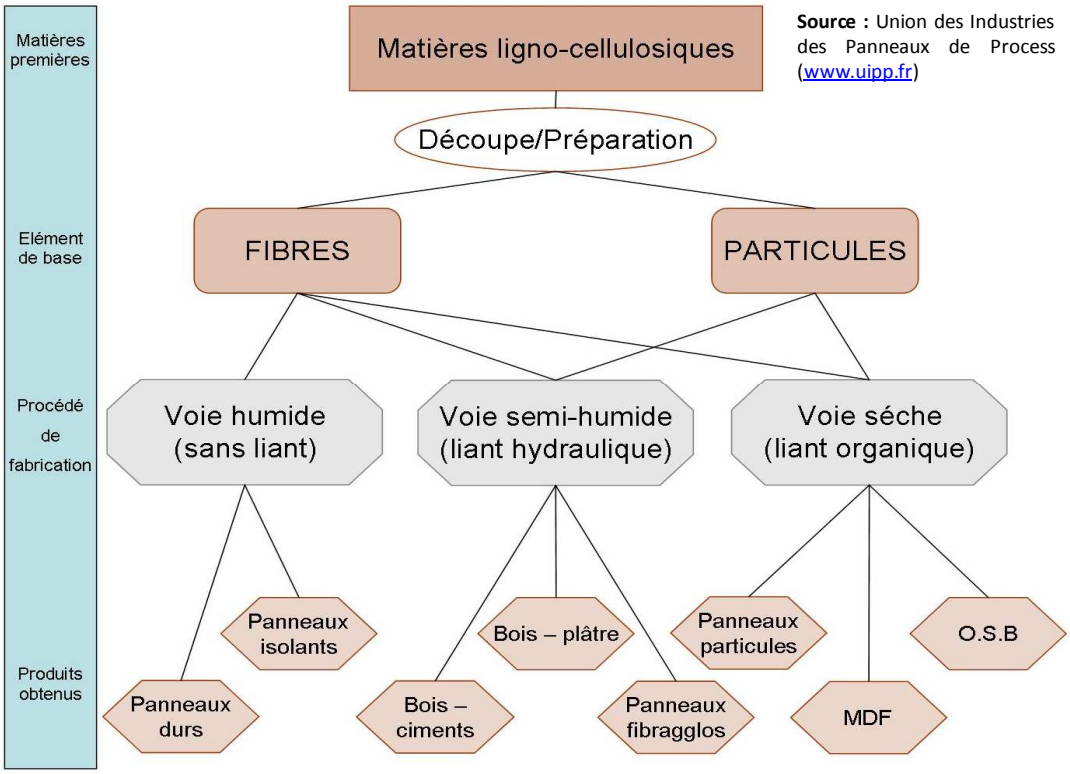
Chapitre 3 :
Panneaux ligno-cellulosiques

Chapitre 3 : Panneaux ligno-cellulosiques

1. Contexte et objectifs spécifiques

1.1. Contexte

Les panneaux de process sont les premiers matériaux en bois fabriqués à l'échelle industrielle, d'une part pour la fabrication de meubles mais aussi dans des applications en bâtiment (agencement, construction). En 2008, le marché des panneaux de process, au niveau européen, est estimé à 65,8 millions de mètre cube avec une répartition de 61% pour les panneaux de particule, 22% de MDF (Medium Density Fibreboard), 6% de OSB (Oriented Strand Board), 5% de panneaux spéciaux et 6% de contreplaqués (source European Panels Federation). Les panneaux sont principalement fabriqués à partir de déchets de scierie (écorces et branches). Il existe plusieurs voies de fabrication : humide, semi-humide et sèche (**Figure 3 - 1**). Dans le procédé de fabrication dit humide, en présence d'eau et d'une source de chaleur, les particules de bois vont s'agglomérer via les liaisons hémicelluloses-lignine qui les constituent. Dans le cas du procédé par voie sèche et lorsque l'on souhaite améliorer les propriétés de ces matériaux, des résines peuvent être utilisées pour remplacer les liaisons hémicelluloses-lignine, principalement des résines à base de formol.



Source : Union des Industries des Panneaux de Process (www.uipp.fr)

Figure 3 - 1. Les différents types de panneaux de process

Les fibres ou particules des panneaux de process sont généralement issues du bois. Or l'approvisionnement en bois pour l'industrie des panneaux est directement en concurrence avec celui de l'industrie du bois pour des applications énergétiques. Cette compétition sur la ressource bois risque de s'accentuer avec l'utilisation grandissante de ce matériau dans le domaine de la construction, le marché des maisons à ossature bois étant en progression de 50% depuis 2000. Dans ce climat tendu de l'approvisionnement en bois, l'utilisation des fibres végétales issues des plantes annuelles pourraient être une alternative. En France, le rendement des fibres végétales (lin + chanvre) est d'environ 15 T de matière sèche/ha. Mais le développement de nouvelle culture comme le miscanthus, avec un rendement à lui seul de 10 à 15 T de matière sèche/ha, permettra le développement de cette filière [1]. De plus, l'utilisation de fibres végétales, plus longue et plus légère que les fibres de bois, permet la production de panneaux plus légers et plus souples, résistant mieux à la torsion qu'un panneau de process traditionnel en fibres de bois. L'utilisation de fibres végétales permet aussi de réduire la quantité de colle utilisée dans les panneaux. Ces colles, le plus souvent des résines phénol-formaldéhyde, sont toxiques et ont tendance à disparaître (ou à diminuer fortement) dans la fabrication des panneaux. Pour les remplacer, des liants renouvelables ont été développés à partir des lignines, lesquelles présentent l'avantage d'avoir une structure similaire aux liants traditionnels et de ne pas relarguer de formaldéhyde dans le milieu ambiant une fois le panneau fabriqué. Les lignines sont également faciles à mettre en forme, disponibles sur tout le globe et peu coûteuses [2].

1.2. Objectifs du travail

Dans ce cadre, on se propose d'étudier la faisabilité et les caractéristiques mécaniques de panneaux ligno-cellulosiques composés de fibres annuelles et de lignine industrielle de type lignosulfonate, lesquelles seraient susceptibles de remplacer les résines phénoliques des panneaux de process. Les objectifs principaux seront :

- D'évaluer l'impact de la variété botanique des fibres et/ou tiges sur les propriétés mécaniques des panneaux de particule,
- De déterminer le potentiel liant d'une lignine commerciale, les lignosulfonates, dans l'élaboration des panneaux de fibres,
- De développer des stratégies d'amélioration de l'adhésion à l'interface fibre/matrice par traitement chimique du renfort ou compatibilisation de l'interface et évaluer l'impact sur les propriétés mécaniques des panneaux ainsi préparés.

2. Panneaux fibres végétales/lignosulfonate de calcium

2.1. Introduction

Les quantités importantes de lignine disponible sur Terre et la nécessité de préparer des matériaux biosourcés font de la lignine une molécule intéressante pour la préparation de matériaux issus de ressources végétales ne provenant pas de terres cultivables. Une grande variété de lignine existe, en fonction de sa source ou de son extraction (chapitre 1, partie 2 « Matière ligno-cellulosique »). Les lignines sont principalement utilisées comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier. Leur pouvoir calorifique (26,6 MJ/kg) est plus important que celui de la cellulose et des hémicelluloses (17,5 MJ/kg) du fait de la plus grande teneur en carbone de la lignine. Seul un faible pourcentage des lignines industrielles est utilisé dans des applications de faible valeur ajoutée ou des marchés de niche, notamment pour ses propriétés liantes, dispersantes et ses propriétés de surface. La lignine peut aussi être utilisée dans la production de vanilline, comme adjuvant des bétons ou dans l'alimentation animale [3]. L'utilisation de la lignine dans la préparation de résines phénolique ou époxy ou dans les mélanges de polymères a aussi été étudiée [4, 5].

Une des applications les plus largement étudiées est la préparation de panneaux de bois. Actuellement, les panneaux de process utilisent des résines urée-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde et les résines à base de phénol, mélamines et isocyanates. Ces résines présentent toutes l'inconvénient de relarguer du formaldéhyde dans nos intérieurs. Depuis 2011, le formaldéhyde est considéré comme cancérogène et ses émissions seront prochainement contrôlées. Des recherches sont donc menées pour remplacer le formaldéhyde des résines, l'utilisation de la lignine étant l'une des pistes. En effet, les lignines possèdent les bonnes propriétés (structure chimique, petite particule, capacité à former des complexes stables) pour être utilisées comme adhésif dans les panneaux de process [6]. Les inconvénients majeurs sont leurs faibles propriétés mécaniques et la variabilité de l'adhésion obtenues avec des lignines par rapport aux résines formaldéhyde [7]. Le remplacement partiel du phénol par des lignines est étudié depuis les années 80 [8-12] ainsi que le remplacement total du formaldéhyde par des lignines [13-16], des tannins [17] ou des dérivés du soja [18]. Il est aussi possible d'utiliser la lignine déjà présente dans les végétaux pour former les panneaux de process (cf. voie humide de la figure 3-1) [19-21].

La préparation de panneaux de process à partir de lignine peut utiliser aussi bien des particules de bois que des plantes annuelles. Des particules de bois ont ainsi été traitées par des enzymes et mélangées à de la lignine pour former des panneaux de bois ayant des propriétés mécaniques comparables à des panneaux préparés à partir de résine urée-formaldéhyde [22]. Des fibres de bagasse ont été mixées avec une matrice phénolique et ligno-phénolique après traitement à la soude ou estérification [23], par oxydation et ajout d'alcool furfurylique [24]. La technique d'explosion à la vapeur a été appliquée sur des fibres de bois tendres [19] ou des tiges de miscanthus [25] puis mélangées à des lignines industrielles (lignosulfonate ou lignine Kraft) afin de préparer des panneaux de process.

Dans la science des composites, les interactions physiques et chimiques entre les différents constituants gouvernent en partie les propriétés du composite. Ces interactions doivent permettre le transfert de l'effort appliqué sur le composite entre les différents composants. Il est alors nécessaire d'avoir des liaisons physiques et/ou chimiques entre les constituants pour assurer la non décohésion fibre/matrice et le transfert de charge entre la matrice et la fibre lors d'un chargement. La lignine est alors un constituant de choix pour la fonction d'adhésif des panneaux de végétaux car la lignine est déjà présente dans la matière lignocellulosique. La lignine crée des liaisons avec les autres polysaccharides dans les parois des végétaux (chapitre 1), c'est ce phénomène que l'on cherche à reproduire lorsque la lignine est utilisée comme adhésif des panneaux de process. L'interaction entre des fibres de renfort et leur matrice dépend aussi de l'état de surface du renfort et de l'affinité entre les composants. De nombreux travaux existent sur la modification de l'état de surface des fibres pour permettre une meilleure interaction avec les matrices. Le traitement à la soude [26] ou divers traitements chimiques [27] ont été étudiés. L'action recherchée lors de ces traitements est l'élimination de la couche externe des fibres, lesquelles sont recouvertes d'une couche de cire (chapitre 1, partie 2 « Matière ligno-cellulosique »).

Malgré les nombreux travaux concernant la production de panneaux biosourcés et l'utilisation de lignine, les propriétés mécaniques restent inférieures à celles des panneaux préparés à partir des résines classiques. Nous proposons ici d'étudier le mélange de fibres naturelles et de lignosulfonate pour préparer des panneaux. L'utilisation de lignosulfonate à la place de lignine native pourra engendrer des différences dans l'interaction avec la cellulose, les hémicelluloses et les pectines. Le travail sera décomposé de la manière suivante :

- Le choix des matériaux (matrice et variété de fibre) se fera avec une approche purement mécanique.
- On évaluera l'effet de deux procédés d'amélioration de l'interface entre fibres de lin et lignosulfonate sur les propriétés mécaniques des composites par (i) traitement chimique des fibres de lin et (ii) ajout de pectine à la matrice lignosulfonate.

2.2. Choix des matériaux

2.2.1. Choix de la matrice lignosulfonate

Les lignosulfonates sont des molécules complexes dont la structure chimique varie suivant le procédé d'extraction et de purification. Pour déterminer la matrice de lignosulfonate a utilisé dans la préparation de panneaux ligno-cellulosiques, deux lignosulfonates sont étudiées : DP760-Borregaard et Arbo C12-Tembec (chapitre 2, partie 1 « Matériaux »). Pour les neuf variétés botaniques de fibres naturelles étudiées, des panneaux sont préparés suivant la méthode décrite précédemment avec les deux types de lignosulfonate de calcium (chapitre 2,

partie 2 « Procédé de mise en forme »). Visuellement les panneaux préparés à partir de lignosulfonate Arbo C12-Tembec sont plus noirs que pour la lignosulfonate DP760-Borregaard (**Figure 3 - 2**).

(a) (b)

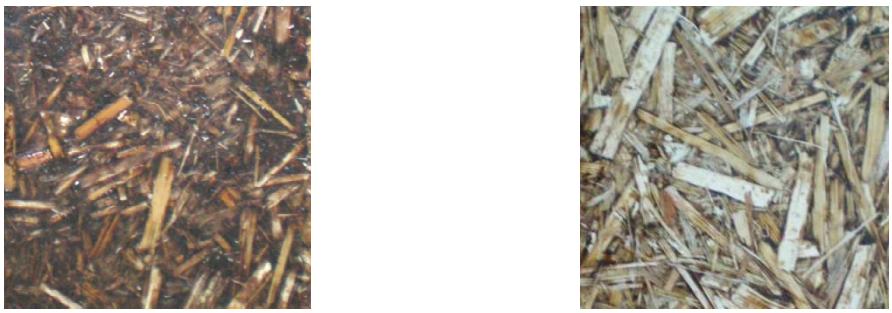


Figure 3 - 2. Panneaux de miscanthus – lignosulfonate de calcium Arbo C12 Tembec (a) et DP 760 Borregaard (b)

Il semblerait donc que les lignosulfonates Arbo C12-Tembec contiennent une part plus importante de composés ayant un poids moléculaire faible, par exemple des hémicelluloses. Ces composés, en présence d'eau et soumis à une température de 160°C pendant le procédé de mise en forme, se dégradent formant une couche carbonisée sur l'échantillon. De plus, la dégradation d'une partie des petites molécules, probablement des sucres, présentes dans la lignosulfonate va impacter la résistance de la matrice et finalement la tenue mécanique du composite. En effet, pour une même variété de fibre, les panneaux préparés avec la lignosulfonate Arbo C12-Tembec a une tenue mécanique inférieure d'environ 30% aux panneaux préparés à partir de DP 760-Borregaard (**Tableau 3 - 1**).

Tableau 3 - 1. Propriétés mécaniques des panneaux lin – lignosulfonate de calcium pour les deux fournisseurs

	Module élastique en flexion *(GPa)*	**Résistance à la flexion** *(MPa)*
Arbo C12-Tembec	3,3	18,2
DP 760-Borregaard	4,4	25,1

2.2.2. Influence de la variété botanique des fibres/tiges sur les propriétés mécaniques

Des panneaux fibres / lignosulfonate sont préparés par compression à chaud suivant le procédé présenté au chapitre 2, partie 2 « Procédés de mise en forme ». Neuf variétés de fibres et tiges différentes sont utilisées. L'objectif est ici de déterminer la variété botanique permettant d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques sans traitement spécial du renfort ou de la matrice. Pour cela, les neufs composites ont été préparés par compression et leurs propriétés en flexion ont été évaluées.

Le module élastique est caractéristique des propriétés intrinsèques de chaque constituant et de l'orientation des fibres de renfort dans le composite. Le procédé de mise en forme permet de garantir une orientation aléatoire des fibres dans le composite. Le module d'élasticité sera donc uniquement dépendant des différents constituants, la matrice de lignosulfonate identique pour tous les composites et les fibres de renfort qui varient d'une origine botanique à l'autre. Les résultats des tests mécaniques des différents composites sont donnés sur la **Figure 3 - 3**. Sur les neuf variétés de fibres étudiées, les fibres de lin, les tiges de miscanthus et les fibres de sisal permettent de former des composites aux propriétés élastiques les plus élevées (> 3 GPa). En considérant ces premiers résultats, le lin sera utilisé pour la suite de l'étude comme renfort de nos composites à matrice lignosulfonate de la société Borregaard.

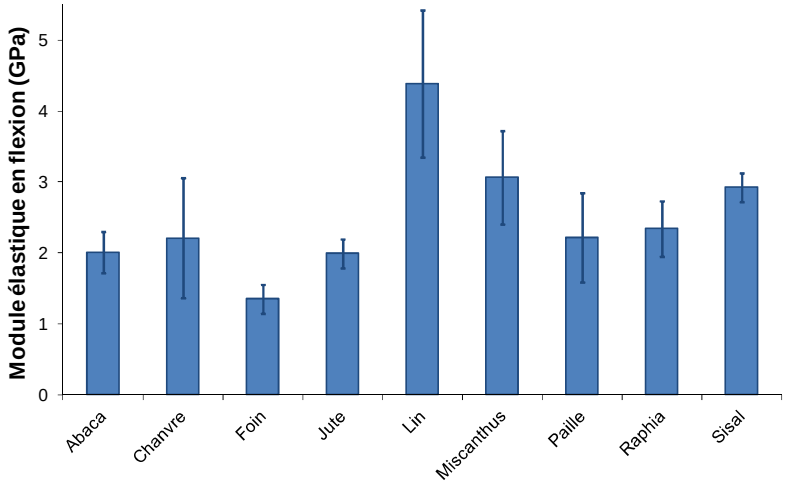


Figure 3 - 3. Module élastique en flexion des composites préparés avec les différentes fibres ou tiges et la lignosulfonate de calcium DP 760 de Borregaard.

2.3. Effet de traitements chimiques sur les propriétés des panneaux ligno-cellulosiques

2.3.1. Modification de la morphologie des fibres

On étudie dans un premier temps l'impact sur les propriétés mécaniques du composite du traitement chimique des fibres de lin. Les fibres de lin sont traitées par l'éthanol ou le dichlorométhane à chaud et des solutions de soude à 5% et 10% (chapitre 2, partie 2 « Procédés de mise en forme »). L'aspect des fibres est inchangé pour les traitements à l'éthanol et au dichlorométhane, les fibres conservant leur coloration initiale marron clair et leur maintien structurel. En revanche, après les traitements à la soude, les fibres prennent une coloration marron-vert et s'agglomèrent. L'observation de la microstructure par microscope électronique à balayage met en évidence la surface des fibres. Une fine couche, la cuticule, entoure le faisceau de fibre initial ayant une dimension de 200 µm (**Figure 3 - 4 – a**). Cette

couche est détruite par le traitement à l'éthanol (**Figure 3 - 4 – b**) et au dichlorométhane (**Figure 3 - 4 – c**), ce qui permet de diminuer la taille du faisceau de fibre qui passe de 200 µm à 20 µm. Les fibres traitées dans une solution de soude à 5% présentent le même état de surface que celles traitées à l'éthanol ou au dichlorométhane (**Figure 3 - 4 - d**). L'augmentation de la concentration de la solution de soude à 10% modifie l'aspect de surface des fibres : leurs état de surface est plus rugueux et les fibres perdent leur rigidité (**Figure 3 - 4 – f**). Des fibres de 1 µm commencent à apparaitre en surface des fibres après un traitement dans une solution de soude à 10% (**Figure 3 - 4 - e**). L'effet du traitement à la soude varie donc avec sa concentration. La soude permet d'extraire une partie de la lignine, des hémicelluloses, et des composés de faible masse moléculaire mais elle permet aussi de modifier l'organisation de la fibre, notamment par une réorganisation de la structure cristalline de la cellulose. Classiquement, une solution de soude à 10% entraine un changement de cristallinité de la cellulose qui passe d'une forme cellulose I à une forme cellulose II [28-30].

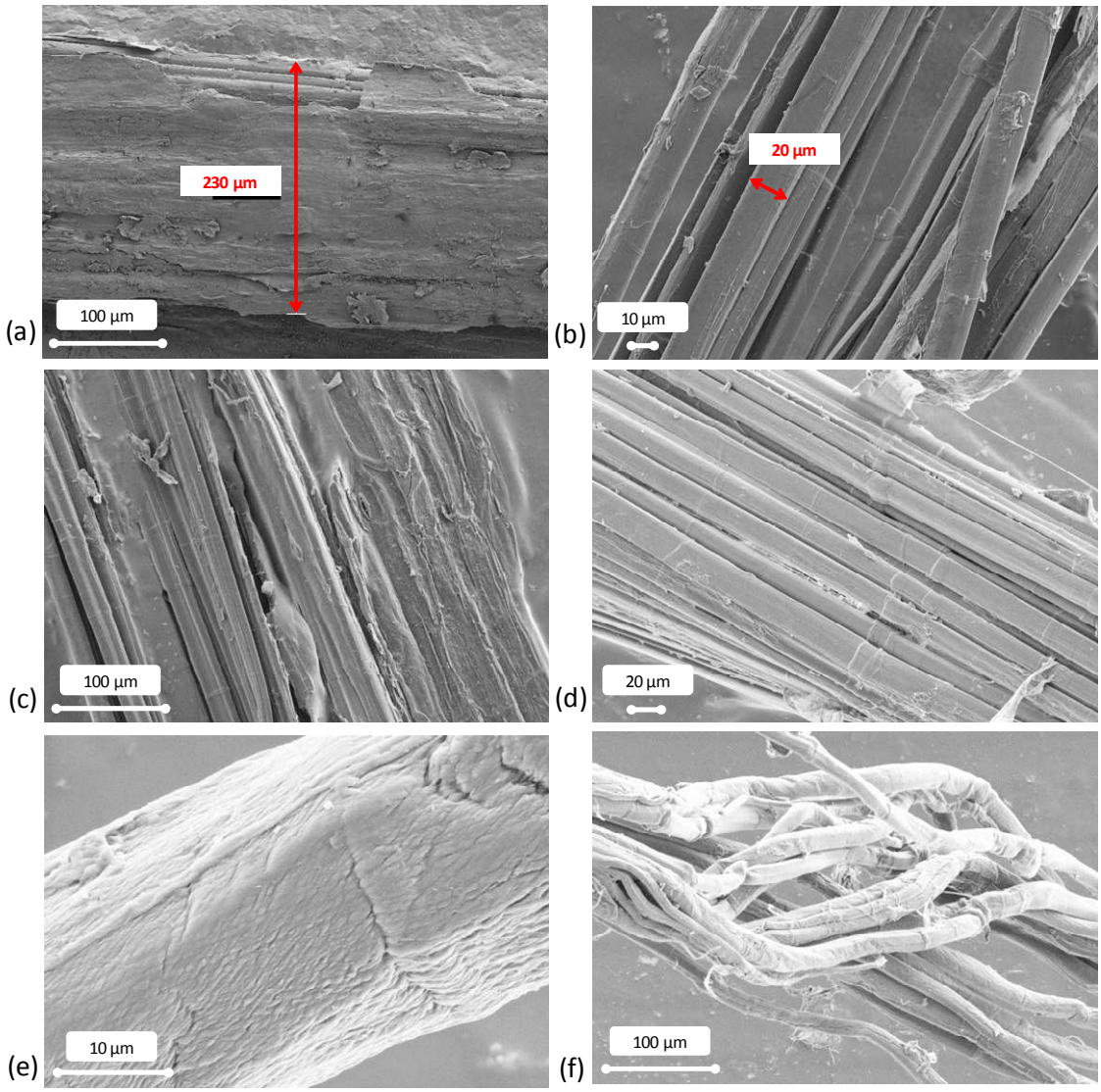


Figure 3 - 4. Microscopie électronique à balayage de la surface des fibres de lin pour des fibres non traitées (a), traitées à l'éthanol (b), traitées au dichlorométhane (c), traitées à la soude 5% (d) et traitées à la soude 10% (e,f).

2.3.2. Propriétés physiques des panneaux ligno-cellulosiques lin/lignosulfonate

Le taux d'humidité (norme EN 322), la densité (norme EN 323) et les propriétés mécaniques (norme EN 310) des composites lin/lignosulfonate et lin traité/lignosulfonate sont étudiés dans cette partie.

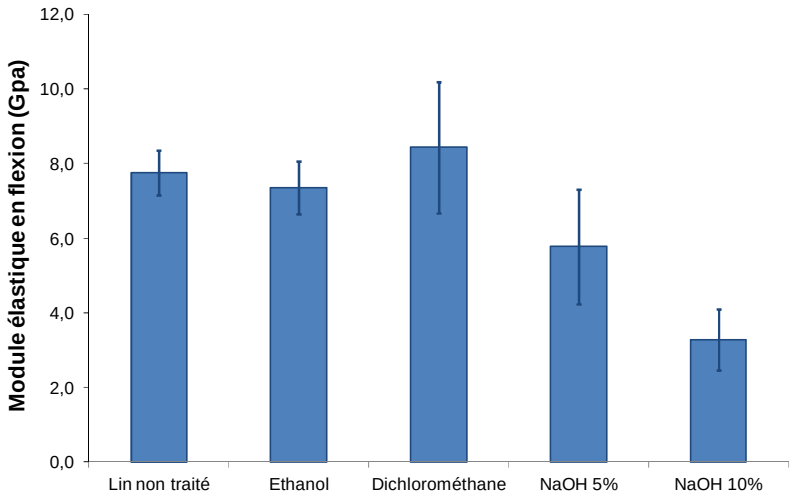
La quantité d'eau présente dans les composites préparés avec des fibres traitées à l'éthanol, au dichlorométhane ou dans une solution de soude à 5% ne varie pas et est de 7,4 ± 0,2%. L'utilisation de fibres traitées dans une solution de soude à 10% augmente légèrement la quantité d'eau absorbée par le composite, et elle est alors de 8,3 ± 0,2%. Ces résultats sont en accord avec les morphologies des surfaces de fibre après traitement présentées en **Figure 3 - 4**. L'humidité du composite est due, dans une faible proportion, à la matrice et pour la plus grande part à l'eau contenue dans les fibres de lin, qui peut se présenter sous différentes formes selon sa localisation dans la fibre. L'eau est soit contenue à l'état libre dans la fibre ou liée avec les groupements hydroxyles majoritairement présents dans les fibres végétales. Dans notre cas, la température du procédé de mise en forme, 160°C pendant une dizaine de minutes, permet de garantir l'évaporation complète de l'eau libre des composites. Les fibres traitées à l'éthanol, au dichlorométhane ou dans une solution de soude à 5% présentant les mêmes morphologies de surface, la teneur en eau liée n'en est donc pas modifiée. Ces traitements permettent probablement d'extraire une partie des hémicelluloses mais ne modifient pas l'accessibilité de la fibre par les molécules d'eau. Le traitement à la soude à 10% est plus violent et hormis l'extraction des hémicelluloses, il doit aussi extraire une partie des lignines. Cela change considérablement la morphologie interne des fibres et donc l'accès des molécules d'eau. Cette ensemble permet d'expliquer la plus grande quantité d'eau présente dans les composites préparés à partir des fibres de lin traitées dans une solution de soude à 10%. L'eau, qui s'insère dans de petites cavités présentes dans les fibres, reste liée à la fibre et la température de process de 160°C ne permet pas son évaporation.

La densité des plaques de composites est de 1400 kg/m^3 pour le composite non traité et celui traité à 5% de soude, 1460 kg/m^3 pour le traitement à la soude 10% et 1500 kg/m^3 pour les traitements à l'éthanol et au dichlorométhane. La différence de densité est difficilement explicable. On peut toutefois noter que toutes les valeurs sont au-dessus de la norme pour les panneaux à fibres durs fabriqués par voie humide (> 900 kg/m^3 -norme EN 622).

Le module élastique et la résistance des composites soumis à un essai de flexion trois points sont présentés en **Figure 3 - 5**. Les résultats sont la moyenne entre deux panneaux, le module élastique varie de 3,3 GPa à 8,4 GPa, la résistance de 24,1 MPa à 39,6 MPa. Si l'on considère uniquement le module élastique, qui est fonction des différents constituants du

composites, les traitements éthanol et dichlorométhane ne modifient pas les propriétés élastiques du composite. Les traitements à l'éthanol et au dichlorométhane affectent seulement une couche superficielle de la surface des fibres, ce qui ne modifie pas la structure interne des fibres. Les propriétés d'élasticité des fibres sont ainsi conservées, ce qui induit un module élastique identique pour les composites préparés à partir de fibres non traitées et des composites préparés à partir de fibres traitées à l'éthanol ou au dichlorométhane (la matrice de lignosulfonate ne varie pas dans cette première étude). Les traitements à la soude ont, eux, un effet négatif sur le module élastique, cet effet négatif augmentant avec la concentration de soude. Le traitement à la soude change de manière significative la composition et la structure des fibres de lin, ce qui affecte de manière négative les propriétés du composite. Cet impact est d'autant plus important que la concentration de soude augmente et que les fibres deviennent plus poreuses (**Figure 3 - 4** et résultats de teneur en eau).

La résistance à la flexion, qui est corrélé à l'affinité entre la matrice et les fibres, est améliorée quelque soit le traitement chimique utilisé. Ce résultat est couramment observé lorsque les fibres naturelles subissent une modification par prétraitement avant leur utilisation dans des composites [27]. Dans notre étude, la suppression de la couche de cire hydrophobe en surface des fibres semble favoriser les interactions avec la matrice hydrophile de lignosulfonate. On note toutefois que les traitements éthanol ou dichlorométhane sont plus efficaces que les traitements à la soude. Les traitements à la soude permettent d'extraire une partie des pectines ce qui semblent jouer un rôle positif dans les interactions entre la cellulose présente dans les fibres et la matrice de lignosulfonate. On trouve dans la littérature que le traitement à la soude permet d'augmenter la résistance des composites à fibres naturelles [26], un effet que l'on ne retrouve pas ici. Les performances obtenues pour les composites préparés à partir de fibres traitées à l'éthanol ou au dichlorométhane sont proches des résultats que Vélasquez et al. ont obtenus en réalisant des composites à partir de lignine Kraft et de fibres de miscanthus traitées par explosion à la vapeur (module élastique = 4,9 GPa, résistance à la flexion 42 MPa) [25].



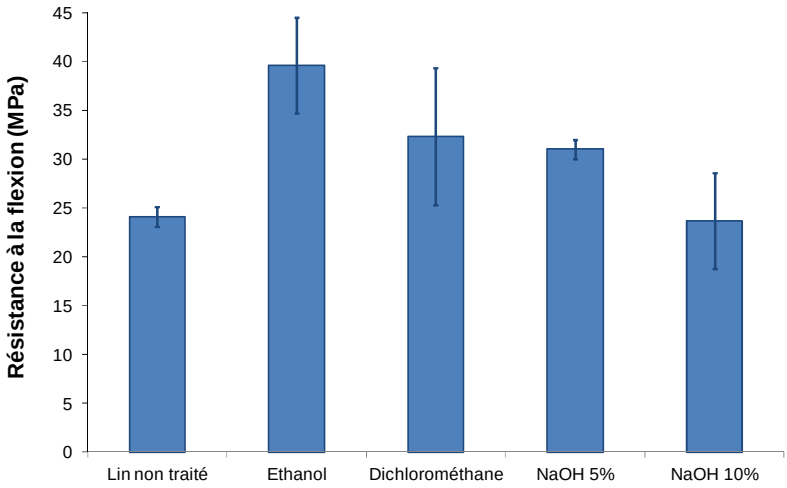


Figure 3 - 5. Module élastique et résistance à la flexion des composites pour les différents traitements chimiques.

2.4. Compatibilisation du système fibre – lignosulfonate

2.4.1. Propriétés des composites préparés par addition de pectine dans la matrice de lignosulfonate de calcium

Dans les stratégies d'amélioration des propriétés des composites, l'ajout d'un compatibilisant est souvent étudié. Dans cette étude, ce rôle est tenu par des pectines fournies par l'entreprise CP Kelco. Les pectines sont présentes dans la paroi des végétaux et peuvent réagir avec les lignines (chapitre 1, partie 2 « Matière ligno-cellulosique »). C'est cette propriété d'assemblage des pectines avec d'une part la cellulose et d'autre part la lignine qui nous intéresse dans cette étude afin d'améliorer les propriétés d'adhésion à l'interface entre les fibres de lin, composées essentiellement de cellulose, et notre matrice de lignosulfonate. Les pectines sont ajoutées à hauteur de un pour quatorze dans la matrice de lignosulfonate, la préparation du composite restant identique à celle décrite au chapitre 2, partie 2 « Procédés de mise en forme ». Les résultats des propriétés mécaniques en flexion des composites sont présentés dans le **Tableau 3 - 2**.

Tableau 3 - 2. Module élastique et résistance à la flexion des composites préparés sans traitement (a); avec ajout de pectine à la matrice lignosulfonate (b); avec traitement à l'éthanol des fibres de lin (c); et par traitement à l'éthanol et ajout de pectine à la matrice de lignosulfonate (d).

	Module élastique en flexion *(GPa)*	**Résistance à la flexion** *(MPa)*
(a) sans traitement	7,7 ± 0,6	24,1 ± 1,0
(b) avec pectine	7,3 ± 0,1	38,0 ± 5,0
(c) traitement à l'éthanol	7,3 ± 0,7	39,6 ± 4,9
(d) pectine + traitement à l'éthanol	2,4 ± 0,1	23,0 ± 0,1

L'addition de pectine ne modifie pas le module élastique du composite mais permet surtout d'augmenter sa résistance à la flexion par rapport au composite n'ayant subit aucun traitement (échantillon (a) dans le **Tableau 3 - 2**). On peut expliquer cette augmentation de la résistance à la flexion en considérant le rôle des pectines dans les végétaux et la formation des complexes pectine – lignine et pectine – lignine – polysaccharides [31, 32]. L'addition de pectine dans notre composite a probablement deux effets. Le premier serait une augmentation de la résistance de la matrice seule par l'association entre les pectines et les lignosulfonates. Cet effet est limité du fait de la présence de groupement SO_3^- qui limite les sites accessibles pour des liaisons avec la pectine. Le deuxième effet serait l'amélioration de l'interface entre la matrice de lignosulfonate-pectine et les fibres contenant les complexes pectine-polysaccharide. Ces deux mécanismes, renforcement de la matrice et amélioration de l'interface, vont participer à l'augmentation de la résistance du composite que l'on observe.

Le couplage des techniques étudiées précédemment, traitements chimiques de la fibre et pectine comme agent compatibilisant, ne permet pas une amélioration significative des propriétés du composite. On observe même une dégradation du module élastique en flexion du composite préparé par modification chimique des fibres et ajout de compatibilisant par rapport au composite n'ayant subi aucune modification (**Tableau 3 - 2**). Il a été montré qu'une partie des hémicelluloses peuvent être fractionnées dans un mélange eau-éthanol [33]. Le traitement à l'éthanol permet non seulement d'extraire les cires des fibres [34] mais aussi une partie des hémicelluloses. Ces hémicelluloses ne sont alors plus présentes pour réagir avec la pectine présente dans notre matrice. Cette hypothèse mériterait un approfondissement, notamment en déterminant les composés réellement extraits par les différents traitements chimique ou par une analyse des liaisons formées dans le composite par analyse infrarouge.

La **Figure 3 - 6** résume de manière schématique l'ensemble des résultats obtenus sur les composites lin/lignosulfonate (a), lin traité à l'éthanol/lignosulfonate (b), lin/lignosulfonate-pectine (c) et lin traité à l'éthanol/lignosulfonate-pectine. Sans traitement des fibres et de la matrice (a), les interactions les plus fortes se situent entre les fibres. Après un traitement à l'éthanol des fibres de lin (b), une partie de la cuticule est supprimé favorisant ainsi les interactions entre fibre et matrice, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance à la flexion du composite. L'ajout de pectine à la matrice de lignosulfonate permet dans le cas de fibre non traité (c) d'améliorer les interactions entre fibre et matrice, ce qui se traduit la aussi par une augmentation de la résistance à la flexion. Lorsque l'on combine les deux traitements, traitement des fibres à l'éthanol et ajout de pectine (d), on a une compétition entre les interactions fortes fibre non traitée/matrice lignosulfonate-pectine et des interactions faibles fibre traitée/matrice de lignosulfonate-pectine. Cette compétition n'est pas favorable au renforcement du composite.

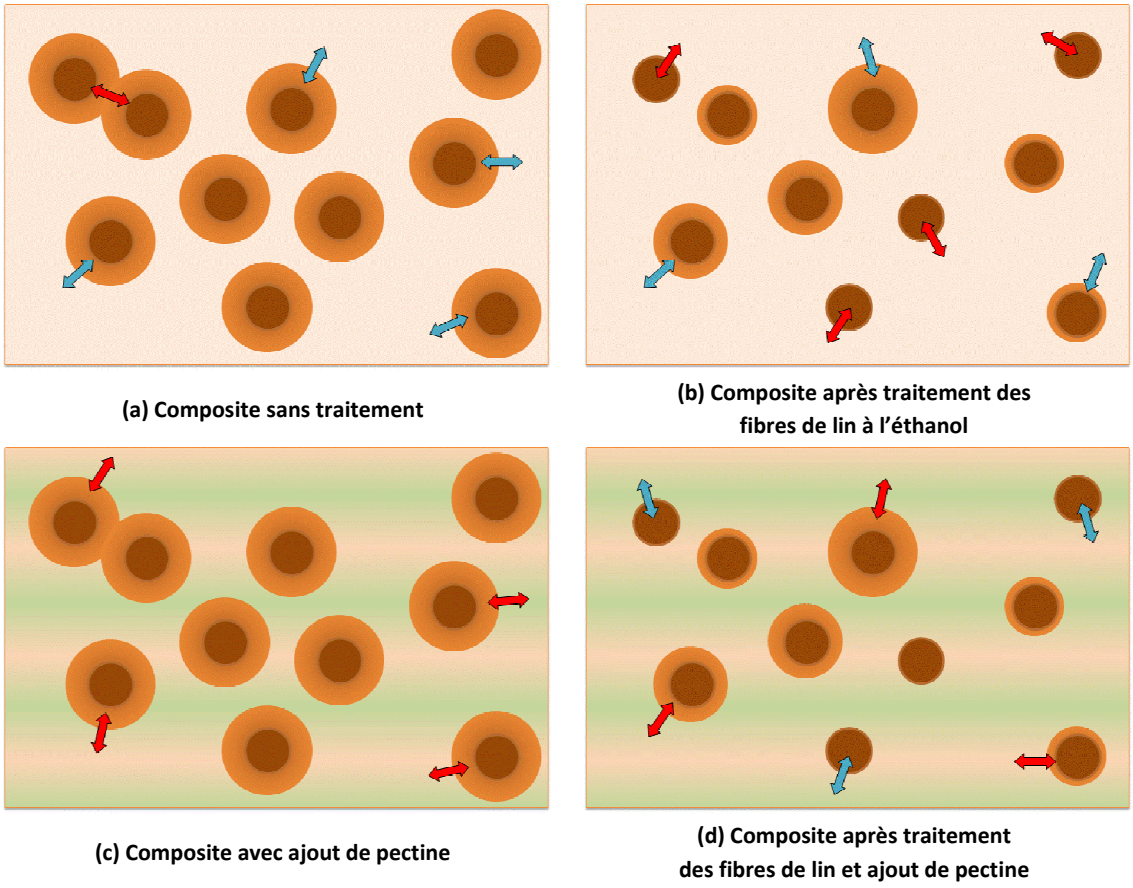


Figure 3 - 6. Représentations schématiques des interactions fortes et faibles entre fibre de lin et matrice de lignosulfonate et lignosulfonate/pectine pour les différentes formulations.

2.4.2. Influence du type de pectine

Trois pectines sont utilisées dans le but d'améliorer l'interaction entre le renfort des fibres naturelles et la matrice de lignosulfonate. Elles varient par leur degré d'estérification, leur sensibilité aux ions calcium ou leur caractère plus ou moins ramifié (chapitre 2, partie 1 « Matériaux »).

Les propriétés des panneaux préparés à partir de fibres de lin, de lignosulfonate de calcium (DP 760-Borregaard) et de pectines sont présentées en **Figure 3 - 7**. On peut noter que l'ajout de pectine permet d'améliorer la résistance à la flexion des composites quel que soit le type de pectine utilisé. Le module en flexion est quant à lui inchangé pour les pectines 3138 et

Genu et diminué de 20 % dans le cas de la pectine 3139. Il semblerait que dans le cas d'une pectine sensible aux ions calcium présents dans la matrice de lignosulfonate, la pectine, qui va gélifier, diminue l'élasticité en flexion du composite.

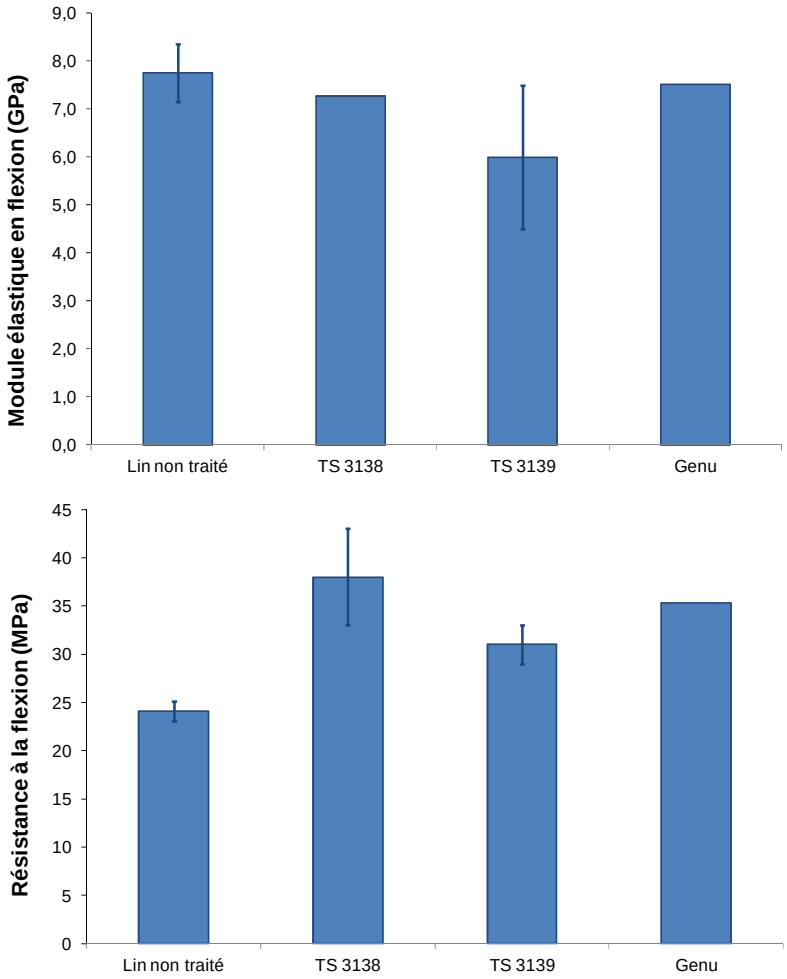


Figure 3 - 7. Propriétés en flexion des panneaux lin-lignosulfonate préparés avec différentes pectines

2.5. Valorisation des panneaux ligno-cellulosiques

2.5.1. Marché actuel

Les panneaux de process, principalement utilisés dans l'ameublement et le bâtiment, n'échappent pas à la tendance actuelle concernant le développement des filières de recyclage. Hormis la valorisation énergétique, qui est la plus importante, de plus en plus de recherche s'effectue dans la valorisation de ces panneaux d'un point de vue matériaux. On constate alors que la valorisation principale consiste en la production de nouveaux panneaux de process, ou en des applications à faible valeur ajoutée de types paillis et couverture de sol.

La valorisation en composite bois-ciment, bois-polymères ou carbone-polymères est une des pistes d'étude. Ainsi une équipe de l'Université de Toronto a utilisé des panneaux de fibres à densité moyenne (MDF) usagés dans la fabrication de ciment. Après défibrage, les fibres recyclées sont incorporées à hauteur de 30% dans du ciment [35]. Un procédé de séparation des fibres par micro-ondes a été étudié au Royaume-Uni pour la production de composite bois-polymères. Les fibres des panneaux MDF sont séparées par l'effet des micro-ondes et d'une agitation mécanique. Les fibres recyclées sont ensuite mélangées avec du polyéthylène haute densité pour former le composite. Ces matériaux sont en plein développement et sont utilisés en extérieur pour les clôtures ou les terrasses. Le principal inconvénient est la plus faible résistance mécaniques des composites par rapport aux composites à fibres non recyclés et une répartition moins homogènes des fibres dans la matrice (programme WRAP : Waste & Resources Action Programme).

Dans cette dynamique de valorisation des déchets, les panneaux ligno-cellulosiques préparés à partir de lin et de lignosulfonate de calcium sont incorporés dans des matrices thermoplastiques. Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont présentées.

2.5.2. Matrice thermoplastique

L'utilisation des fibres naturelles dans les matrices thermoplastiques a été largement étudiée. Dans notre cas, le polypropylène (PP), matrice issue de ressource pétrolière, et le polyacide lactique (PLA), issu de ressource renouvelable sont utilisés.

Les panneaux ligno-cellulosiques fabriqués suivant le procédé décrit dans le chapitre 2, partie 2 « Procédés de mise en forme » sont broyés dans un broyeur mécanique Hellweg. Des échantillons sont préparés à partir de produits non recyclés, c'est-à-dire des fibres de lin brutes, dans les mêmes proportions massiques et dans les mêmes conditions de mélange qu'avec les broyats de panneaux (**Tableau 3 - 3**). La préparation des mélanges lin ou broyat de panneaux dans une matrice thermoplastique s'effectue dans un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600 (12 min de mélange – 100 tr/min – 180°C [PP] ou 165°C [PLA]). Le taux de renfort est de 30% en masse. Dans le cas du polypropylène 2% massique d'agent compatibilisant polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) est utilisé. Les composites polymère/fibre de lin sont des produits largement étudiés et déjà commercialisés, dans notre cas ils nous permettront de comparer les performances des composites polymères – lin issu des panneaux broyés.

Tableau 3 - 3. Concentration massique (en %) des différents mélanges étudiés

	PP – Broyats	PP – Lin	PLA – Broyats	PLA – Lin
PP	68	68		
PP-g-MA	2	2		
PLA			70	70
Broyat de panneau	30		30	
dont lignosulfonate	*9*		*9*	
Lin		30		30

Après préparation à l'état fondu des composites avec du lin et des broyats, les granulés sont mis en forme par injection avec la MiniJet II. Des éprouvettes de traction de type ISO 527 1BA sont formées et testées dans les mêmes conditions. Les propriétés en traction des composites à matrice polypropylène sont représentées en **Figure 3 - 8**. Les résultats pour le polyacide lactique sont identiques à ceux du polypropylène et ne sont pas représentés ici.

Les propriétés des composites à matrice polypropylène, pour les fibres vierges et les broyats de panneaux fibres – lignosulfonate, présentent le même comportement mécanique. Le module de Young est augmenté lors de l'ajout de charge. Cette augmentation est du même ordre pour les deux types de charges : fibres de lin vierges et broyats de panneaux. La contrainte à la rupture est conservée et l'allongement est fortement diminué par l'ajout des charges, lin ou broyats. On peut voir qu'il est alors intéressant, dans une optique de recyclage des panneaux de process, d'utiliser ces matériaux comme charge des matrices thermoplastiques en remplacement de fibres pures.

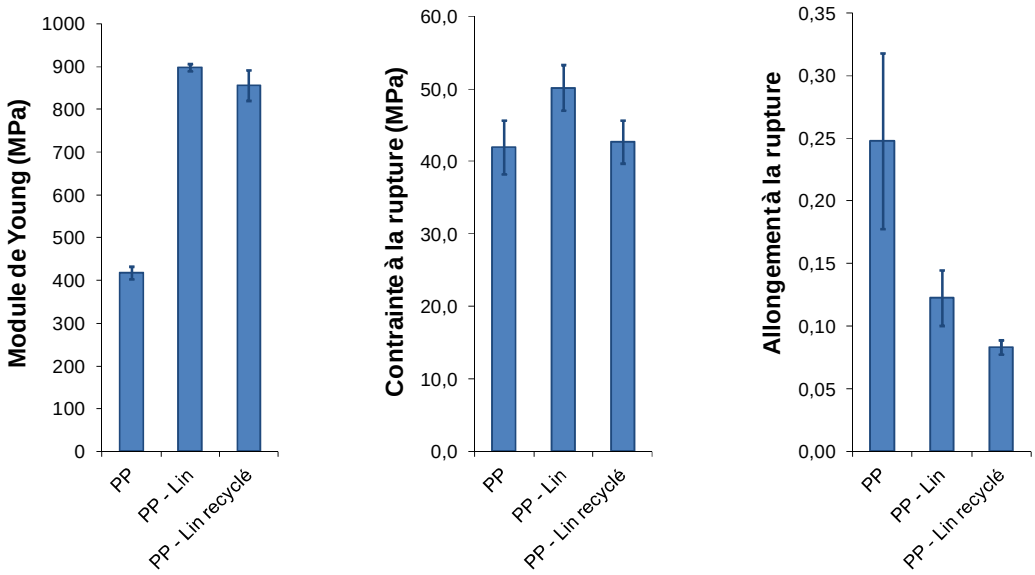


Figure 3 - 8. Propriétés mécaniques des composites PP-Lin et PP-Lin issu du broyat des panneaux

3. Conclusions

Dans les végétaux, les fibres de cellulose sont intimement associées à la lignine, aux hémicelluloses et à de multiples autres composés, l'ensemble formant un composite naturel. Ce phénomène naturel a été reproduit dans la production de panneaux de process. Des fibres brutes de végétaux et des lignines commerciales de type lignosulfonate ont été utilisées dans cet objectif.

Des fibres naturelles provenant de différentes origines botaniques et une matrice de lignosulfonate nous ont permis de produire des panneaux de process contenant 70% de fibres. Les fibres de lin ont présentées les meilleures qualités de renfort par rapport aux diverses origines botaniques étudiées. Cependant, la résistance à la flexion des panneaux lin/lignosulfonate reste inférieure à la norme. La norme pour les panneaux de process requiert une résistance à la flexion de 40 MPa. A partir de ces résultats et des connaissances actuelles de la structure des fibres, notamment de leurs surfaces, nous avons développé des stratégies d'amélioration de l'interface grâce notamment à des traitements chimique du renfort ou par l'ajout d'un composé compatibilisant.

Concernant les traitements chimiques, nous avons montré que deux traitements simples (éthanol et dichlorométhane) permettent d'améliorer les propriétés mécaniques des panneaux de process. En supprimant l'épiderme des végétaux, les fibrilles de cellulose semblent alors plus accessibles pour former des interactions avec la matrice de lignosulfonate et ainsi renforcer les interactions à l'interface.

L'agent compatibilisant permet de faire le lien entre deux composants, ici la cellulose et la lignosulfonate. Pour cela, nous avons mis en évidence l'intérêt d'utiliser les pectines, composant lui aussi issu du monde végétal. L'ajout de pectine permet non seulement de conserver le module élastique du composite mais surtout d'augmenter sa résistance à la rupture lors d'un essai de flexion. L'ajout de pectine est une méthode plus simple et moins coûteuse que les traitements chimiques et permet d'atteindre les mêmes propriétés mécaniques (Figure 3 - 9). De plus, nous avons mis en évidence l'effet du type de pectine. Dans le cas d'une matrice de lignosulfonate de calcium, la présence d'ion calcium tend à gélifier les pectines. Il est donc nécessaire de travailler avec des pectines peu sensibles aux ions calciums qui peuvent ainsi se répartir uniformément dans le composite et interagir avec les différents constituants : lignosulfonate dans la matrice et hémicellulose/cellulose dans les fibres de lin.

Dans le but d'une intégration globale des matériaux, mise en forme – utilisation – fin de vie, il est intéressant de développer des applications aux déchets de panneaux de process. Nous avons ainsi pu évaluer leurs intérêts dans les composites à matrice thermoplastique. L'utilisation de panneaux lin – lignosulfonate broyés à la place de fibre de lin ne modifie pas ou peu les propriétés finales des composites.

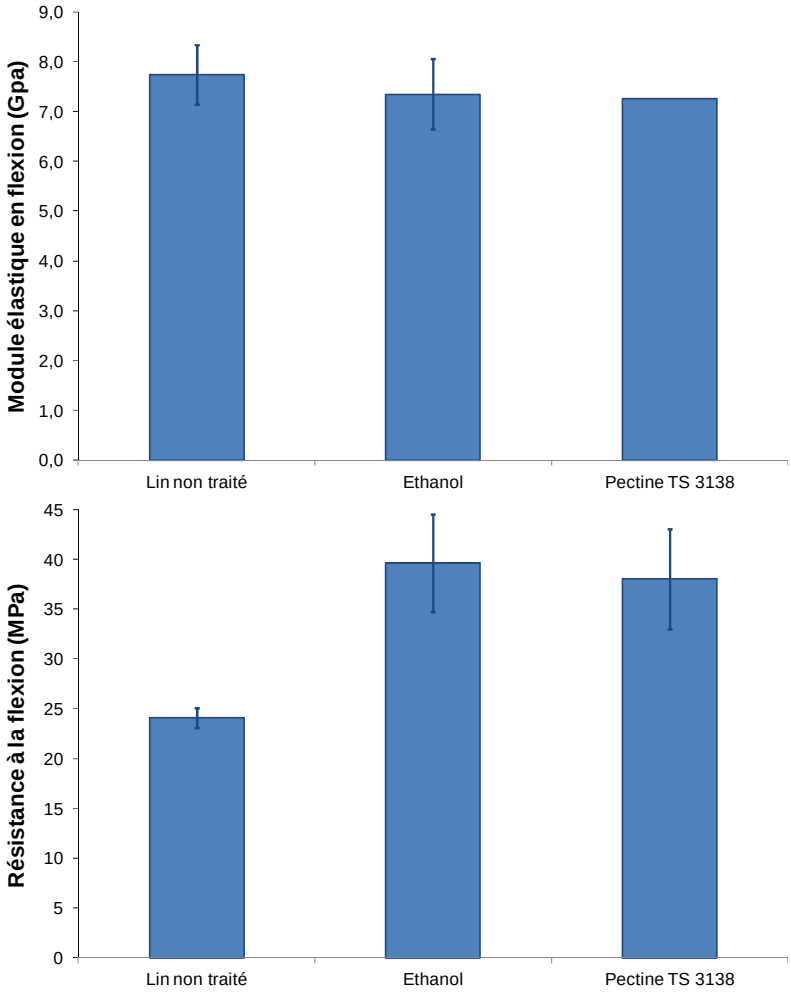


Figure 3 - 9. Module élastique et résistance à la flexion des composites lin/lignosulfonate (i) sans traitement, (ii) traitement à l'éthanol et (iii) ajout de pectine TS 3138.

4. Références

[1] Meirhaeghe, C. & Bewa, H. **(2011)**. Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. FRD-ADEME, www.ademe.fr consulté en avril 2013.

[2] Glasser, W.G.; Northey, R.A. & Schultz, T.P. **(2000)**. Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives. ACS symposium series: Oxford University Press. Chapter 20: Chemistry of pulping: lignin reactions.

[3] Hu, T. Q. **(2002)**. Chemical modification, properties, and usage of lignin. New York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

[4] Lora, J.H. & Glasser, W.G. **(2002)**. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to non renewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 39–48.

[5] Stewart, D. **(2008)**. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, 27, 202–207.

[6] Parka, Y.; Doherty, W.O.S. & Halley, P.J. **(2008)**. Developing lignin-based resin coatings and composites. *Industrial Crops and Products*, 27, 163–167.

[7] Cyr, N. & Ritchie, R.G. **(1989)**. Estimating the adhesive quality of lignins for internal bond strength. ACS Symposium Series, 397(Lignin: Properties and Materials), 372.

[8] Çetin, N.S. & Özmen, N. **(2002)**. Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2, 477–480.

[9] Etün, N.S. & Zmen, N. **(2003)**. Studies on lignin-based adhesives for particleboard panels. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 27, 83–189.

[10] Kazayawoko, J.-S. M.; Riedl, B.; Poliquin, J.; Barry, A.O. & Matuana, L.M. **(1992)**. A lignin–phenol–formaldehyde binder for particleboard. Part 1, Thermal characteristics. *Holzforschung*, 46, 257–262.

[11] Olivares, M.; Guzmán, J.A.; Natho, A. & Saavedra, A. **(1988)**. Kraft lignin utilization in adhesives. *Wood Science and Technology*, 22, 157–165.

[12] Roy, A.K.; Sardar, D. & Sen, S.K. **(1989)**. Jute stick lignin-based adhesives for particle boards. *Biological Wastes*, 27, 63–66.

[13] El Mansouri, N.-E. & Pizzi, A. **(2007)**. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1690–1699.

[14] Glasser, W.G.; Saraf, V.P. & Newman, W.H. **(1982)**. Hydroxy propylated lignin–isocyanate combinations as bonding agents for wood and cellulosic fibres. *Journal of Adhesion*, 14, 233–255.

[15] Mathiasson, A. & Kubát, D.G. **(1994)**. Lignin as binder in particle boards using high frequency heating, Properties and modulus calculations. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52, 9–18.

[16] Tejado, A.; Kortaberria, G.; Peña, C. & Labidi, J. **(2007)**. Lignins for phenol replacement in novolac-type phenolic formulations, part I: Lignophenolic resins synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2313–2319.

[17] Pizzi, A.; Kueny, R.; Lecoanet, F.; Massetau, B.; Carpentier, D.; Krebs, A.; Loiseau, F.; Molina, S. & Ragoubi, M. **(2009)**. High resin content natural matrix-natural fibre biocomposites. *Industrial Crops and Products*, 30, 235–240.

[18] Pizzi, A. **(2006)**. Developments in biobased adhesives for wood bonding: Opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20, 829–846.

[19] Anglès, M.N.; Ferrando, F.; Farriol, X. & Salvadó, J. **(2001)**. Suitability of steam exploded residual softwood for the production of binderless panels. Effect of the pre-treatment severity and lignin addition. *Biomass and Bioenergy*, 21, 211–224.

[20] Van Dam, J.; Van den Oever, M.J.A.; Teunissen, W.; Keijsers, E.K.P. & Peralta, A.G. **(2004)**. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. *Industrial Crops and Products*, 19, 207–216.

[21] Van Dam, J.; Van den Oever, M.J.A.; Teunissen, W.; Keijsers, E.K.P. & Peralta, A.G. **(2006)**. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 2: Coconut husk morphology, composition and properties. *Industrial Crops and Products*, 24, 96–104.

[22] Felby, C.; Hassingboe, J. & Lund, M. **(2002)**. Pilot-scale production of fibreboards made by laccase oxidized wood fibers: Board properties and evidence for cross-linking of lignin. *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 736–741.

[23] Paiva, J.M.F. & Frollini, E. **(2002)**. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 880–888.

[24] Hoareau, W.; Oliveira, F.B.; Grelier, S.; Siegmund, B.; Frollini, E. & Castellan, A. **(2006)**. Fiberboards based on sugarcane bagasse lignin and fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 829–839.

[25] Velásquez, J.A.; Ferrando, F. & Salvadó, J. **(2003)**. Effects of kraft lignin addition in the production of binderless fibreboard from steam exploded Miscanthus sinensis. *Industrial Crops and Products*, 18, 17-23.

[26] Gopalakrisnan, P.; Saiah, R.; Gattin, R. & Saiter, J.M. **(2008)**. Effects of mercerisation of flax fibres on wheat flour/flax fibres biocomposite with respect to thermal and tensile properties. *Composite Interfaces*, 15, 759–770.

[27] Reich, S.; El Sabbagh, A. & Steuernagel, L. **(2008)**. Improvement of fibre-matrix adhesion of natural fibres by chemical treatment. *Macromolecular Symposium*, 262, 170–181.

[28] Dinand, E.; Vignon, M.; Chanzy, H. & Heux, L. **(2002)**. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. *Cellulose*, 9, 7–18.

[29] El Oudiani, A.; Chaabouni, Y.; Msahli, S. & Sakli, F. **(2011)**. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave Americana L. Fibre. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1221–1229.

[30] Zugenmaier, P. **(2001)**. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in Polymer Science*, 26, 1341-1417.

[31] Koshijima, T. & Watanabe, T. **(2003)**. Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues. Springer series in wood science.

[32] Helm, R.F. **(2000)**. Lignin–polysaccharide interactions in woody plants. In W. G. Glasser, R. A. Northey, & T. P. Schultz (Eds.), Lignin: Historical, biological and materials perspectives. ACS symposium series. Washington, DC, USA.

[33] Peng, F.; Ren, J.-L.; Xu, F.; Bian, J.; Peng, P. & Sun, R.-C. **(2010)**. Fractional study of alkali-soluble hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugar cane bagasse. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 1768–1776.

[34] Holser, R.A. & Akin, D.A. **(2008)**. Extraction of lipids from flax processing waste using hot ethanol. *Industrial Crops and Products*, 27, 236–240.

[35] Qi, H.; Cooper, P.A. & Wan, H. **(2004)**. The recycling of MDF fiber into wood-cement composites with carbon dioxide injection. Inorganic-Bonded Composite Materials, vol 9.

Chapitre 4 :
Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression

Chapitre 4 : Compaction/déstructuration de la cellulose sous haute pression

1. Contexte et objectifs spécifiques

1.1. Contexte

La structure morphologique et chimique de la cellulose rend sa transformation et son usage contraignants. Utilisée depuis des siècles dans les industries textiles ou papetières, la cellulose continue de faire l'objet de nombreuses recherches visant à diversifier et simplifier ses applications. L'utilisation, sous forme de fibre, est limitée à des applications papetières, textiles ou de renfort. La cellulose ne peut pas être fondue et les procédés classiques de la plasturgie (extrusion, injection…) ne peuvent donc pas s'appliquer à la mise en forme de la cellulose.

La transformation de la cellulose s'effectue après une étape de dissolution – coagulation ou par modification chimique qui permet sa plastification. La dissolution est une étape difficile car la cellulose n'est pas soluble dans les solvants classiques. Seule la *N*-oxyde de *N*-méthylmorpholine (NMMO) est utilisée à l'échelle industrielle comme solvant de la cellulose. La technique de dérivation est, elle, utilisée comme produit intermédiaire (procédé viscose) ou comme produit final. Cependant, ces techniques permettent de former uniquement des objets dont au moins une dimension est petite : fibres, films, éponges (faible épaisseur de parois des pores) ou membranes. Les recherches actuelles porte principalement sur ces deux procédés (viscose et NMMO) afin d'en améliorer le rendement. De choix de nouveaux solvants comme les liquides ioniques permettent de dissoudre une plus grande quantité de cellulose, mais ils sont encore à un stade de développement. Des prétraitements chimique, physique ou enzymatique permettent aussi d'améliorer l'accessibilité des solvants à la cellulose et donc sa dissolution. Cependant ces différents procédés entrainent le plus souvent une dégradation de la cellulose qui a pour conséquence une diminution des propriétés des matériaux ainsi préparés.

Afin de faire émerger de nouveaux procédés, l'étude de la déstructuration de la cellulose est un domaine de recherche très actif. Lors de l'étude de la déstructuration de la cellulose, il faut prendre en compte la structure de la cellulose, sa biosynthèse dans les cellules végétales ainsi que son interaction avec les autres constituants des végétaux [1]. L'unité de base de l'organisation de la cellulose est la microfibrille (chapitre 1, partie 2 « Matière ligno-cellulosique »). Ces microfibrilles sont actuellement individualisées et extraites par des traitements mécaniques intenses sur des suspensions de cellulose [2]. On peut utiliser les techniques d'homogénéisateur haute pression [3], de broyage [4, 5], de cryofracture [6], d'ultrasons [7] ou bien de traitement enzymatique [8]. Les microfibrilles peuvent ensuite être utilisées comme élément de renfort dans les thermoplastiques. La principale difficulté de

l'industrialisation de ces techniques est le coût d'extraction. Celles-ci s'effectuent à partir de suspension très diluée de cellulose et nécessite la consommation d'une grande quantité d'énergie.

Pour s'affranchir du passage par des solutions diluées de cellulose, l'application de haute pression est une piste possible. Ce type de mise en forme pourrait induire une modification de l'organisation interne des microfibrilles, voir même, pourquoi pas, pourrait rendre possible la fusion de la cellulose. Il est bien connu que sous l'effet de haute pression, les polymères subissent des réarrangements de structure ou des transformations chimiques, c'est le cas notamment des polyoléfines qui sous l'effet d'une pression de 200-400 MPa subissent un changement de leurs structure cristallines [9, 10].

1.2. Objectifs du travail

L'application de haute pression peut avoir différentes actions sur les molécules, des restructurations mentionnées plus haut au phénomène de frittage qui consiste à une diffusion moléculaire aux interfaces de grains fortement mis en contact. Il est à noter qu'un tel phénomène de frittage nécessite une bonne mobilité moléculaire, qui a peu de chance d'être présente pour des longues chaînes dans le cas de la cellulose. Quoiqu'il en soit, nous avons décidé d'utiliser cette technique afin d'explorer les possibilités que l'application de fortes pressions sur la cellulose peut offrir. Les objectifs principaux seront :

- La construction des outils de mise en forme sous haute pression (~2 GPa),
- L'application de cette technique aux fibres de coton, faciles à obtenir et d'une grande pureté en cellulose
- Le choix des techniques de caractérisation applicable, notamment l'évaluation des propriétés mécanique d'échantillons de petite taille,
- La mise en place d'un protocole expérimental et validation des propriétés,
- D'évaluer l'influence de la variété du coton.

2. Dispositifs expérimentaux

Une première étude de faisabilité de compression de la cellulose a été menée à différentes pressions (moyenne à haute). Nous avons ainsi pu mettre en évidence la nécessité de procéder en deux étapes de compression, une première étape de compression à moyenne pression dans un moule permettant un chargement aisé de la matière cellulosique et une densification de l'échantillon. La deuxième étape de compression est ainsi plus facile à réaliser, notamment pour le chargement de la matière dans le moule de compression haute pression.

2.1. Moyenne pression < 1 GPa

Le système de moyenne pression permet la densification de la matière avant l'étape de compression haute pression décrite plus loin. Entre 200 et 300 mg de fibres séchées ou humides sont placés dans un moule cylindrique de diamètre 10 mm muni de deux pistons, le tout usiné dans un acier trempé de type 35 NiCrMo 16. La géométrie du moule est inspirée du frittage de poudre métallique (**Figure 4 - 1**). Le moule rempli de matière est placé sous une presse chauffante hydraulique de type Carver à une température de 120°C, inférieure à la température de dégradation de la cellulose. Après une pression appliquée sur l'échantillon de cellulose de 590 MPa, on obtient une pastille rigide de cellulose que l'on nommera préforme.

Figure 4 - 1. Moule moyenne pression

2.2. Haute pression > 1 GPa

Les hautes pressions sont produites à l'aide d'une presse à enclume de type Bridgman construite par le département Atelier, Etudes et Mesures (MEA) du CEMEF. Cette presse permet d'atteindre des pressions entre 0,5 et 2,5 GPa grâce à un système d'enclume en carbure de tungstène et des températures entre 20-180°C par un système de collier chauffant. La surface de travail des enclumes est de 314 mm² (20 mm de diamètre), la pression est appliquée par une pompe hydraulique et un manomètre permet de suivre la pression. Pour garantir le maintien mécanique des enclumes en carbure de tungstène, elles sont frettées dans une gaine en acier. La **Figure 4 - 2** montre le schéma CAO et une photographie de la presse et sa pompe.

(a) (b)

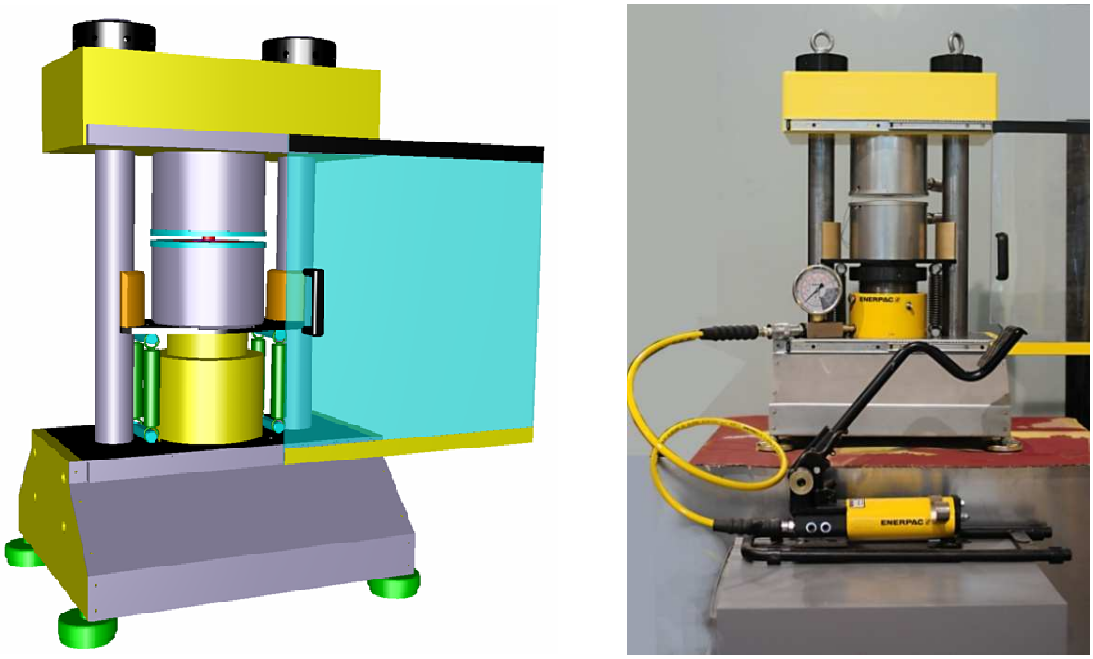


Figure 4 - 2. Dessin CAO (a) et photographie de la presse à enclumes (b)

Les préformes de cellulose sont insérées dans un anneau de cuivre de diamètre interne 10 mm, diamètre externe 15 mm et épaisseur 5 mm. L'anneau est ensuite placé entre les deux enclumes d'une presse de type Bridgman comme indiqué en **Figure 4 - 3**.

(a) (b)

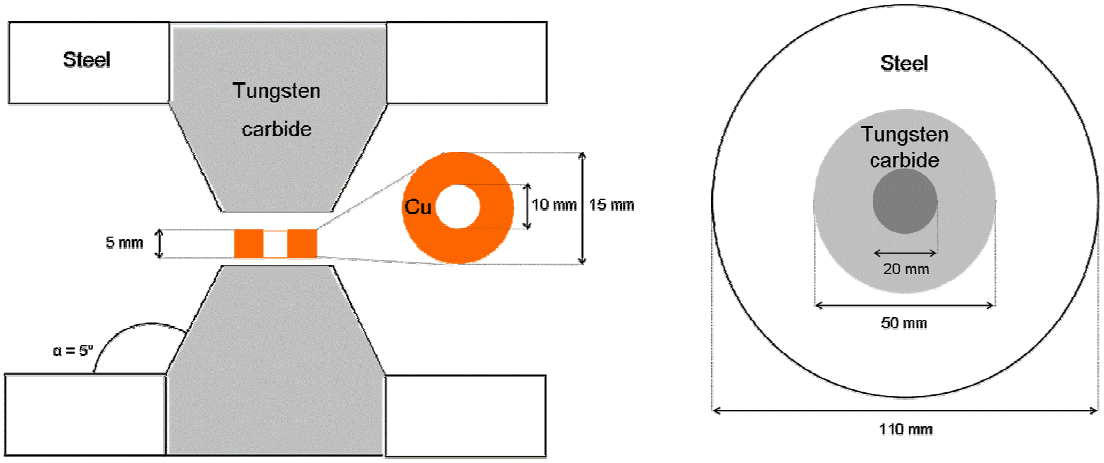


Figure 4 - 3. Schéma des enclumes de face (a) et de dessus (b)

L'anneau de cuivre a deux fonctions : d'une part de confiner la matière cellulosique pour permettre la compression à très haute pression sans perte de matière et d'autre part d'ajouter une pression supplémentaire à la matière par une déformation radiale de l'anneau de cuivre pendant la compression qui va limiter l'expansion de la cellulose pendant la compression. Pour garantir la déformation de l'anneau sous pression et non sa rupture rapide,

il est nécessaire d'effectuer un recuit au cuivre afin de diminuer la densité de dislocations, induites lors de l'usinage. Le recuit est effectué à 600°C pendant une heure. La couche d'oxyde est supprimée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 10 % en volume. L'efficacité du traitement thermique est vérifiée par une mesure de dureté Vickers avant et après traitement (**Figure 4 - 4**).

(a) **(b)**

Après compression sans recuit

Dureté avant compression 107 HV0,1

Après compression avec recuit

Dureté avant compression 45 HV0,1

Figure 4 - 4. Anneau de cuivre après compression sans recuit (a) ; avec recuit (b). Le recuit adoucit le matériau et le rend plus ductile.

Après la compression, l'échantillon de coton prend la forme d'un disque plat d'environ 15 mm de diamètre et d'épaisseur variant de 0,98 mm à 1,30 mm. L'échantillon est inséré dans la rondelle de cuivre qui a elle aussi subit une déformation importante passant d'un diamètre interne de 10 mm à un diamètre pouvant atteindre 15 mm (**Figure 4 - 5**).

(a) (b)

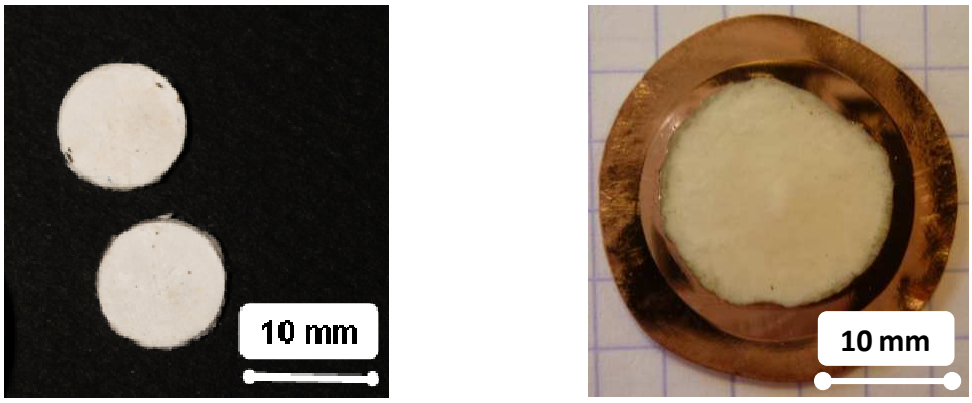


Figure 4 - 5. Echantillon de coton compressé à 590 MPa (a) et 2 GPa, l'échantillon est toujours inséré dans le cuivre déformé (b)

2.2.1. Détermination de la pression appliquée à l'échantillon dans le joint de cuivre

L'échantillon de coton subit une contrainte à deux composantes. La première est une contrainte axiale qui est appliquée via le piston hydraulique sur les deux faces des enclumes, la deuxième une composante radiale que l'anneau de cuivre applique à l'échantillon de coton lors de la déformation. La pression réellement subie par l'échantillon est alors une combinaison de ces deux sollicitations que l'on appellera pression équivalente.

Afin de déterminer cette pression équivalente, nous avons réalisés différents essais de compression : la compression de l'anneau de cuivre « à vide » nous permet de déterminer le coefficient de frottement ; la compression d'un échantillon de coton dans l'anneau de cuivre et la mesure de ces dimensions après l'essai nous permettra de déterminer la pression équivalente appliquée à notre échantillon.

Compression « à vide » de l'anneau de cuivre

Durant la compression entre les deux enclumes, il existe un frottement entre l'anneau de cuivre et l'enclume qui augmente la contrainte de compression. L'anneau de cuivre se déforme de manière plastique et on observe une diminution du diamètre intérieur (**Figure 4 - 6**).

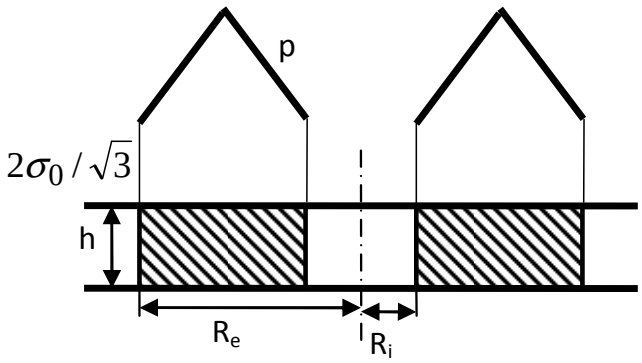


Figure 4 - 6. Schéma de la compression de l'anneau de cuivre sans remplissage de la cavité central

L'analyse précise du frottement anneau/enclume étant complexe, on s'est limité à l'hypothèse suivante : l'anneau de cuivre est assimilé à une barre en déformation plane. L'analyse donne la pression moyenne d'écrasement de l'anneau (**Equation 4 - 1**).

$$\bar{p} = \frac{2\sigma_0}{\sqrt{3}}\left(1 + \frac{\bar{m}}{4}\frac{R_e - R_i}{h}\right)$$ Equation 4 - 1

Avec R_e, R_i et h les dimensions de l'échantillon après compression

$\bar{p}$ la pression appliquée

$\bar{m}$ le coefficient de friction de Tresca, compris entre 0 et 1

σ_0 la contrainte d'écoulement plastique

La contrainte d'écoulement plastique de l'anneau de cuivre après écrasement est déterminée par une mesure de dureté Vickers (loi de Tabor HV ≈ c.σ_0, c ≈ 3 pour les métaux) [11]. On calcule ainsi une contrainte d'écoulement plastique de σ_0 = 447 MPa. Les dimensions de l'échantillon après compression (2 R_e = 20 mm, 2 R_i = 5,5 mm et h = 1,5 mm) ainsi que la pression appliquée (lecture du manomètre $\bar{p} = 0{,}9\ GPa$) permettent de calculer le coefficient de frottement $\bar{m} \cong 0{,}6$ qui est du même ordre de grandeur que le coefficient de friction sec entre le cuivre et le carbure de tungstène ($\bar{m} = 0{,}4$).

Ce premier essai nous a permis de déterminer le coefficient de frottement entre l'anneau de cuivre et les enclumes en carbure de tungstène. Ce coefficient est utilisé dans le calcul de la pression équivalente appliquée à l'échantillon de coton.

Compression de l'anneau de cuivre et de l'échantillon de coton

L'analyse de la compaction du coton est difficile puisque la loi de comportement de ce matériau n'est pas connue. Plusieurs hypothèses doivent être posées (**Figure 4 - 7**) :

- Les enclumes exercent une pression verticale et uniforme sur le coton (p_i)
- L'anneau de cuivre exerce une pression radiale sur le coton (σ_i)
- Le coton produit le glissement du cuivre vers l'extérieur.

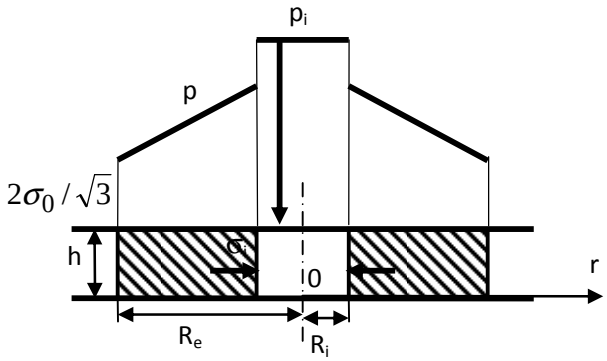


Figure 4 - 7. Schéma de l'essai de compaction : anneau de cuivre + coton

L'équilibre dans l'anneau de cuivre permet de déterminer l'évolution de la contrainte radiale (**Equation 4 - 2**).

$$\frac{d\sigma_r}{dr} = \frac{2\bar{m}\sigma_0}{\sqrt{3}h}$$
$$\Rightarrow \sigma_r = -\frac{2\bar{m}\sigma_0}{\sqrt{3}}\left(\frac{R_e - r}{h}\right)$$
$$\Rightarrow \sigma_i = \frac{2\bar{m}\sigma_0}{\sqrt{3}}\left(\frac{R_e - R_i}{h}\right) \qquad \text{Equation 4 - 2}$$

Avec $\sigma_i = -\sigma_r$ pour $r = R_i$

Le critère de plasticité donne la pression de contact sur le cuivre p et par intégration la pression moyenne de contact (**Equation 4 - 3**).

$$\bar{p} = \frac{2}{R_e^2}\int_0^{R_e} rpdr = \frac{2\sigma_0}{\sqrt{3}}\left[\left(1+\frac{\bar{m}R_e}{h}\right)\left(1-\frac{R_i^2}{R_e^2}\right) - \frac{2\bar{m}(R_e^3 - R_i^3)}{3hR_e^2}\right] + p_i\frac{R_i^2}{R_e^2} \qquad \text{Equation 4 - 3}$$

Pour $R_i \le r \le R_e$

En considérant les données expérimentales regroupées dans le **Tableau 4 - 1**, on calcule la pression perçue par l'échantillon de coton p_i = 2,8 GPa. Le premier terme de la pression moyenne $\bar{p}$ (**Equation 4 - 3**) représente la pression d'écrasement de l'anneau de cuivre, qui est de l'ordre de 0,75 GPa, et contribue pour moitié à la pression moyenne $\bar{p}$. La résistance à l'écrasement du coton dans la cavité centrale, du fait de sa densification est donc très importante. Il faut noter que comme pour le cuivre, il existe un frottement entre le coton et les enclumes.

Tableau 4 - 1. Données expérimentales après compression d'un anneau de cuivre et d'un échantillon de coton

Paramètre	Symbole	Valeur	Equation
Pression moyenne	$\bar{p}$	1,4 GPa	
Epaisseur	h	1,55 mm	
Diamètre externe final	2 R_e	20 mm	
Diamètre interne final	2 R_i	10 mm	
Coefficient de friction de Tresca	$\bar{m}$	0,6	(4-1)
Contrainte radiale	σ_i	1 GPa	(4-3)

3. Compression d'un linter de coton

3.1. Introduction

Nous venons de décrire les outils mis en place pour la compression de la cellulose. Il existe peu de travaux sur l'effet des hautes pressions sur les polysaccharides, la plupart sont conduits à température ambiante en combinant haute pression et cisaillement. Les propriétés thermiques d'une série de polysaccharides (cellulose, chitine, amidon…) soumis à des pressions de 0,5 à 2 GPa ont été étudiées par Zhorin. Après déformation plastique, les polysaccharides présentent un pic endothermique plus important qui d'après les auteurs s'explique par un changement de structure (cellulose I à cellulose II) et une intensification des liaisons intermoléculaires [12]. Les hautes pressions peuvent aussi être utilisées comme prétraitements du bois dans les procédés d'hydrolyse de la biomasse. Après compression et cisaillement à haute pression d'un échantillon de bouleau, les auteurs ont mis en évidence une amorphisation et une dépolymérisation des chaînes de cellulose formant ainsi des sucres de faible masse moléculaire pouvant par la suite être fermentés en alcool [13, 14]. L'application de haute pression a permis la production de dérivé cellulosique de type carboxyméthylcellulose et acétate de cellulose sans solvants et avec un rendement plus important [15]. La préparation de mélange de polysaccharides sans solvant a été possible par l'application des hautes pressions et d'un cisaillement à température ambiante [16]. Un brevet a été déposé en 2011 par Schroeter & Felix [17, 18]. En combinant haute pression, cisaillement obtenu par la rotation d'une des enclumes et le faisceau d'un laser, les auteurs affirment avoir atteint la fusion de la cellulose et avoir réussi à préparer des disques de cellulose transparents.

Dans le contexte d'utilisation de la cellulose pour la fabrication de matériaux et le développement des systèmes de pression, nous avons effectué une étude sur l'effet combiné de la température et de la pression sur la cellulose. Les différentes études trouvées dans la littérature et présentées ci-dessus sont toutes conduites à température ambiante. Nous avons décidé de combiner de haute pression avec un chauffage de la matière. La raison en est simplement que la mobilité moléculaire augmente avec la température et qu'il nous semblait indispensable d'inclure ce paramètre dans le protocole d'essais. Nous avons décrit précédemment les différents systèmes de pression et les protocoles expérimentaux. Nous allons maintenant décrire l'effet de cette compression sur un linter de coton en faisant varier deux paramètres, le taux d'humidité de l'échantillon et la pression appliquée.

3.2. Morphologies des échantillons de coton compressés

Les cotons sont compressés dans deux états, (i) le coton est immergé dans de l'eau distillée pendant une nuit avant compression (état humide) ou (ii) le coton est préalablement séché sous vide à 90°C (état sec). Quelle que soit la pression ou l'état initial d'humidité,

l'échantillon de coton compressé est de couleur blanche (lorsqu'il est éclairé par une lumière blanche) ce qui indique que les chaînes de cellulose ne se sont pas déstructurées assez pour être complètement compactées ou fondues et qu'il reste des vides dont les dimensions sont autour de 300-800 nm.

La variation de la température lors de la compression (entre 110 et 150°C) ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie finale des échantillons. Les échantillons de coton compressés par voie humide ou sèche sont observés par microscopie électronique à balayage. Sans préparation particulière de l'échantillon avant l'observation, la surface des cotons compressés est complètement lisse et il est difficile d'en tirer une quelconque conclusion sur les effets de la pression ou de l'humidité (**Figure 4 - 8**).

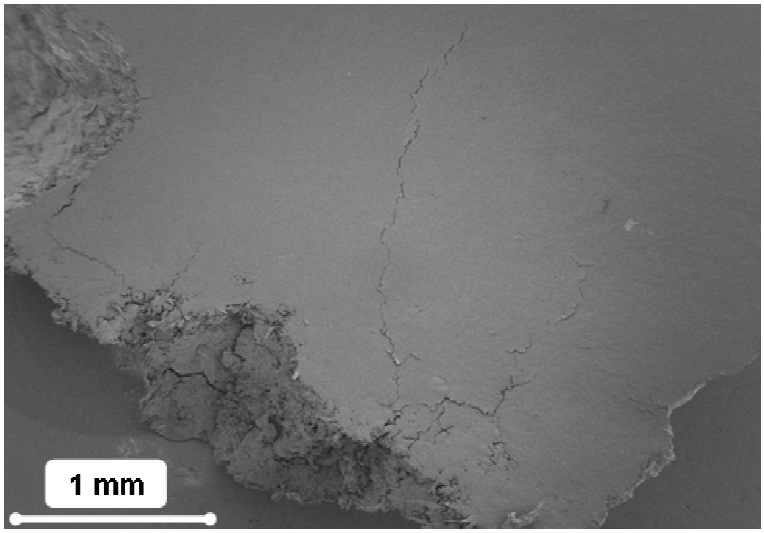


Figure 4 - 8. Surface d'un échantillon de coton compressé (1,9 GPa, 120°C) observé sans pré-traitement.

Pour révéler des détails morphologiques les échantillons de coton compressés subissent un pré-traitement dans une solution de NMMO-eau (80/20 % massique – 90°C – 1 min, lavage à l'eau distillé et séchage). En effet, cette solution a pour effet de faire gonfler des fibres de cellulose sans les dissoudre, ce qui a pour effet de décompacter les fibres compactées, révélant ainsi leurs dimensions et leurs organisations. En particulier, on s'intéresse à la structure de la fibre de coton après compression : est-elle conservée ou détruite ? Si une destruction s'effectue, jusqu'à quel niveau et quelle dimension caractéristiques ?

Les observations des surfaces d'échantillons humides ou secs après compression à haute pression montrent un ensemble de fibrilles désordonnées de dimension allant de 15 nm à 150 nm (**Figure 4 - 9**). L'application des hautes pressions permet de détruire la structure initiale des fibres de cotons, notamment à la surface des disques de coton compressés. L'observation seule de la surface ne permet pas de mettre en évidence une différence entre échantillon humide et échantillon sec. C'est l'observation de la tranche de l'échantillon qui va permettre une différenciation entre les procédés humides et secs.

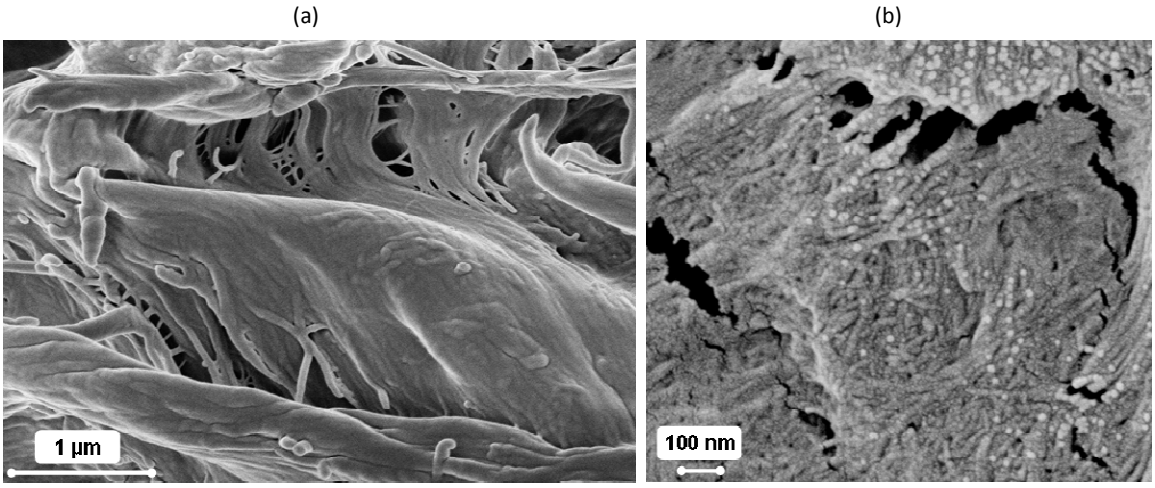


Figure 4 - 9. Observation en microscopie électronique à balayage de la surface des échantillons de coton compressés à l'état humide – 1,6 GPa (a) ou à l'état sec – 1,9 GPa (b).

Procédé humide

Dans le cas du procédé humide, la structure macroscopique de la fibre initiale est conservée dans le cœur de l'échantillon (**Figure 4 - 10 - a**). Les fibres sont aplaties mais ne subissent pas une déstructuration de la fibre cellulosique. L'ensemble des fibres désorganisées sous formes de fibrilles n'est donc localisé qu'en surface des échantillons sur une fine couche, probablement de quelques microns d'épaisseur. L'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon semble préserver la fibre de la déstructuration. Ce phénomène n'était pas privilégié puisque dans la technique d'explosion à la vapeur, c'est l'eau qui permet la déstructuration des fibres cellulosiques. L'eau n'intervient pas non plus comme un plastifiant qui permettrait d'atteindre la fusion de la cellulose. Il est probable pour ce dernier cas que l'eau s'est évaporée avant de pouvoir jouer ce rôle. La compression à haute pression d'un échantillon de coton humide à haute température permet donc uniquement de compacter une fine couche en surface avec l'extraction de microfibrille et de préserver la structure des fibres de coton dans le cœur de l'échantillon. La compression après immersion dans l'eau des fibres de cotons produit un échantillon inhomogène.

Procédé sec

La compression des fibres de coton séché au préalable présente une morphologie différente du procédé humide. L'échantillon est ici complètement déstructuré, en surface et au cœur de l'échantillon. On n'observe plus la structure macroscopique des fibres de coton mais un réseau de fibrilles de l'ordre du nanomètre. Dans le procédé sec, la compression est homogène donnant une surface et un cœur identiques où les fibres subissent une déstructuration de leur organisation macroscopique interne. Les fibrilles, d'une dimension de

quelques nanomètres, sont uniformément réparties dans un plan perpendiculaire à la compression sans aucune orientation préférentielle.

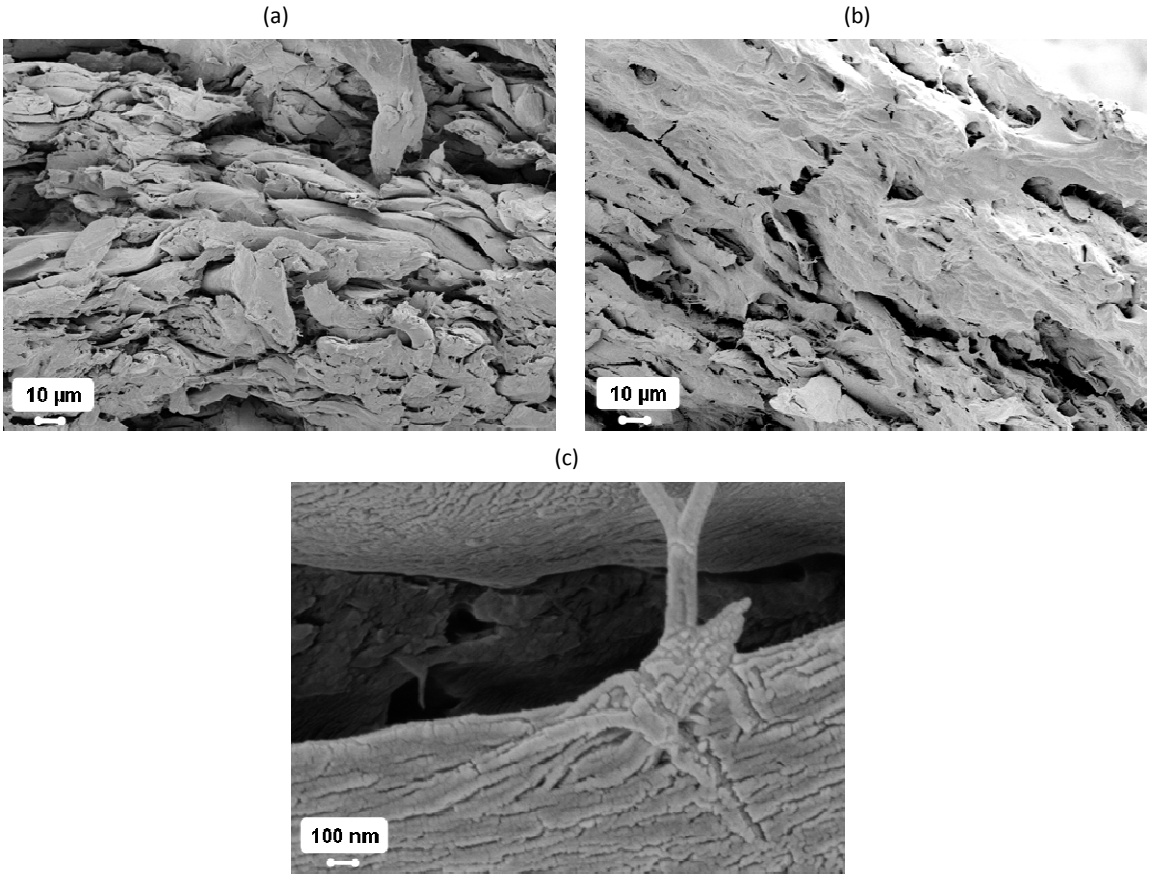


Figure 4 - 10. Observation en microscopie électronique à balayage des cryofractures (cœur) d'échantillons de coton compressés à l'état humide – 2,1 GPa (a) et l'état sec – 1,9 GPa (b, c).

3.3. Propriétés mécaniques des échantillons de coton compressés

La taille des échantillons ne dépassant pas 15 mm de diamètre, il n'est pas possible d'utiliser les essais classiques de traction uniaxiale sur des éprouvettes de type haltère. Nous avons alors utilisé des essais d'une part de nanoindentation et d'autre part d'analyse dynamique en traction (DMA) pour obtenir des informations sur le comportement mécanique des matériaux compressés.

Les résultats des essais de nanoindentation sur des échantillons secs et humides sont présentés en fonction de la pression appliquée en **Figure 4 - 11**. On note qu'il n'y a pas d'évolution du module élastique, mesuré par nanoindentation, lorsque la pression varie sur une plage allant de 0,7 à 2,5 GPa. Le module moyen mesuré par nanoindentation est de 6,8 GPa pour le coton humide et de 10,3 GPa pour le coton sec. On peut noter l'augmentation de près de 50% du module de l'échantillon sec par rapport à celui de l'échantillon humide. Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur que le module transverse des fibrilles de

cellulose. Baley [19, 20] et Cichocki [21] ont respectivement estimé le module des fibres de lin à 8 GPa et des fibres de jute à 5,5 GPa par des mesures micromécaniques. Gindl [22] a lui mesuré par nanoindentation le module transverse de fibre de cellulose régénérée entre 4,9 et 6,7 GPa.

La différence de propriété mécanique entre échantillons secs et échantillons humides peut s'expliquer par la compaction plus importante et plus homogène lorsque l'échantillon est séché. Une autre explication peut provenir de la technique de nanoindentation qui ne mesure que localement les propriétés du matériau sur la surface de l'échantillon. La pénétration de la pointe de l'indenteur peut être supérieure à la couche compactée fine observée par microscopie électronique à balayage sur les échantillons humide. L'eau absorbée par les pores et les zones amorphes des fibres de coton diminue la cohésion entre les fibrilles réduisant ainsi le module de Young du matériau [19].

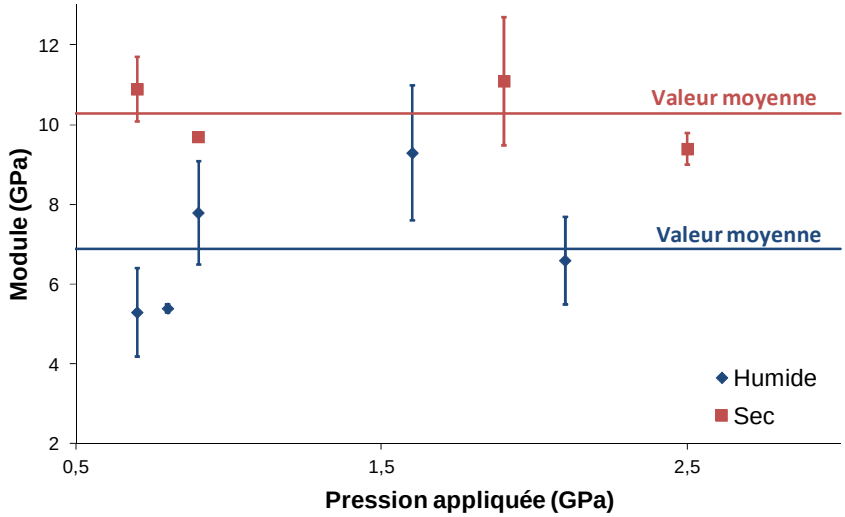


Figure 4 - 11. Modules mesurés par nanoindentation des échantillons de coton humide et sec en fonction de la pression appliquée.

Les modules mesurés par DMA sont inférieurs aux modules obtenues par la technique de nanoindentation et ce quelque soit l'état initial des fibres de coton, humides ou sèches (**Tableau 4 - 2**). Cet écart s'explique par la différence de sollicitation entre les deux techniques. En DMA, on effectue la mesure sur l'échantillon dans sa globalité. Or nous avons vu précédemment que seule une fine couche de l'échantillon est analysée par nanoindentation. La surface des échantillons est bien compactée dans les deux procédés (sec et humide) ce qui permet la déstructuration des fibres de coton et donc des bonnes propriétés mécaniques pour l'échantillon comprimé. Mais lorsque l'on mesure l'ensemble de l'échantillon, comme dans la technique de DMA, la partie centrale de l'échantillon, qui a un degré de compaction inférieur, fait diminuer la valeur de module mesurée par cette technique. La différence entre ces deux techniques peut aller de 30 à 70% d'écart et dépend de plusieurs facteurs [23] :

- La nanoindentation est une mesure par compression tandis que la DMA est une analyse en traction,
- Le volume d'échantillon a analysé est très inférieur dans le cas de la nanoindentation par rapport à la DMA,
- La vitesse de déformation du matériau lors de la mesure est différente dans les deux techniques,
- L'effet de surface (par exemple la rugosité) affecte grandement la mesure par nanoindentation,
- Les propriétés d'anisotropie des fibres naturelles affectent les mesures effectuées qui sont une combinaison entre module longitudinal et module transverse.

Tableau 4 - 2. Modules élastiques des échantillons humides et secs comprimés à différentes pressions (température de 120°C) et mesurés par nanoindentation et DMA.

Pression (GPa)	**HUMIDE**		**SEC**	
	Nanoindentation *(GPa)*	**DMA** *(GPa)*	**Nanoindentation** *(GPa)*	**DMA** *(GPa)*
0.7	5.3 (1.1)		10.9 (0.8)	5.2 (0.1)
0.8	5.4 (0.1)	3.8 (0.1)		
0.9	7.5 (0.4)	2.8 (0.1)	9.7 (0.1)	5.4 (0.1)
1.6	9.0 (0.5)	3.3 (0.1)		
1.9			11.1 (1.6)	4.3 (0.1)
2.1	6.6 (1.1)			
2.5			9.4 (0.4)	

moyenne (écart type)

Les résultats montrent que les propriétés mécaniques des cotons compressés ne dépendent pas de la pression appliquée, du moins au-dessus de 0,7 GPa, la plus faible pression testée dans cette étude. La compression conduit à la formation de liaisons inter-fibres ou inter-microfibrilles, probablement via un réseau de liaisons hydrogène. Lorsque les microfibrilles sont bien dispersées et compactées, comme c'est le cas dans le procédé sec, le module élastique moyen de ces échantillons de coton compressé avoisine celui des fibrilles seules. On peut supposer que le module transverse des fibrilles de coton mesuré par nanoindentation est de 10 GPa. Le module longitudinal est lui beaucoup plus important, généralement donné dans la littérature autour de 130 GPa [19].

3.4. Conclusion

La compression d'un linter de coton a été étudiée à l'aide d'une presse construite au laboratoire dans des conditions d'humidités différentes (sec et humide) pour une pression allant jusqu'à 2,5 GPa.

L'observation des morphologies n'est possible qu'après un traitement permettant de décompacter les fibrilles. La compression des échantillons de coton humide induit une morphologie de type cœur –peau avec une surface fine et déstructurée et un cœur où les fibres de coton sont toujours visibles, bien que déformées. Cette déstructuration des fibres de coton est obtenue de manière homogène lorsque les fibres sont séchées avant compression. On ne distingue alors plus la structure initiale des fibres mais un tissé de fibrilles de dimension allant de 15 à 150 nm. Ces fibrilles sont probablement reliées entres elles par un réseau de liaison hydrogène. La structure cristalline de la cellulose n'est pas modifiée par la mise en forme sous haute pression (). On peut noter un affinement du pic [002] à 2θ = 22,6° qui indique une augmentation de la taille des cristallites. Le procédé de mise en forme haute pression induit un changement minime dans la structure cristalline de la cellulose, celle-ci présentant des cristallites de taille plus importante.

Les propriétés mécaniques des échantillons évaluées par nanoindentation et DMA sont en accord avec les observations morphologiques et les données de la littérature. Le procédé sec permet d'obtenir les matériaux les plus rigides. La pression appliquée ne semble pas avoir d'effet sur le niveau de déstructuration et de compaction pour une pression minimum testée de 0,7 GPa. Les cotons les plus déstructurés et les plus homogènes présentent les propriétés mécaniques les plus élevées (E = 10 GPa).

Ce travail montre qu'il existe une nouvelle voie permettant d'obtenir des fibrilles de cellulose à l'état sec, et non plus seulement à partir de suspension diluée de cellulose. Dans la seconde partie, nous avons appliqué ce procédé de compaction et les techniques de caractérisation mis en place dans cette première étude réalisée sur un linter de coton pour évaluer l'influence de la variété de coton sur la compaction et la déstructuration.

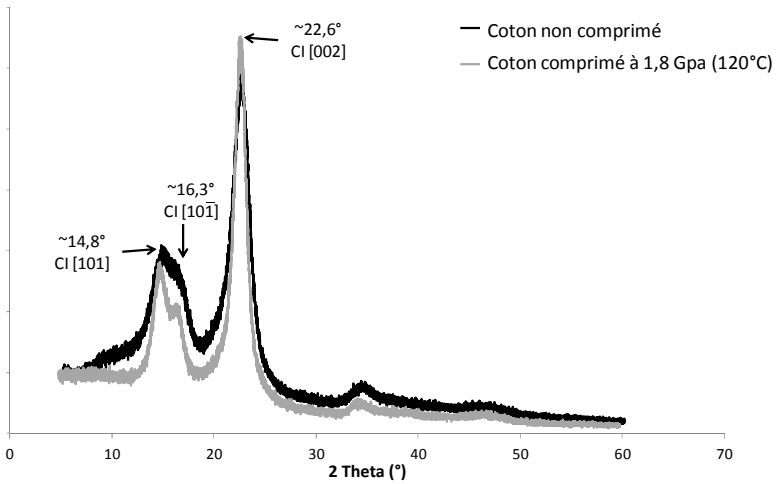


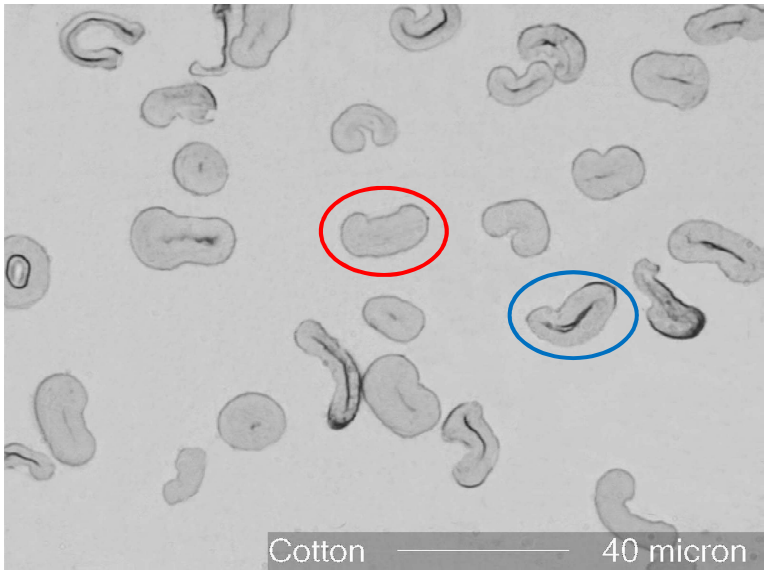
Figure 4 - 12. Diffractogramme RX d'un échantillon de coton non comprimé et comprimé à 1,8 GPa.

4. Influence de la variété de coton sur le degré de déstructuration

4.1. Introduction

Le développement des fibres de coton s'effectue en quatre étapes: l'initiation, l'élongation, la croissance de la paroi secondaire et la maturation. Les trois premières étapes s'effectuent quand la fibre de coton grandit alors que la maturation a lieu après l'ouverture de la coque. La fibre de coton est constituée d'une seule cellule végétale qui a été décrite au chapitre 1, partie 2 « Matière ligno-cellulosique ». Les fibres de coton sont constituées d'une paroi primaire, d'une paroi secondaire, du lumen et d'une fine couche à l'extérieure appelée la cuticule regroupant des cires, des protéines, des pectines et des pigments.

La composition des fibres de coton varient par exemple avec l'environnement de culture, les conditions météorologiques lors de la croissance, le type de graine et ces facteurs modifient la composition chimique des cotons (le ratio entre les différents composants cellulose, pectine, cires, protéines…). Les épaisseurs des parois primaire et secondaire varient elles aussi avec la variété de l'espèce mais aussi avec les conditions environnementales de croissance de la plante [24, 25]. La cristallinité peut aussi varier avec ces conditions et ceci engendre des différences dans la résistance des fibres de coton [26, 27] ou dans leurs longueurs [28]. L'épaisseur de la paroi secondaire dépend de la maturité de la fibre. Des fibres très matures auront des parois secondaires épaisses et le lumen tendra à disparaitre alors que des fibres immatures auront des parois secondaires fines et un lumen très gros (**Figure 4 - 13**).



Source : www.microlabgallery.com (consulté en 2013)

Figure 4 - 13. Coupe transversale de fibre de coton mature (cercle rouge) et immature (cercle bleu)

Les différentes propriétés des fibres sont essentielles pour leurs utilisations mais aussi pour contrôler les propriétés lors de la fabrication de fibres, vêtements et autres produits à

base de coton. Comme indiqué ci-dessus, les propriétés des fibres de coton sont fonction de la variété, des conditions de croissance (sol, traitement phytosanitaire, temps) et de la période de récolte après l'anthèse (période pendant laquelle la fleur est complètement ouverte). L'industrie du coton a développées plusieurs techniques pour caractériser les propriétés des fibres de coton, comme la longueur, la résistance, la finesse, la maturité ou le micronaire. Chaque année des millions d'échantillon de coton doivent être analysé pour des analyses qualités ou leurs cotations. Les outils HVI (High-Volume Instrument) et FMT (Fibre Maturity Tester) ont été développés dans cette optique.

Ces différents paramètres des fibres de coton et leurs moyens d'analyse sont courants dans l'industrie du coton mais très peu répandus dans le domaine des matériaux polymères. Les travaux de Graupner en 2008 rassemblent ces deux univers en étudiant l'influence de la maturité et de la finesse de fibre de coton sur les propriétés mécaniques de composites coton/époxy (50/50) [29]. Les auteurs ont notamment mis en évidence que les fibres dont la finesse est la plus grande permettent d'augmenter de près de 50% la ténacité des composites coton/époxy et d'augmenter de 15% le module élastique du composite par rapport à un composite préparé avec des fibres de finesse plus faible. Le domaine des matériaux polymères s'intéresse à la cellulose pour ses qualités de renfort. Les microfibrilles de cellulose ont des propriétés mécaniques remarquables notamment un module élastique dans le sens transverse de l'ordre de 130 GPa [30]. On retrouve dans la littérature de nombreux travaux portant sur l'extraction des microfibrilles de cellulose des parois végétales [31].

Nous avons montré dans la partie précédente qu'il est possible de comprimer la cellulose et que cette compaction s'accompagne d'une déstructuration des fibres pour obtenir des microfibrilles de 15 à 150 nm. Cette première étude a été conduite sur un linter de coton commercial, non caractérisé. Or les propriétés des fibres de coton peuvent varier en fonction de la variété, des conditions de culture et de récolte. Il semble donc intéressant d'évaluer l'influence des propriétés de ces cotons sur leurs capacités à se compacter et à se déstructurer sous l'effet de haute pression. Nous allons décrire dans cette partie l'étude d'un panel de quatorze cotons soumis à une pression de 2 GPa. De même que précédemment, les techniques de caractérisation par nanoindentation et DMA seront employées tandis que les morphologies seront observées par microscopie électronique à balayage. La relation entre les propriétés des cotons (résistance, maturité, finesse et micronaire) et la déstructuration sous pression sera étudiée.

4.2. Influence des propriétés des cotons sur leurs déstructurations et propriétés mécaniques des échantillons comprimés

Quatorze fibres de coton ont été sélectionnées suivant quatre critères : leurs résistances, leurs maturités, leurs finesses et leurs couleurs. Le choix des fibres est expliqué dans le chapitre 2, partie 1 « Matériaux ».

4.2.1. Résistance

La résistance des fibres de coton correspond à la force en gramme nécessaire pour casser un faisceau de fibres, dont l'unité est le gf/tex (gf : gramme force = 9,8 mN). Un tex correspond au poids en gramme de 1 000 mètres de fibre. Cette résistance dépend de la variété du coton. La fibre n°3 a une résistance de 22,4 gf/tex et est donc considérée comme fragile tandis que la fibre n°4 avec une résistance de 42,5 gf/tex est considérée comme très résistante. La résistance dépend de la finesse (des fibres fines sont généralement plus résistantes) et de la maturité (des fibres mûres sont généralement plus résistantes), la cristallinité des fibres de coton étant aussi un paramètre influant [26, 27]. On observe généralement une augmentation de la résistance des fibres avec l'humidité.

A partir des quatorze fibres, trois fibres (n°4, 12 et 13) ont une finesse similaire (moyenne 155 ± 3 mtex) et une maturité équivalente (moyenne 0,93 ± 0,03). Leurs résistances respectives sont de 42,5 gf/tex (très résistante) pour la fibre n°4, 33,7 gf/tex (très résistante) pour la fibre n°12 et 30,0 gf/tex (résistante) pour la fibre n°13. La **Figure 4 - 14** présente les modules élastiques obtenus par DMA des échantillons de coton comprimés en fonction de la résistance des fibres initiales.

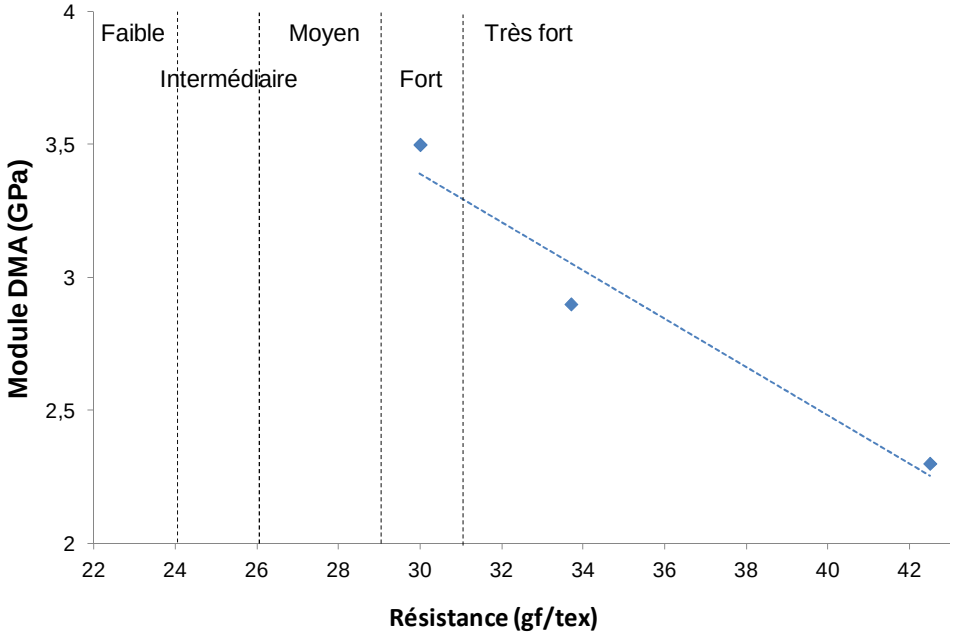


Figure 4 - 14. Modules élastiques mesurés par DMA des échantillons de coton compressés en fonction de leurs résistances initiales pour les fibres n° 4, 12 et 13.

On observe une nette diminution du module des échantillons comprimés lorsque la résistance augmente, ce qui dans un premier temps peut sembler contre-intuitif. Nous n'avons pas pu étudier des fibres présentant une plus faible résistance et ayant des paramètres de finesse et de maturité équivalents. Lorsque les fibres de coton ne sont pas bien compactées, les propriétés mécaniques mesurées sont plus faibles, ceci est encore plus marqué lorsque la

technique de mesure utilisée est la DMA qui permet alors de mesurer l'échantillon dans sa globalité. Les résultats de la **Figure 4 - 14** peuvent vraisemblablement être expliqués par le fait qu'il est plus difficile de déstructurer des fibres très résistantes. Les fibres ayant une plus faible résistance sont mieux déstructurées et compactées, et leurs propriétés mécaniques sont ainsi plus importantes.

4.2.2. Maturité

L'indice de maturité est un paramètre important pour l'industrie du textile. Des fibres matures, c'est-à-dire ayant des parois cellulaires bien développées, absorbent mieux les colorants, ne forment pas ou peu d'amas et permettent de réduire la quantité de déchets. L'indice de maturité est un indicateur du développement de la fibre. Pour des fibres matures, l'épaisseur de la paroi secondaire peut être très épaisse et la cavité centrale, le lumen, peut disparaître.

L'influence de la maturité des fibres sur les propriétés mécaniques des cotons compressés est étudiée sur deux groupes de fibres : les fibres n° 3 et 7 et les fibres n° 9, 11, 13 et 14. Pour ces deux groupes, les propriétés des fibres sont équivalentes excepté leur indice de maturité. La **Figure 4 - 15** représente le module mesuré en nanoindentation et en DMA sur les cotons compressés en fonction de leur maturité respective.

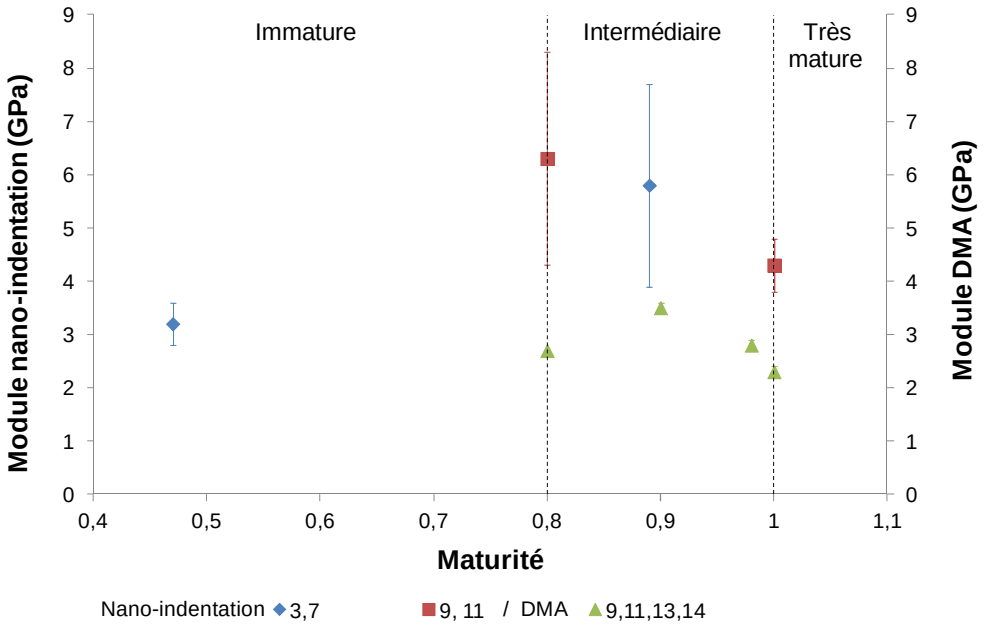


Figure 4 - 15. Module élastique mesuré par nanoindentation ou DMA en fonction de la maturité des fibres initiales pour les groupes de fibres sélectionnées.

On note un maximum du module élastique pour des maturités intermédiaires, des fibres immatures et très matures ayant des propriétés mécaniques inférieures. Cependant il est difficile de conclure quant à l'influence de la maturité sur les propriétés après compression étant donnée les faibles variations de module observée par rapport à l'erreur de mesure expérimentale.

4.2.3. Finesse

La finesse de la fibre est l'un des paramètres importants de l'industrie textile avec une incidence sur les performances de transformation comme la filature. La finesse représente la taille de la section d'une fibre. Les fibres de coton étant inhomogène dans leurs longueurs, la finesse est exprimée comme la valeur moyenne de la masse par unité de longueur (exprimé en tex). La **Figure 4 - 16** représente le module obtenu par nanoindentation sur des échantillons de coton compressés en fonction de la finesse des fibres initiales.

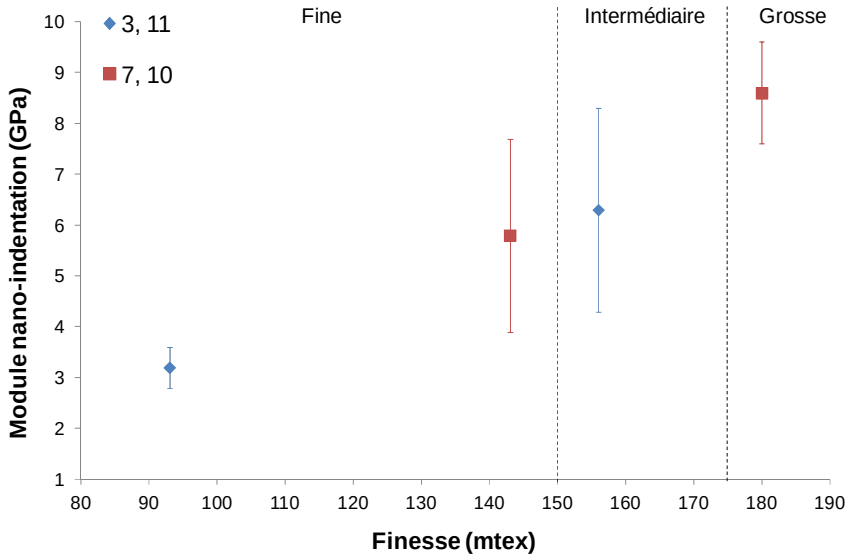


Figure 4 - 16. Module élastique des échantillons de coton compressés mesurés par nanoindentation en fonction de la finesse pour les fibres sélectionnées.

On observe une relation assez nette entre module et finesse. Lorsque la finesse de la fibre augmente (c'est-à-dire que le diamètre de la fibre augmente), le module élastique de l'échantillon comprimé passe de 2 GPa à plus de 9 GPa. Mukherjee & Satyanarayana [32] ont étudié les propriétés mécaniques de fibres d'ananas en fonction de la finesse. La résistance maximum en traction de ces fibres diminue fortement lorsque la finesse des fibres augmente. L'augmentation de la finesse est aussi associée à une augmentation de la quantité de défauts présents dans la fibre et principalement à la présence de trou. Par conséquent, une quantité plus importante de défauts entraine une diminution de la résistance des fibres lors d'un essai de traction. En s'appuyant sur ces conclusions, on peut supposer que l'augmentation des

propriétés mécaniques des fibres avec leur finesse peut s'expliquer par la diminution de leur résistance. Pour une même pression de mise en forme de 2 GPa, une plus grande finesse (un plus grand diamètre des fibres) permet une meilleure déstructuration et une meilleure compaction des fibres. Cette compaction plus importante entraîne des propriétés mécaniques plus élevées.

L'observation en microscopie électronique à balayage permet de valider le lien entre résistance et finesse des fibres et leurs capacités à se déstructurer et se compacter. La **Figure 4 - 17** met en évidence la différence de déstructuration entre des fibres de faible finesse et des fibres de plus grande finesse. Des fibres ayant une finesse inférieure à 150 mtex subissent une déstructuration partielle : on observe la présence des fibres initiales dans le plan de coupe. L'utilisation de fibres ayant une finesse plus grande (> 175 mtex) montre une déstructuration homogène des fibres en surface et aussi dans le cœur de l'échantillon. Pour les fibres de plus grande finesse, on observe la présence de microfibrilles individualisées et compactées (dimension de l'ordre de 100 nm). Nous avons déjà noté dans la partie précédente que plus la déstructuration est importante et meilleure sont les propriétés mécaniques de ces échantillons.

La finesse, mais plus encore la résistance des fibres de coton semblent être des paramètres clés permettant de contrôler le degré de compaction de ce type d'échantillon. Plus faible est la résistance des fibres (ou plus la finesse des fibres est grande) et plus les fibres de coton subiront, sous l'effet de la pression, une déstructuration de la fibre initiale en microfibrilles. Cette déstructuration permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques pour ces échantillons.

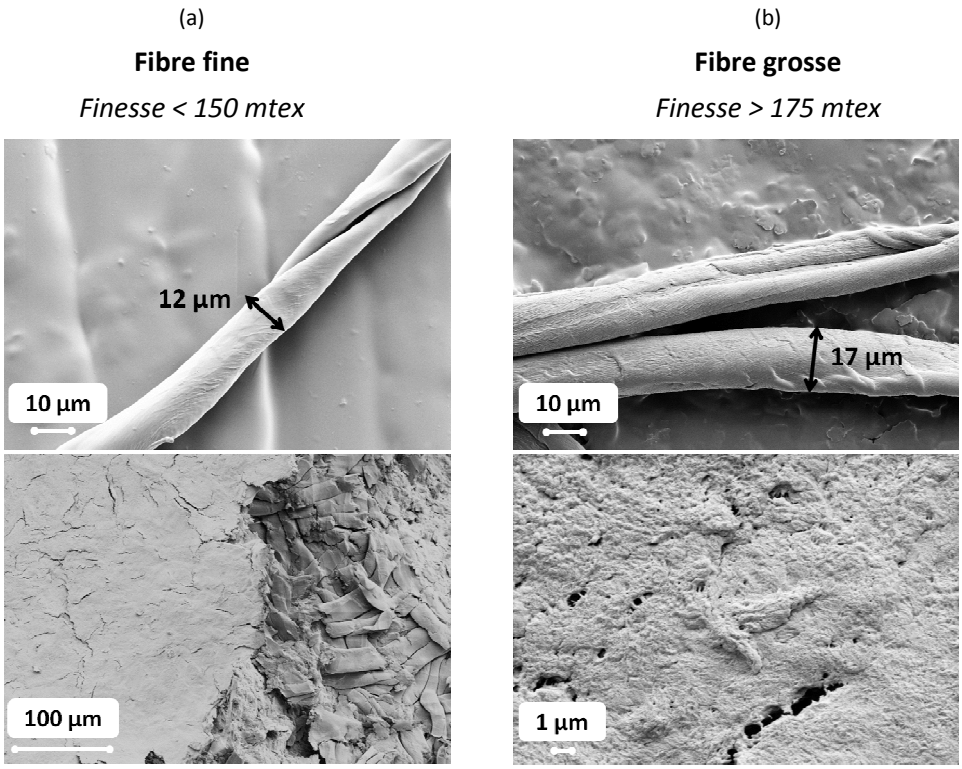
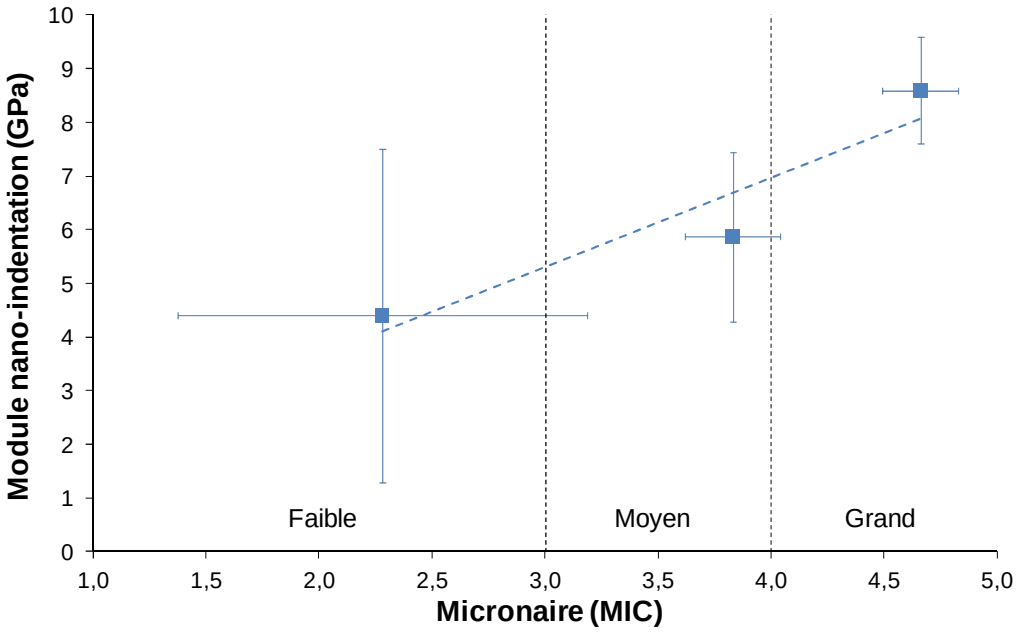


Figure 4 - 17. Observation par microscopie électronique de (a) fibres de petite finesse (plus petits diamètres)(< 150 mtex) et (b) de fibres de grande finesse (plus grands diamètres)(> 175 mtex) ainsi que les échantillons après compression à 2 GPa.

4.2.4. Micronaire

Le micronaire est un paramètre sans sens physique qui ne décrit pas une caractéristique identifiée de la fibre. Le micronaire est une combinaison entre la finesse et la maturité de la fibre. L'industrie du textile l'utilise principalement comme paramètre technologique pour la filature. Des fibres ayant un faible micronaire (< 3,5) cassent plus facilement et sont généralement plus souples, ce qui entraîne un cardage (opération qui a pour but d'aligner les fibres pour former un ruban) plus lent, la formation de neps (amas de fibres enchevêtrées) et une plus grande quantité de déchets. Des fibres ayant un micronaire élevé (> 4,5) sont composées de fibres épaisses défavorables pour les procédés de filature. On estime généralement que la fourchette idéale pour le micronaire se situe entre 3,8 et 4,2. Le micronaire étant un paramètre important de l'industrie du coton, nous avons étudié son influence sur les propriétés mécaniques des échantillons après compression. Nous avons réparties les quatorze fibres sélectionnées en trois catégories (faible, moyen et haut micronaire) et pour chaque catégorie nous avons calculé la moyenne des modules élastiques mesurés par nanoindentation. Les résultats sont représentés à la **Figure 4 - 18**.

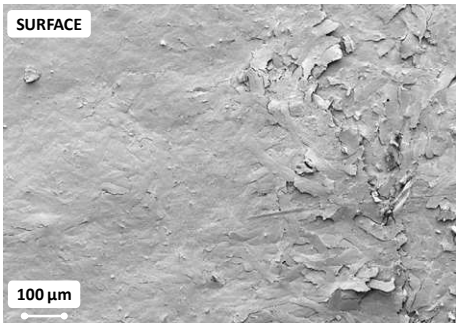
(a)

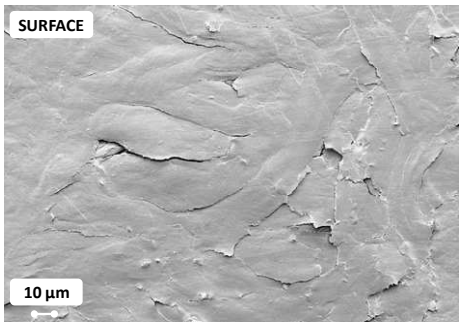


(b)

Faible micronaire

MIC < 3,5





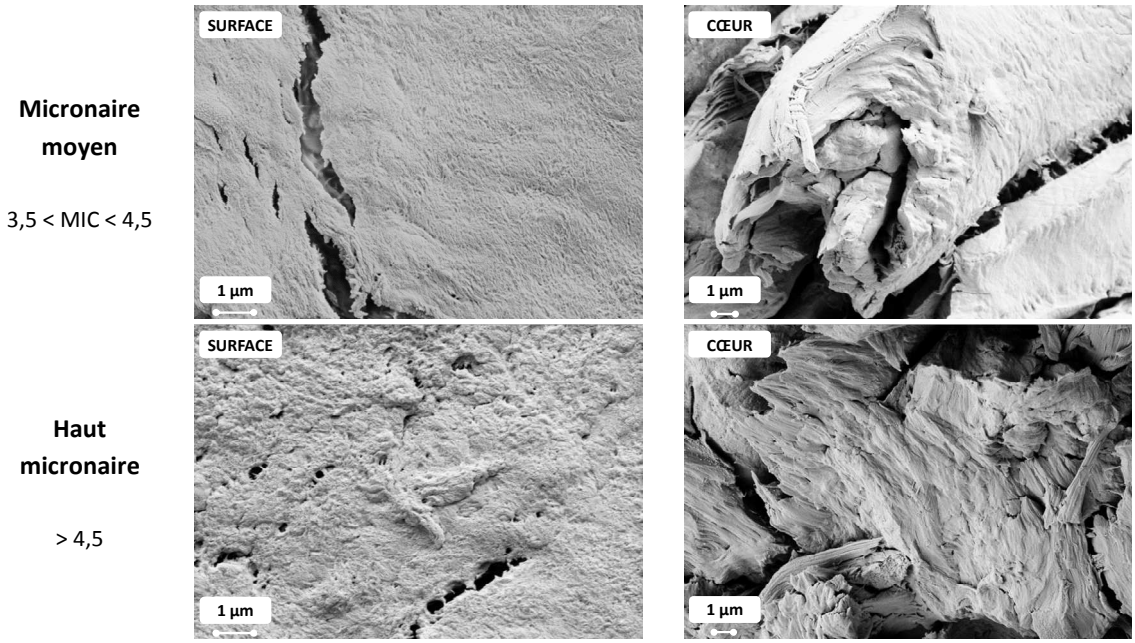


Figure 4 - 18. Influence du micronaire sur les propriétés mécaniques (a) et observations des structures associées en microscopie électronique à balayage de la surface et du cœur de l'échantillon (b).

Le module des échantillons de coton après compression augmente avec l'indice micronaire dans la fourchette 4 GPa à 9 GPa. On note à nouveau une corrélation entre la déstructuration de la fibre après compression, observée par microscopie, et les propriétés mécaniques, mesurées par nanoindentation. Le micronaire étant la combinaison de la finesse (paramètre influent de notre étude) et la maturité (paramètre non influent dans le procédé de compaction), on observe naturellement une évolution pour le micronaire dans le même sens que l'influence observée pour la finesse. Les fibres ayant un micronaire élevé (> 4,5) subissent une déstructuration totale (en surface et au cœur de l'échantillon), alors que les fibres à micronaire moyen subissent une déstructuration partielle uniquement en surface. Les fibres à faible micronaire conservent la structure initiale des fibres dans la totalité de l'échantillon, en surface et dans le cœur.

4.3. Conclusions

Nous avons étudié ici les paramètres utilisés couramment par l'industrie du coton et principalement l'industrie textile. L'influence de la résistance des fibres, de leur maturité et de leur finesse a pu être étudiée en sélectionnant un panel de coton permettant de faire varier chaque paramètre dans une plage assez large. Chaque coton a subi une étape de compression sous une presse à enclume à 2 GPa et les propriétés mécaniques et morphologiques ont été évaluées.

Le paramètre influant la déstructuration et contrôlant les propriétés mécaniques finales des échantillons comprimés est la résistance des fibres de coton. Plus la résistance des fibres est faible et plus les propriétés mécaniques des échantillons comprimés sont élevées. Le

mécanisme qui régit les propriétés mécaniques des échantillons comprimés est le degré de déstructuration des fibres sous l'effet de la pression. Lorsque les fibres initiales de coton sont soumises à une pression, elles se déstructurent en microfibrilles de dimension de l'ordre du nanomètre puis se recombinent pour donner un matériau plus compact et robuste.

Cette étude permet aussi de mettre en avant une application possible des fibres de qualité inférieure (faible résistance, grande finesse, micronaire élevé). Ces fibres de faible qualité sont actuellement principalement utilisées dans la fabrication de serpillière et de coton chirurgicaux.

5. Conclusion

Le développement des techniques de dissolution-coagulation et dérivation a permis l'utilisation de la cellulose pour préparer des matériaux thermoplastiques. Cependant, l'utilisation de solvant ne permet pas, pour le moment, la production d'objet tridimensionnelle en cellulose. En s'inspirant de la technologie de frittage de poudre, nous avons développés des outils permettant la compression de la cellulose à des pressions pouvant atteindre 2,5 GPa. Le protocole de mise en forme et de caractérisation de ce type de matériaux a été mis en place sur un cas simple de fibres courtes de coton. L'utilisation de coton permet de travailler avec un produit constitué à 99% de cellulose.

Nous avons montré qu'il est possible, sous l'effet de la pression, de déstructurer les fibres de coton et de produire un disque blanc compact et rigide de fibres de coton. L'utilisation de techniques permettant de mesurer de petits échantillons comme la nanoindentation ou la DMA a permis de quantifier les propriétés mécaniques des échantillons de coton comprimé. Le protocole de mise en forme a permis de montrer qu'une étape de séchage avant compression est nécessaire pour obtenir une déstructuration homogène dans l'échantillon. Cette déstructuration permet d'extraire les microfibrilles de cellulose qui se réassemblent par un réseau de liaisons hydrogène durant la compression.

En utilisant une grande diversité de coton nous avons pu mettre en évidence que le paramètre influant la résistance mécanique des échantillons compressés est la finesse des fibres. Plus leur finesse est grande (plus leur diamètre est élevé), moins elles sont résistantes et plus elles se déstructureront sous pression. Cette déstructuration permet un réassemblage de microfibrilles qui permet d'obtenir des matériaux ayant de bonnes propriétés mécaniques.

Ces résultats ouvrent le champ à de nouvelles études sur la fabrication d'objet cellulosique sans étape de dissolution-coagulation ou de dérivation. Il n'est pour le moment pas possible de déstructurer la fibre à l'échelle moléculaire et produire ainsi des objets transparents en cellulose. On peut cependant envisager des perspectives à cette première étude sur la compression de la cellulose, notamment par l'utilisation d'autres fibres cellulosiques (lin, pâte de bois, cellulose bactérienne) ou des prétraitements (chimique, enzymatique) permettant d'aider la déstructuration sous pression et la formation d'objets cellulosiques transparents. Une extension vers la compression de ligno-cellulose serait aussi d'un grand intérêt.

6. Références

[1] Baskin, T.I. **(2005)**. Anisotropic expansion of the plant cell wall. *Annual Review of Cell and Developmental Biology*, 21, 203–22.

[2] Abe, K.; Iwamoto, S. & Yano, H. **(2007)**. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8, 3276-3278.

[3] Herrick, F.W.; Casebier, R.L.; Hamilton, J.K. & Sandberg, K.R. **(1983)**. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *Journal Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium*, 37,797-813.

[4] Iwamoto, S.; Abe, K. & Yano, H. **(2008).** The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules*, 9(3), 1022-1026.

[5] Uetani, K. & Yano H. **(2011)**. Nanofibrillation of wood pulp using a high speed blender. *Biomacromolecules*, 12, 348-353.

[6] Alemdar, A. & Sain, M. **(2008)**. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 99(6), 1664-1671.

[7] Zhao, H-P.; Feng, X-Q. & Gao, H. **(2007)**. Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials. *Applied Physics Letters*, 90, 073112.

[8] Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P.T.; Ikkala, O. & Lindström, T. **(2007)**. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8, 1934-1941.

[9] Bassett, DC.; Block, S. & Piermarini, GJ. **(1974)**. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth. *Journal Applied Physics*, 45(4146).

[10] Yasuniwa, M. & Nakafuku, C. **(1987)**. High pressure crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene. *Polymer Journal*, 19, 805-813.

[11] Tabor, D. **(1951)**. The hardness of metals, *Oxford University Press*.

[12] Zhorin, V.A.; Kiselev, M.R.; Zelenetskii, A.N. & Rudakova, T.A. **(2010)**. Calorimetric investigation of some polysaccharides subjected to high-pressure plastic deformation. *Polymer Science Series A*, 52, 398-406.

[13] Kokorevics, A. & Gravitis, J. **(1997)**. Cellulose depolymerisation to glucose and other water soluble polysaccharides by shear deformation and high pressure treatment. *Glycoconjugate Journal*, 14, 669-676.

[14] Oliveira, S.C.T.; Figueiredo, A.B.; Evtuguin, D.V. & Saraiva, J.A. **(2012)**. High pressure treatment as a tool for engineering of enzymatic reactions in cellulosic fibres. *Bioresource Technology*, 107, 530-534.

[15] Rogovina, S.Z.; Zhorin, V.A. & Enikolopian, N.S. **(1995)**. Modification of cellulose in conditions of plastic flow under pressure. *Journal of Applied Polymer Science*, 57, 439-447.

[16] Rogovina, S.Z. & Vikhoreva, G.A. **(2006)**. Polysaccharide-based polymer blends: Methods of their production. *Glycoconjugate Journal*, 23, 611-618.

[17] Schroeter, J. & Felix, F. **(2005)**. Melting cellulose. *Cellulose*, 12, 159-165.

[18] Schroeter, J.; Felix, F. **(2011)**. *US Patent*, 7,901,612 B2.

[19] Baley, C. **(2002)**. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A*, 33, 939-948.

[20] Baley, C.; Perrot, Y.; Busnel, F.; Guezenoc, H. & Davies, P. **(2006)**. Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres. *Materials Letters*, 60, 2984-2987.

[21] Cichocki Jr., F.R. & Thomason, J.L. **(2002)**. Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. *Composites Science and Technology*, 62, 669-678.

[22] Gindl, W.; Reifferscheid, M.; Adusumalli, R.-B.; Weber, H.; Röder, T.; Sixta, H. & Schöberl, T. **(2008)**. Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation. *Polymer*, 49, 792-799.

[23] Maurin, R.; Perrot, Y.; Bourmaud A.; Davies, P. & Baley, C. **(2009)**. Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites: mechanical behaviour and nano-indentation studies. *Composites Part A*, 40, 1024-1032.

[24] Basra, AS. **(1999).** Cotton fibers: developmental biology, quality improvement and textile processing. Food Products Press, Haworth Press, Inc., New-York.

[25] Long, R.L. & Bange, M.P. **(2011)**. Consequences of immature fiber on the processing performance of Upland cotton. *Field Crops Research*, 121(3), 401-407.

[26] Hsieh, Y-L.; Hu, XP. & Nguyen, A. **(1997)**. Strength and crystalline structure of developing Acala cotton. *Textile Research Journal*, 67(7), 529-536.

[27] Hsieh, Y-L. **(1997)**. University of California, Davis at 1997 Cotton beltwide conference, Strength and structure of cotton fiber during development, cotton quality measurements conference, 1997(3), 505-507.

[28] Liu, J.; Yang, H. & Hsieh, Y-L. **(2005)**. Distribution of single fibre tensile properties of four cotton genotypes. *Textile Research Journal*, 75(2), 117-122.

[29] Graupner, N.; Endres, H-J. & Müssig, J. **(2008)**. Influence of fiber fineness, fiber maturity, and nep content on the properties of natural fiber reinforced cotton-epoxy composites. *Journal of Natural Fibers*, 5(4), 289-315.

[30] Bledzki, A.K. & Gassan, J. **(1999)**. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer science*, 24, 221-274.

[31] Abdul Khalil, H.P.S.; Bhat, A.H. & Ireana Yusra, A.F. **(2012)**. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers*, 87, 963-979.

[32] Mukherjee, P.S.; Satyanarayana, K.G. **(1986)**. Structure and properties of some vegetable fibres. Part 2 Pineapple fibre (Anannus Comosus). *Journal of materials science*, 21, 51-56.

Chapitre 5 :
Nanocomposite hybride biosourcé

Chapitre 5 : Nanocomposite hybride biosourcé

1. Contexte et enjeux spécifiques

1.1 Contexte

Malgré les recherches croissantes dans l'utilisation de la biomasse comme matériau, les applications hormis celles du bois, du papier et du coton pour le textile restent limitées à des marchés de niche et à faible valeur ajoutée. Les faibles propriétés mécaniques, de perméabilité à l'eau ou au gaz sont les principaux freins au développement de matériaux biosourcés pouvant concurrencer les matériaux issus de ressources pétrolières.

Depuis les travaux d'une équipe de recherche de chez Toyota dans les années 1980 [1], les nanocomposites se sont imposés comme une alternative au renforcement des propriétés des polymères thermoplastiques. Ce concept est de plus en plus étudié pour le renforcement de matériaux biosourcés, tel que l'amidon, pour palier ses faibles propriétés et concurrencer les polymères pétrochimiques.

Le développement de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées est aussi possible par l'utilisation de mélange de polymères thermoplastiques. En mélangeant deux polymères, dans de bonnes conditions, on obtient une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. Les polymères étant la plupart du temps immiscibles, c'est le développement de la morphologie, lors du procédé de mise en forme, qui va régir les propriétés futures du mélange de polymères. Cette morphologie pourra être nodulaire ou co-continu suivant : la composition du mélange, la tension interfaciale entre polymères, le ratio de viscosité et les conditions de mise en œuvre (température, temps de mélange, type de mélangeur, vitesse…).

1.2. Objectifs spécifiques

Dans ce cadre de recherche sur les nanocomposites, les mélanges de polymères et leurs applications aux matériaux biosourcés, nous nous sommes intéressés à la fabrication et l'utilisation d'une nanocharge synthétique biosourcée dans une optique de renforcement d'une matrice thermoplastique qui pourra être biosourcée ou non à partir de discussions avec l'équipe de Fabrice Leroux du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) à Clermont-Ferrand. C'est celui-ci qui synthétisera les nanocharges que nous avons utilisées.

Ainsi plusieurs objectifs sont définis :

- Synthétiser et caractériser une nouvelles nanocharge hybride d'hydroxyde double lamellaire et de lignosulfonate (HDL/LS),
- Déterminer la matrice thermoplastique permettant une bonne dispersion des nanocharges HDL/LS,
- Evaluer l'effet des renforts nanométriques sur les propriétés mécaniques et barrières des nanocomposites préparés,
- Etudier le nanocomposite préparé dans un mélange de polymère.

2. Choix de la matrice thermoplastique

2.1. Théorie de la miscibilité

La morphologie des mélanges de polymères, gouvernée par l'affinité entre les deux composants, est sensible à l'écart entre les paramètres de solubilité des deux composants. Le paramètre de solubilité d'un polymère permet de prédire l'affinité avec un autre composant. La méthode des groupements de Small, Van Krevelen et Hoy permet de calculer de façon empirique ce paramètre à partir de la structure chimique du polymère [2]. Le paramètre de solubilité se calcule suivant l'**Equation 5 - 1** en utilisant des valeurs d'énergie cohésive et de volume molaire fournis par la littérature.

$$\delta = \left(\frac{\sum Ecoh_i}{\sum Vm_i}\right)^{0,5} \qquad \text{Equation 5 - 1}$$

Avec $Ecoh_i$ l'énergie cohésive du groupement i

Vm_i le volume molaire du groupement i

Le paramètre de solubilité permet de caractériser les forces de dispersion, les forces polaires et les liaisons hydrogène mises en jeu lors de l'interaction entre deux molécules. Deux entités ayant un paramètre de solubilité proche seront plus miscibles entre elles que deux molécules ayant un paramètre de solubilité éloigné. Cette théorie a déjà été utilisée avec succès pour la teinture de fibres synthétiques [3] ou encore pour des mélanges lignine – polymère [4].

Les paramètres de solubilité des différentes matrices polymères utilisés dans ce travail sont calculés suivant la méthode décrite en annexe. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 5 - 1**. Le paramètre de solubilité de la lignine est lui généralement donné entre 10 et 12 $(cal/cm^3)^{0,5}$ [5].

Tableau 5 - 1. Paramètre de solubilité des différentes matrices polymères en $(cal/cm^3)^{0,5}$

Polymère	Hayes	Fedors	Hoftyzer & Van Krevelen	Small	Hoy	Moyenne
LDPE	7,8	8,5	7,8	8,1	8,0	**8,0**
PA						**8,7**
POE	8,7	9,3	8,7	9,0	8,9	**8,9**
EVA	8,7	9,6	9,0	9,1	9,3	**9,1**
PBAT	9,3	10,4	9,3	10,0	10,3	**9,9**
PHBV	9,8	10,4	10,2	10,1	10,1	**10,1**
PBS	10,2	10,9	10,1	10,5	10,6	**10,5**
HPC	11,5	12,1	11,9	11,9	12,0	**11,9**
Amidon [4,6]						**15,5**

2.2. Identification de la matrice thermoplastique

L'objectif de l'étude est d'identifier les matrices thermoplastiques compatibles avec les lignosulfonates de calcium et les charges d'hydroxyde double lamellaire/lignosulfonate (HDL/LS). Dans notre étude, l'analyse morphologique des différents mélanges par microscopie optique sera utilisée pour évaluer la compatibilité entre les matrices thermoplastiques et les charges de lignosulfonate ou de HDL/LS.

2.2.1. Protocole de mise en forme

L'observation en microscopie optique ne nécessite pas d'avoir une grande quantité de matière. De plus, étant donné le grand nombre de matrices testées, une méthode rapide est nécessaire. Nous avons donc utilisé une mini extrudeuse bi vis permettant de mélanger jusqu'à 7 cm^3 de matière. Après étuvage des granulés de thermoplastiques, les différents mélanges s'effectuent dans les mêmes conditions : un temps de mélange de 5 min, une vitesse de rotation des vis de 100 tr/min, seule la température varie d'un polymère à l'autre afin de garantir des conditions optimales de mélange. Les différents polymères ainsi que leurs températures de mise en forme sont regroupés dans le **Tableau 5 - 2**. La concentration des mélanges est identique et est de 1% massique de lignosulfonate ou de HDL/LS dans les différentes matrices polymères. Pour la matrice d'amidon, le glycérol (35% par rapport à la quantité de matière sèche) et l'eau (15% par rapport à la quantité de matière sèche) sont utilisés comme plastifiant. Après extrusion, les échantillons sont thermoformés à l'aide d'une presse Carver sous forme de film mince pour une observation en microscopie optique. L'échantillon d'hydroxypropyl cellulose (HPC)/Lignosulfonate est lui mis en forme en solution. Dans 100 mL d'eau distillée on pèse 3 g d'HPC et 0,03 g de lignosulfonate. On agite vigoureusement pendant une nuit puis on moule la solution dans des boîtes de Petri. Les échantillons sont séchés à l'air libre jusqu'à évaporation complète.

Tableau 5 - 2. Matrices thermoplastiques et températures de mise en forme.

	LDPE	PBAT	PLA	EVA	POE	PBS	PA	PHBV	Amidon
(°C)	140	150	165	140	140	150	140	170	120

Les mélanges polymère – lignosulfonate ont une couleur légèrement jaune – marron. On observe aussi que seuls les échantillons préparés à partir d'HPC et d'amidon sont homogènes, les autres échantillons présentent des agrégats marron visibles à l'œil **Figure 5 - 1**.

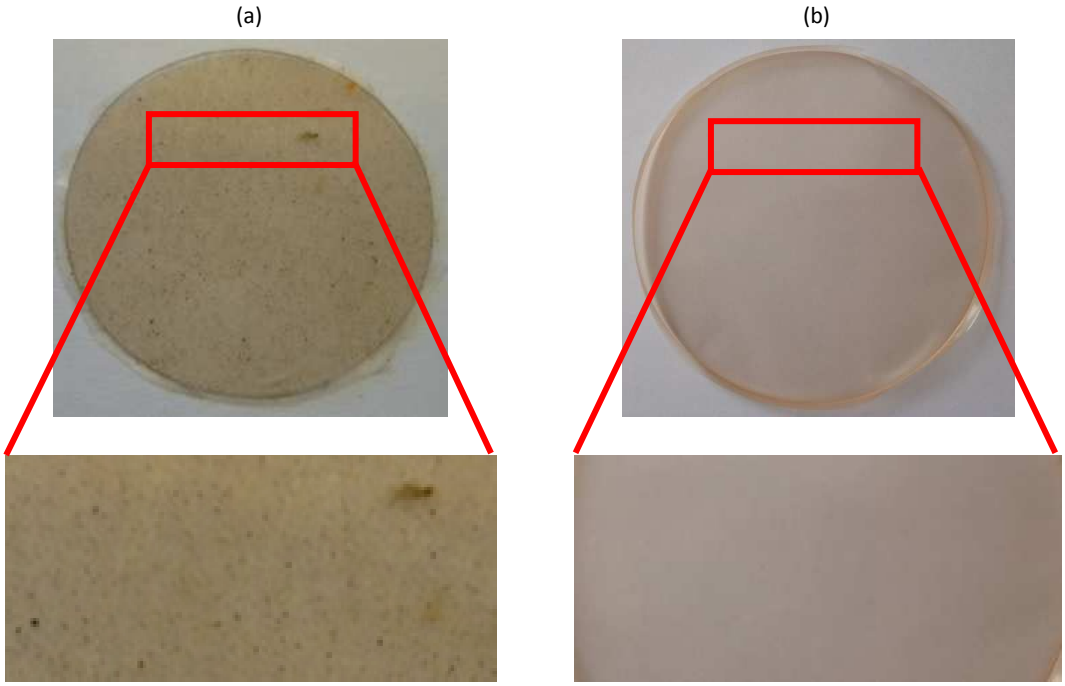
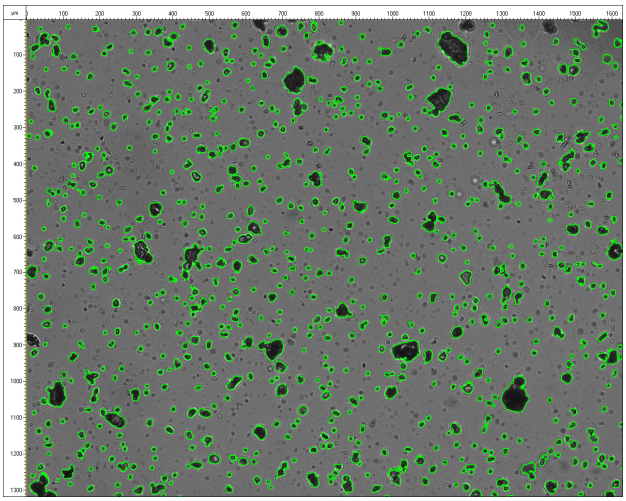


Figure 5 - 1. Observation macroscopique des mélanges (a) lignosulfonate – PLA et (b) lignosulfonate – HPC.

2.2.2. Protocole d'analyse d'image

Les mélanges de polymère – lignosulfonate sont observés avec un microscope optique. Une platine chauffante est utilisée pour fondre le film et limiter la rugosité de surface pour améliorer l'observation des mélanges. La taille des particules de lignosulfonate et la surface occupée par ces particules sont mesurées par analyse d'image à l'aide du logiciel Ellix (Microvision) en détectant les contours réels des particules (**Figure 5 - 2 – a**) et suivants les paramètres optimisés regroupés dans le tableau **Figure 5 - 2 - b**.

(a)



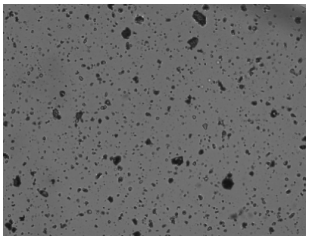
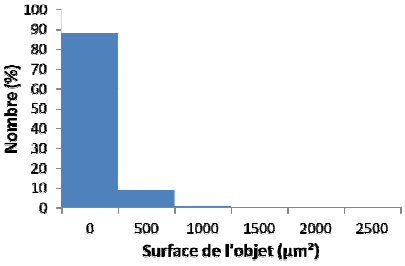
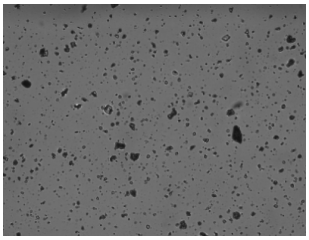
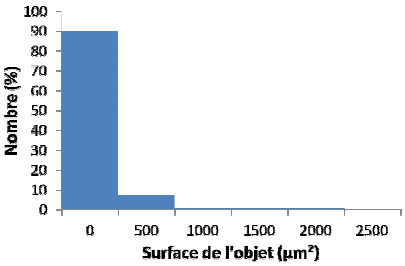
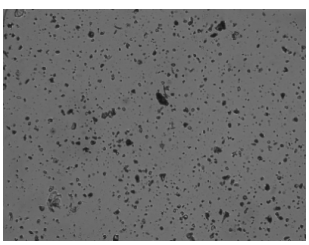
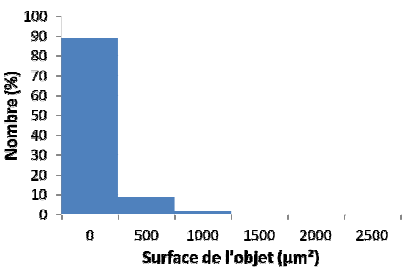
(b)

Paramètre	Valeur	
Seuillage	Teintes sombres	
Filtrage	Trous	< 11,9 µm
	Artefact	< 9,26 µm
Séparation	Fine	3,97 µm
Object du bord	Exclure	

Figure 5 - 2. (a) Traitement d'image en contour réel et (b) paramètres d'analyse d'image.

On effectue la mesure de la surface des particules sur trois images. On détermine la surface moyenne des particules ainsi que la surface totale occupée par les particules (**Tableau 5 - 3**). On utilise la surface moyenne des particules pour déterminer le degré de solubilité de la phase dispersée (lignosulfonate ou HDL/LS) dans la matrice thermoplastique.

Tableau 5 - 3. Exemple du traitement d'image sur l'échantillon d'éthylène-acétate de vinyle – HDL/LS.

Image	Distribution de taille des particules	Surface moyenne des particules et Surface totale couverte
		Sm =282.2 µm² ∑ = 226604.8 µm²
		Sm = 263 µm² ∑ = 173 550.4 µm²
		Sm = 266.1 µm² ∑ = 204 930.2 µm²

2.2.3. Corrélation entre la surface des particules et le paramètre de solubilité de la matrice

L'affinité entre deux polymères peut être évaluée par l'écart entre leurs paramètres de solubilité. L'observation des morphologies des différents mélanges par microscopie optique nous a permis de calculer la surface moyenne des agrégats de lignosulfonate dans les différentes matrices polymères. La **Figure 5 - 3** représente la surface moyenne des agrégats de lignosulfonate dans les différentes matrices en fonction du paramètre de solubilité de la matrice polymère. On représente une moyenne effectuée sur trois images.

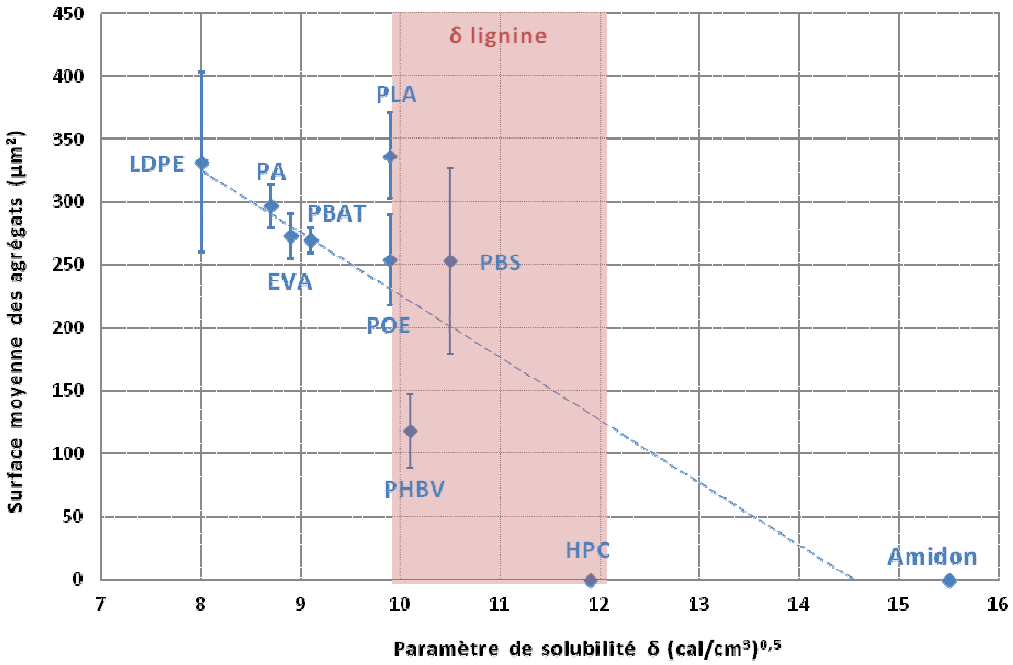


Figure 5 - 3. Corrélation entre surface totale des agrégats LS par image et paramètre de solubilité de la matrice.

Il existe bien une dépendance entre miscibilité et paramètre de solubilité. La taille minimum des agrégats est obtenue pour les écarts les plus faibles entre paramètre de solubilité de la lignine et paramètres de solubilité de la matrice, c'est le cas notamment de la matrice PHBV. Dans les autres matrices, l'interaction polymère – polymère et lignine – lignine étant plus forte que l'interaction polymère – lignine, il n'est pas possible de disperser les particules de lignine. Les matrices HPC et amidon permettent d'obtenir des mélanges avec les lignosulfonates homogènes à l'échelle microscopique. L'utilisation de l'eau dans la préparation des nanocomposites à matrice HPC ou amidon intervient comme un vecteur de dispersion des nanocharges HDL/LS. Il faut noter que le paramètre de solubilité des agrégats est donné pour la lignine et non pour des lignosulfonates de calcium. Cette différence induit forcément une modification de cette valeur et une différence de miscibilité entre lignine – polymère et lignosulfonate – polymère. De plus il est bien connu que les lignosulfonates sont, parmi les lignines industrielles, les moins adaptés pour des mélanges avec des matrices polymères notamment par leurs caractères hydrophiles et leur haut poids moléculaire.

3. Nanocomposite préparé à partir d'amidon thermoplastique

3.1. Introduction

L'amidon thermoplastique est un produit utilisé industriellement. Ses propriétés mécaniques faibles, qui dépendent en outre du taux d'humidité (chapitre 1, partie 3 « Amidon »), font qu'il est le plus souvent utilisé en combinaison d'un polymère hydrophobe qui lui servira de matrice. Concernant ses faibles propriétés mécaniques, l'utilisation de plastifiants (eau, glycérol) permet de diminuer sa fragilité mais entraine aussi une diminution de sa résistance mécanique. Les chercheurs ont ainsi développé une stratégie afin de renforcer les propriétés en traction de ces matériaux. L'ajout de petites particules rigides ou souples permet de renforcer la matrice étudiée. Lorsque la taille des particules est nanométrique, les matériaux ainsi formés sont appelés nanocomposites (exemples de nanocharges : argile, nanotube de carbone, graphène, whiskers de cellulose). Les nanocomposites peuvent être utilisés dans différents domaines comme l'environnement (détection des contaminants, dégradation catalytique) [7], l'optique (OLED, cellules photovoltaïques) [8], le biomédicale [9] ou l'emballage [10]. L'avantage des nanocomposites est la faible quantité de charge (généralement inférieure à 5 % massique) nécessaire pour atteindre les propriétés observées dans les composites usuels où les taux de renfort sont dans ce cas plus importants. Les nanocharges ont un facteur de forme (longueur/épaisseur) plus important que les charges usuelles (facteur de forme supérieure à 1000 pour les nanotubes de carbone) et donc une surface spécifique importante permettant une interaction plus forte entre charge et matrice [11]. Les nanocomposites sont utilisés pour la fabrication de matériaux renforcés et allégés, à faible perméabilité, thermiquement stable et transparent. En fonction des conditions de mise en forme et de l'affinité entre charge et matrice on obtient différents états de dispersion (**Figure 5 - 4**) :

a) Une séparation de phase avec des agrégats, le microcomposite
b) Intercalé, avec des charges uniformément dispersées mais ordonnées dans l'espace
c) Exfolié, lorsque les charges sont uniformément dispersées et complètement désorientées.

La structure exfoliée est l'état recherché lors de la fabrication de nanocomposites étant données les meilleures performances mécaniques mais surtout de perméabilité obtenues avec une structure exfoliée [12].

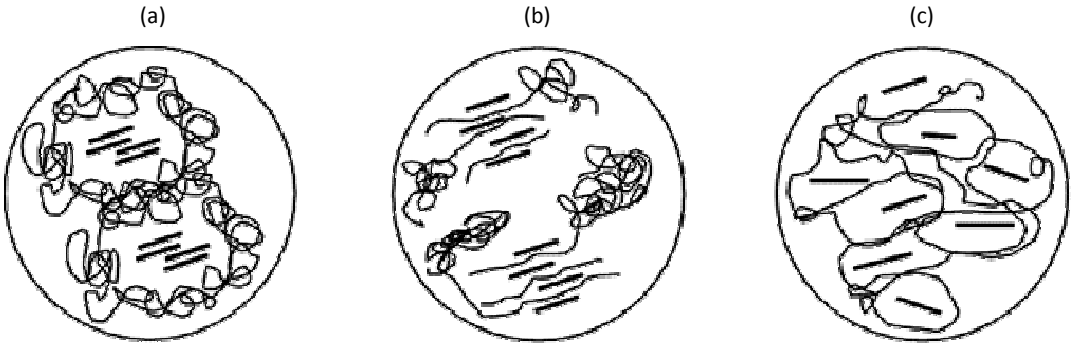


Figure 5 - 4. Etat de dispersion dans les nanocomposites (a) microcomposite, (b) intercalé et (c) exfolié.

Les nanocomposites à matrice d'amidon ont été étudiés afin d'améliorer les propriétés mécanique, barrière et thermique de l'amidon seul. Plusieurs nanocharges, comme la montmorillonite [13], l'hectorite [14], le kaolin [15] ou les hydroxydes doubles lamellaires [16] ont été utilisées. Wilhelm *et al.* (2003) a classé les nanocharges suivant les propriétés mécaniques obtenues pour les nanocomposites à matrice d'amidon : kaolin > brucite > hectorite > hydroxyde double lamellaire [17]. L'augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites dépend de l'état de dispersion et de l'affinité entre les constituants. Ainsi, il est difficile de disperser des charges d'argile dans une matrice d'amidon [18-20]. L'utilisation de plastifiant comme le glycérol, qui a tendance à s'insérer dans les espaces interfeuillets à la place de la molécule d'amidon, produit des nanocomposites ayant une structure non exfoliée [21]. Afin d'améliorer la dispersion des nanocharges dans une matrice d'amidon, le contre anion, inséré dans l'espace interfeuillet des nanocharges, doit être choisi pour être compatible avec l'amidon [22].

Dans la famille des nanocharges d'argile, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présente l'avantage d'être façonnable puisque l'on peut choisir la composition des feuillets et la composition du contre-anion. Le choix pour le contre anion permet de produire une grande variété de matériaux hybrides à partir d'HDL [23]. Les HDL peuvent se trouver dans la nature mais elles sont le plus souvent synthétisées en laboratoires afin de maîtriser leurs propriétés et leurs coûts [24]. Les lignosulfonates sont des anions qu'il est alors possible d'utiliser comme contre anion dans la fabrication d'hydroxyde double lamellaire de zinc/aluminium [25]. Nous étudions dans la suite de ce travail cette nouvelle nanocharge d'hydroxyde double lamellaire/lignosulfonate (HDL/LS) dans la préparation de nanocomposite à matrice d'amidon et dans l'utilisation de ce matériau dans les thermoplastiques.

3.2. Caractérisation olfactive des nanocharges HDL/LS et comparaison avec les lignosulfonates de calcium

Les lignosulfonates, comme tous les dérivés de la lignine, ont une odeur forte et caractéristique qui pour certaines applications, notamment dans un endroit confiné comme l'intérieur d'une voiture, peut être un handicap. Après synthèse des HDL/LS, nous avons noté une différence remarquable d'odeur entre la lignosulfonate pure et la lignosulfonate

intercalée dans des particules d'hydroxydes doubles lamellaires HDL/LS. Après intercalation, l'odeur caractéristique des lignosulfonates semble avoir quasiment disparu. Afin de qualifier et de quantifier ce changement, nous avons fait réaliser par la société Alpha MOS une analyse par un nez électronique. Les chromatogrammes obtenus pour la lignosulfonate pure (A – vert) et la lignosulfonate intercalée dans les HDL (B – rouge) sont présentés en **Figure 5 - 5**. On note que la lignosulfonate pure a une quantité supérieure de composés volatiles. Les composés volatiles ont été identifiés en utilisant les indices de rétention développés par Kovats (**Tableau 5 - 4**).

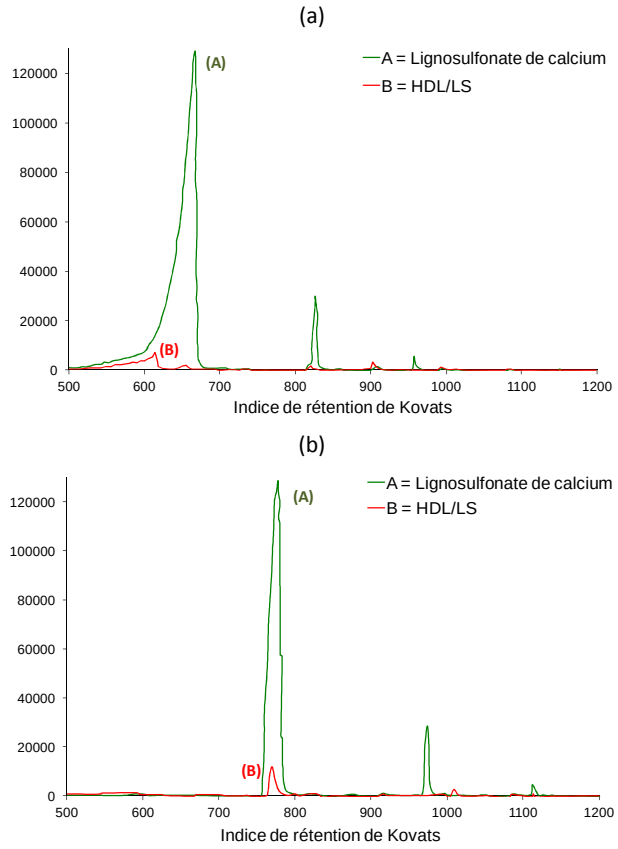


Figure 5 - 5. Chromatogrammes obtenus par nez électronique sur les échantillons de lignosulfonate (A – vert) et hydroxyde double lamellaire/lignosulfonate HDL/LS (B – rouge) sur les colonnes (a) DB5 et (b) DB 1701.

La production des HDL/LS fait intervenir une étape de lavage qui semble supprimer toutes les molécules n'étant pas intercalées dans l'espace interfeuillet des hydroxydes doubles lamellaires. Une partie des lignosulfonates non intercalées et les hémicelluloses présentes dans notre lignosulfonate Arbo C12 initiale se retrouvent ainsi dans le bain de lavage. Cette étape de lavage permet de réduire considérablement l'odeur du produit obtenu. La présence d'acide acétique et de furfural, identifiée par leurs indices de rétention de Kovats, sont les produits de la dégradation des hémicelluloses et confirme la présence de composés hémicellulosiques dans notre lignosulfonate de calcium initiale [26]. La faible quantité d'acide acétique et de furfural obtenu dans le composé B (HDL/LS) confirme l'hypothèse de suppression des hémicelluloses dans le bain de lavage. En éliminant ces deux molécules, l'odeur caractéristique des lignosulfonates dans notre produit intercalé est fortement réduite.

Tableau 5 - 4. Composés volatiles identifiés à partir des indices de rétention de Kovats pour (A) la lignosulfonate pure et (B).les HDL/LS.

Composé volatile	Odeur caractéristique	Ratio
Acide acétique	Vinaigre	A >> B
Acide butyrique / Furfural	Fromage	A >> B
Acide carboxylique		A >> B
2-heptanol	Champignon	B > A
2,5-dimethylpyrazine	Cacao	A > B

3.3. Nanocomposite amidon(TCS) – HDL/LS

3.3.1. Procédé de mélange

Pendant la phase de mélange, la plastification de l'amidon s'effectue dans les premières minutes. La température du mélange augmente avec la dispersion et la distribution des nanocharges d'HDL/LS dans la matrice d'amidon (TCS). Quelle que soit la quantité d'HDL/LS utilisée, la valeur du couple de mélange à la fin du procédé est de 20 Nm et la température de 140°C. Il est connu que la viscosité des nanocomposites est directement liée à la dispersion et la morphologie des nanocharges dans la matrice. Dans le cas d'une morphologie présentant des agrégats, ceux-ci opposent une résistance à l'écoulement du mélange à cause de leur taille. Il en résulte donc une augmentation de la viscosité du mélange dans le malaxeur interne. Dans le cas d'une morphologie comportant des feuillets individualisés, ceux-ci pouvant être facilement orientés par le cisaillement, la viscosité n'augmente pas [22]. Dans notre cas, le couple final est stable et identique quelle que soit la concentration de nanocharge utilisée et correspond au cisaillement du mélange comprenant des feuillets individualisés, ce qui conduit à la production d'un nanocomposite exfolié. Les mélanges sont de couleur marron du fait de la présence des particules d'HDL/LS, mais restent transparents au moins jusqu'à une concentration de 4% massique en HDL/LS (**Figure 5 - 6**). Ce résultat confirme une dispersion fine des nanocharges HDL/LS dans notre matrice d'amidon.

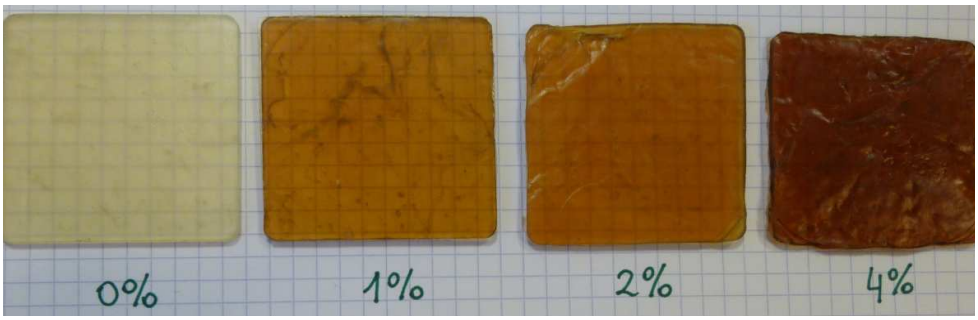


Figure 5 - 6. Plaques (50 x 50 x 2 mm^3) préparées par compression sur les nanocomposites amidon – HDL/LS.

3.3.2. Caractérisation de la dispersion des HDL/LS dans l'amidon par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission

La dispersion des charges dans les nanocomposites amidon – HDL/LS est évaluée par diffraction des rayons X sur des mélanges thermoformés de dimension 50 x 50 x 2 mm^3. La **Figure 5 - 7** regroupe les diffractogrammes des nanocharges HDL/LS seule, de l'amidon natif, de l'amidon thermoplastique et des nanocomposites amidon – HDL/LS préparés à différentes concentrations de nanocharge (de 1 à 4% massique).

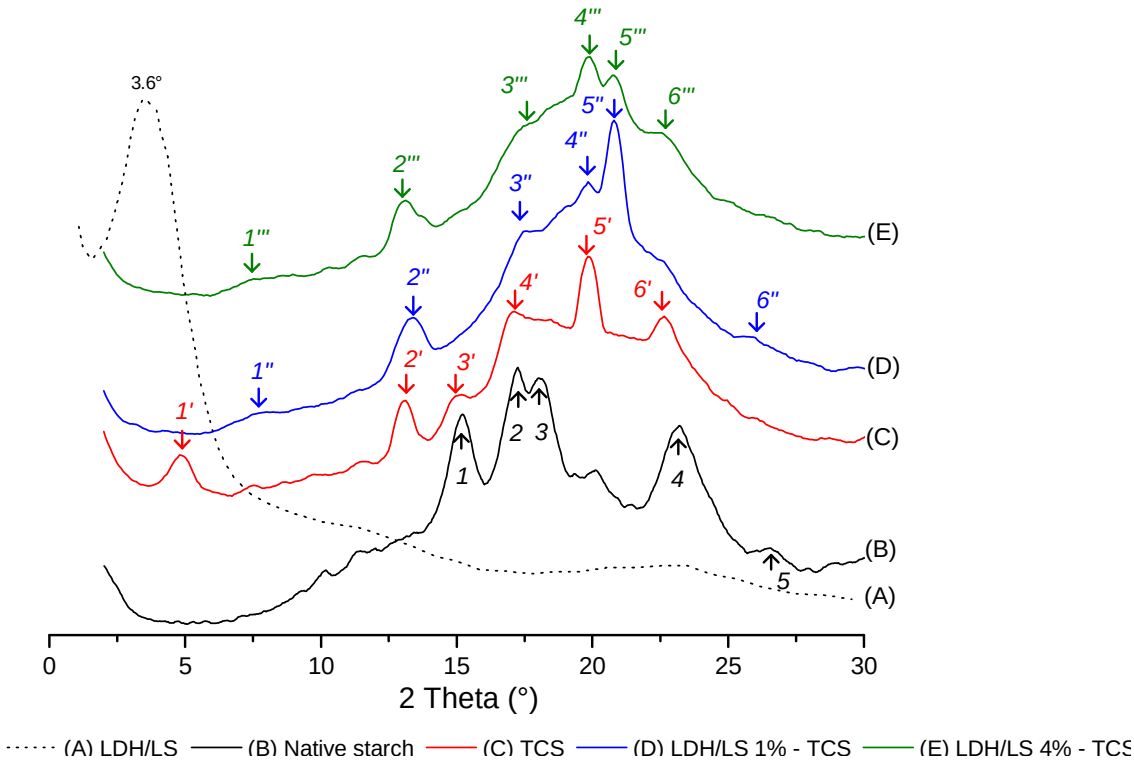


Figure 5 - 7. Diffractogrammes RX des échantillons de (A) HDL/LS, (B) Amidon natif, (C) Amidon thermoplastique, et les nanocomposites amidon – HDL/LS (D) 1% et (E) 4% massique.

L'incorporation de nanocharge dans les matrices thermoplastiques s'accompagne souvent d'un changement de structure cristalline des matériaux [27]. Dans notre étude, on note une légère diminution du taux de cristallinité avec l'addition de nanocharge HDL/LS, de 12% pour l'amidon thermoplastique pur à 10% lors de l'ajout de 1% massique de nanocharge et à 9% avec 4% massique de nanocharge. L'amidon a aussi la particularité d'avoir plusieurs structures cristallines (allomorphe) nommé A, B et V (chapitre 1, partie 3 « Amidon »). Utilisant de l'amidon de maïs pour cette étude, il est attendu un type A à l'état natif, ce qui semble confirmé par la présence des pics caractéristiques à 14,8°, 16,8°, 17,8°, 23° et 26,4° (**Figure 5 - 7**). Il a été observé que les amidons plastifiés par du glycérol et riche en amylose rétrograde dans une structure cristalline mélangeant le type B et V [28]. Ce changement est observé sur le graphique, l'échantillon d'amidon thermoplastique est un mélange de type B et V, les nanocomposites à 1% et 4% de charge ayant eux une structure de type V (**Tableau 5 - 5**).

Le diffractogramme des nanocharges HDL/LS présente un pic de diffraction à 3,6° qui correspond à une distance de 2,4 nm (loi de Bragg : chapitre 2, partie 3 « Caractérisation mécanique, physique et chimique »). Cette distance correspond à l'épaisseur d'une molécule de lignosulfonate, entre 1,5 et 2,1 nm [29], suggérant un arrangement en monocouche des molécules de lignosulfonate dans les espaces interfeuillets des HDL. Les diffractogrammes des nanocomposites amidon – HDL/LS (1 ou 4%) ne mettent pas en évidence de pic de diffraction. Ceci peut s'expliquer de deux façons : soit la concentration en nanocharge (1 à 4% massique) est trop faible pour qu'un signal de diffraction puisse être détecté par cette technique, soit les nanocharges sont bien dispersés et l'état d'exfoliation étant atteint, il n'y a pas diffraction sur ce type de structure. Comme nous le verrons, c'est cette dernière explication qui est la bonne. Les lignosulfonates sont connues pour interagir fortement avec les phases d'amidon [30, 31]. Cette forte interaction permet de séparer les feuillets d'HDL par diffusion des molécules d'amidon avec les lignosulfonates, produisant ainsi un nanocomposite exfolié.

Tableau 5 - 5. Analyse des pics du diffractogramme RX des échantillons d'amidon thermoplastique et des nanocomposites amidon – HDL/LS.

Echantillon	Localisation des pics		Littérature [32]		
	N° figure 5-7	Angle 2θ(°)	Angle 2θ(°)	Intensité	Type de structure
Amidon thermoplastique	1'	4,9	5,5	Moyen	B
	2'	13,1	13,3	Fort	Vh
	3'	15	14,9	Faible	
	4'	17	17	Moyen	
	5'	19,9	19,8	Très fort	
	6'	22,6	22,6	Moyen	
Amidon – HDL/LS 1%	1''	7,9	7,9	Fort	Va
	2''	13,5	13,4	Très fort	
	3''	17,1	17,5	Moyen	
	4''	19,9	19,4	Moyen	
	5''	20,8	20,8	Très fort	
	6''	25,8	26,3	Faible	
Amidon – HDL/LS 4%	1'''	8,3	7,9	Fort	Va
	2'''	13,1	13,4	Très fort	Vh, Va
	3'''	17,4	17,5	Moyen	
	4'''	19,9	19,8	Très fort	Vh
	5'''	20,7	20,8	Très fort	Va
	6'''	22,6	22,6	Moyen	Vh

L'analyse des images obtenues par microscopie électronique en transmission montre une dispersion uniforme des nanocharges d'HDL/LS dans la matrice d'amidon. La dimension des particules d'HDL/LS est de l'ordre de 70 nm de long et d'environ 3 nm d'épaisseur ce qui

correspond à l'espace interfeuillet des HDL/LS (**Figure 5 - 8**). Les feuillets ont un facteur de forme important (longueur sur épaisseur) de l'ordre de 20 qui permet l'utilisation d'une faible concentration de nanocharge pour obtenir un renforcement du matériau.

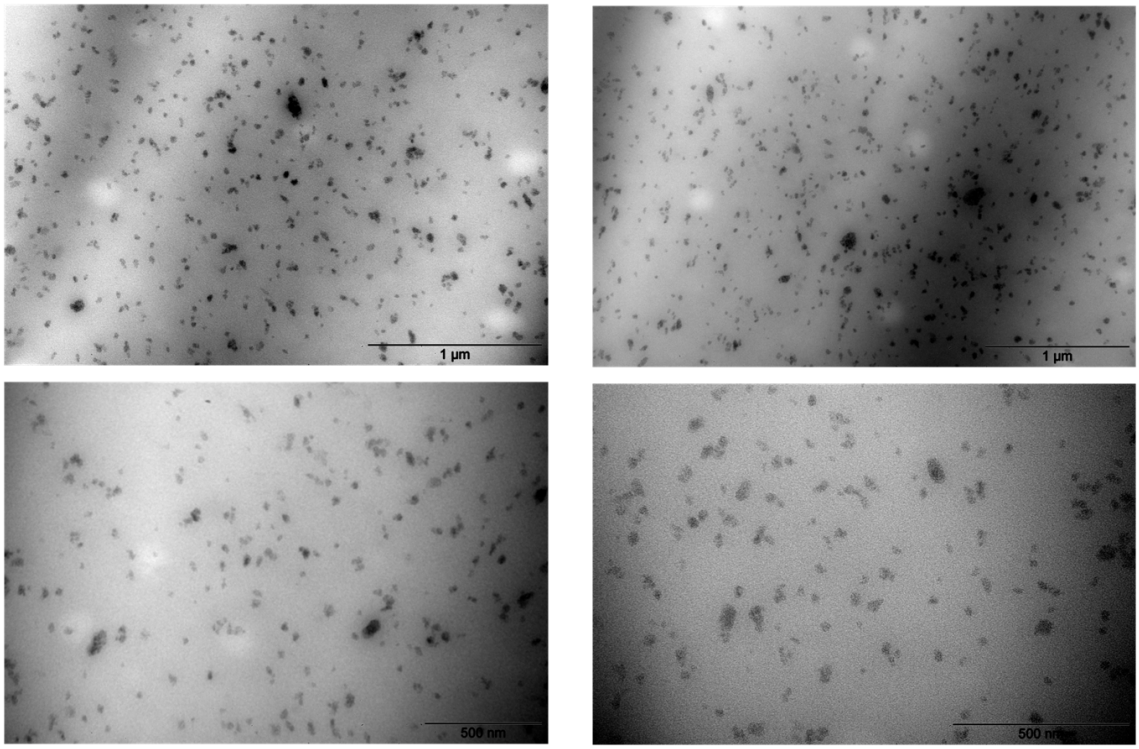


Figure 5 - 8. Microscopie électronique en transmission d'un échantillon d'amidon – HDL/LS 1% à différents grossissements.

3.3.3. Propriétés mécaniques des nanocomposites amidon – HDL/LS

Les résultats des essais de traction (module de Young, résistance à la traction et allongement) sur les nanocomposites amidon – HDL/LS sont présentés au **Tableau 5 - 6**. Les essais ont été effectués après conditionnements des éprouvettes pendant deux semaines dans une pièce climatisée à 20°C et un taux d'humidité de 55%.

L'ajout de seulement 1% massique de HDL/LS à une matrice d'amidon permet de renforcer le matériau, mais une concentration plus importante de HDL/LS semble réduire ses propriétés. On observe une augmentation de 30% du module de Young avec l'ajout de 1% massique de HDL/LS à la matrice d'amidon. La résistance à la traction suit la même tendance : l'ajout de 1% de nanocharge augmente la résistance du composite par rapport à l'échantillon d'amidon thermoplastique seul, alors l'augmentation de la concentration en nanocharge (de 2 à 4%) diminue la résistance des nanocomposites. On retrouve dans la littérature des résultats similaires pour les nanocomposites HDL à matrice amidon, la résistance à la traction augmentant jusqu'à un certain taux de renfort (généralement 3% massique) puis diminuant lorsque le taux de chargement augmente [16, 33]. On observe aussi une augmentation de

l'allongement à la rupture quel que soit le taux de renfort utilisé. Dans la littérature on retrouve généralement que l'allongement à la rupture ne varie pas pour les nanocomposites obtenus dans un état exfolié [22], ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Une des raisons pour expliquer cette différence est l'addition de nanocharges hydrophiles qui peuvent former des liaisons polaires fortes et ainsi retenir les molécules d'eau, formant ainsi un matériau plus plastifié qui sera plus ductile. L'utilisation de lignosulfonates dans nos nanocharges HDL/LS, connues pour plastifier l'amidon, peuvent accentuer ce phénomène [30]. De plus, durant le procédé de mélange, l'amidon thermoplastique subit une rétrogradation qui modifie sa structure cristalline et son taux de cristallinité, réduisant ainsi l'allongement à la rupture de l'échantillon [32, 34]. Dans notre cas, l'ajout de nanocharge HDL/LS peut bloquer ou ralentir cette recristallisation. Ce phénomène a déjà été observé sur des nanocomposites amidon – argile [35].

L'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites est due pour une grande partie à la qualité de l'interface entre nanocharge et matrice et à la morphologie obtenue. Dans notre cas, les meilleures propriétés de renfort d'une matrice d'amidon thermoplastique sont obtenues avec l'ajout de seulement 1% massique de HDL/LS.

Tableau 5 - 6. Propriétés mécaniques en traction des échantillons d'amidon thermoplastique et des nanocomposites amidon – HDL/LS.

	Module de Young *(MPa)*	**Résistance à la rupture** *(MPa)*	**Allongement à la rupture** *(%)*
Amidon	7,3 (1,0)	2,7 (0,2)	61 (5)
Amidon – HDL/LS 1%	10,2 (2,3)	3,2 (0,1)	100 (7)
Amidon – HDL/LS 2%	2,3 (0,4)	1,7 (0,1)	101 (2)
Amidon – HDL/LS 4%	1,5 (0,1)	1,4 (0,1)	104 (6)

Moyenne (écart)

4. Mélange de polymère : utilisation des nanocomposites amidon – HDL/LS

4.1. Introduction : généralités sur les mélanges d'amidon

Les propriétés de l'amidon thermoplastique sont limitées : faibles propriétés mécaniques, sensibilité à l'eau, mauvaise stabilité dans le temps. Cela ne permet pas son utilisation dans l'industrie. L'amidon est donc souvent utilisé dans des mélanges de polymère. Les travaux sur les mélanges de polymère à base d'amidon s'accompagnent le plus souvent d'une étude sur les stratégies de compatibilisation entre deux polymères immiscibles. On retrouve ainsi dans la littérature deux types de mélanges : amidon/polymères synthétiques et amidon/polymères naturels. Les mélanges avec des polymères synthétiques sont

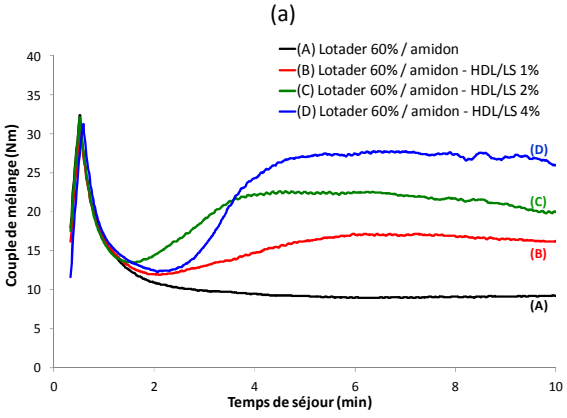
essentiellement préparés avec du polyéthylène [36-38]. La compatilisation peut s'effectuer par l'utilisation de copolymère à bloc de type polyéthylène greffé anhydride maléique, cette compatibilisation permettant de diminuer la taille des nodules d'amidon dans la matrice de polyéthylène [39]. Yoo et al. (2002) ont mis en évidence cette compatibilisation entre groupement d'anhydride maléique et l'amidon par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [40]. La même stratégie de compatibilisation par l'anhydride maléique a été utilisée pour les mélanges amidon/polymères naturels (polyacide lactique, PLA) [41].

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler directement sur une matrice comportant de tels groupes compatibilisants. Un terpolymère d'éthylène – acrylate de butyle et anhydride maléique (Lotader) sera mélangée avec un amidon thermoplastique qui aura été au préalablement chargé avec des particules d'hydroxydes double lamellaire modifiée par des lignosulfonates (amidon – HDL/LS).

4.2. Mélange polyéthylène / (amidon – HDL/LS)

4.2.1. Procédé de mélange

Les nanocomposites amidon – HDL/LS préparés dans la partie précédente sont mélangés à une matrice thermoplastique, le Lotader 3210. Le Lotader est un terpolymère comportant une chaîne principale de polyéthylène greffée à des groupements anhydride maléique et d'esters d'éthylène-acrylique. La présence des groupements anhydride maléique permet d'améliorer l'adhésion entre le Lotader et l'amidon par la réaction entre les groupements hydroxyles de la molécule d'amidon et les groupements d'anhydride maléique [42]. L'évolution du couple de mélange et de la température en fonction du temps de résidence dans le mélangeur interne est représentée à la **Figure 5 - 9**. Afin de maintenir une température inférieure à 160°C et ainsi prévenir la dégradation de l'amidon, la température dans la chambre de mélange est régulée manuellement. On limite aussi le temps de résidence dans la chambre de mélange à 10 minutes pour la même raison.



(b)

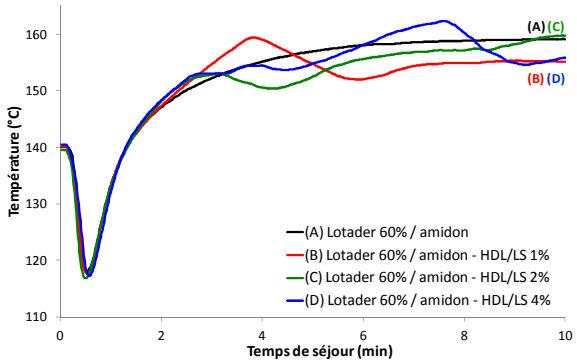


Figure 5 - 9. Courbes du (a) couple et de la (b) température en fonction du temps de séjour dans le mélangeur pour les mélanges Lotader 60% / amidon et Lotader 60% / (amidon – HDL/LS) 1, 2 ou 4%.

Après l'augmentation initiale du couple de mélange qui correspond à l'introduction des deux composants, le Lotader et le nanocomposite d'amidon, dans la chambre du mélangeur interne, le couple diminue du fait du mélange des deux matrices thermoplastiques. Sans nanocharge HDL/LS, le couple de mélange des deux polymères se stabilise. Lors de l'utilisation des nanocomposites amidon – HDL/LS, le couple augmente, ce qui correspond à la dispersion et à la distribution du nanocomposite amidon – HDL/LS dans la matrice fondu de Lotader. Cette étape dure environ deux minutes avant la stabilisation du couple de mélange. La valeur du couple en fin de mélange augmente avec la concentration de nanocharge ce qui s'explique par l'augmentation de la viscosité du nanocomposite amidon – HDL/LS avec l'ajout de nanocharges. Les quatre formulations sont visuellement homogènes avec une couleur allant de crème pour le mélange Lotader / amidon à marron pour les mélanges Lotader / (amidon – HDL/LS) (**Figure 5 - 10**).

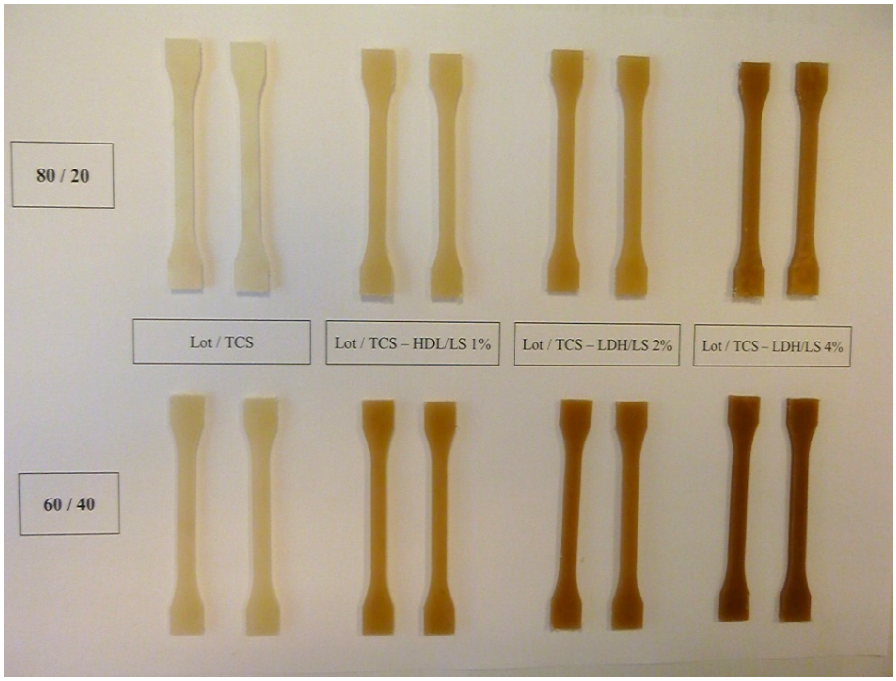


Figure 5 - 10. Eprouvettes des différentes formulations Lotader / (amidon – HDL/LS).

4.2.2. Propriétés mécaniques des mélanges polyéthylène / (amidon – HDL/LS)

Propriétés à l'état solide

Les propriétés en traction des mélanges Lotader / (amidon – HDL/LS) sont testées sur quatre éprouvettes pour chaque cas conditionnées à 20°C et 55% d'humidité. Les propriétés des différents mélanges Lotader / (amidon – HDL/LS) préparés pour deux compositions différentes 80%/20% et 60%/40% massique ainsi que les propriétés du Lotader et de l'amidon pur (pris comme référence) sont regroupées dans le **Tableau 5 - 7**.

L'ajout de 20% d'une phase amidon dans une matrice de Lotader diminue les propriétés mécaniques du Lotader. Plus surprenant, l'ajout de 40% d'une phase d'amidon dans la matrice de Lotader présente un module de Young similaire au Lotader pur mais une résistance et un allongement à la rupture inférieure à la référence de Lotader. D'après le **Tableau 5 - 7**, on peut relever que la composition de mélange la plus intéressante est le remplacement de 20% du Lotader par une phase contenant de l'amidon. Quelle que soit la concentration de HDL/LS dans la phase d'amidon, les propriétés mécaniques des mélanges avec le Lotader sont supérieures au mélange Lotader / amidon. Ce renforcement est déjà visible à une concentration de 1% massique de HDL/LS dans la phase d'amidon. La résistance à la traction est de 76,9 MPa pour le mélange Lotader / (amidon – HDL/LS 1%), largement supérieure à la résistance du mélange Lotader / amidon (38,7 MPa). La résistance et l'allongement à la rupture des mélanges Lotader 80% / (amidon – HDL/LS) sont similaires à l'échantillon de Lotader pur. L'amélioration des propriétés mécaniques peut être attribuée à la formation d'un réseau tridimensionnel qui permet de renforcer le matériau via un mécanisme de percolation [43]. Le phénomène de percolation apparait lorsque la concentration de charge est suffisante pour former un chemin continu de charge dans l'échantillon. On observe alors une différence dans les propriétés mécaniques due à ce réseau percolant. Lorsque l'interaction entre les charges est forte, la rigidité du matériau va augmenter [44]. Une concentration en HDL/LS de 2% et 4% massique ne présente aucun avantage supplémentaires par rapport au matériau préparé avec un taux de nanocharges de seulement 1% massique. En effet, on retrouve généralement que les nanocharges non exfoliées augmentent avec la concentration, formant des agrégats de plus en plus gros et donnant des nanocomposites de plus en plus fragiles [45]. On observe les mêmes effets sur la formulation Lotader 60% / (amidon – HDL/LS).

Tableau 5 - 7. Propriétés mécaniques en traction des mélanges Lotader / amidon et Lotader / (amidon – HDL/LS) 1, 2 et 4%.

	Module de Young	**Résistance à la rupture**	**Allongement à la rupture**
	MPa	*MPa*	*%*
Références			
Lotader	41,3 (1,8)	80,0 (2,8)	229 (3)
Amidon thermoplastique	7,3 (1,0)	2,7 (0,2)	61 (5)
Concentration massique 80%/20%			
Lotader / amidon	27,5 (0,5)	38,7 (4,8)	183 (11)
Lotader / (amidon – HDL/LS 1%)	31,5 (0,8)	76,9 (7,6)	221 (7)
Lotader / (amidon – HDL/LS 2%)	32,1 (1,4)	77,6 (9,3)	214 (8)
Lotader / (amidon – HDL/LS 4%)	32,3 (1,3)	74,3 (8,2)	202 (8)
Concentration massique 60%/40%			
Lotader / amidon	45,5 (2,7)	16,8 (0,9)	91 (8)
Lotader / (amidon – HDL/LS 1%)	38,9 (1,2)	20,6 (2,8)	106 (13)
Lotader / (amidon – HDL/LS 2%)	39,3 (1,6)	21,2 (8,1)	104 (32)
Lotader / (amidon – HDL/LS 4%)	42,1 (3,4)	24,4 (4,8)	112 (14)

Moyenne (écart)

Propriétés à l'état fondu

La morphologie qui se développe dans les mélanges de polymères est fonction du cisaillement, de l'écoulement, des tensions interfaciales entre composants, de la viscosité et du rapport d'élasticité entre les différents composants. Ainsi la rhéologie est un outil intéressant pour étudier l'interaction entre les phases et la morphologie. Des essais de rhéologie plan-plan ont été réalisés sur l'amidon thermoplastique, les nanocomposites amidon – HDL/LS et les mélanges de polymères Lotader / (amidon – HDL/LS) afin de relier résultats rhéologiques, morphologie et propriétés mécaniques. La **Figure 5 - 11** présente la viscosité dynamique de l'amidon thermoplastique pur, du nanocomposite amidon – HDL/LS 2%, du Lotader pur et des mélanges Lotader 80% / amidon et Lotader 80% / (amidon – HDL/LS 2%).

L'amidon thermoplastique se comporte comme un gel dans les conditions du test, la viscosité en fonction de la fréquence est linéaire avec une pente de -1 et la valeur de tanδ est faible (G' est plus grand que G''). Le Lotader a un comportement classique de polymère viscoélastique. L'ajout de 2% massique de HDL/LS à une matrice d'amidon diminue la résistance du gel. L'ajout d'une phase amidon au Lotader augmente sa viscosité, cette augmentation étant plus forte lorsque des nanocharges sont ajoutées. Le rapport de viscosité entre les deux phases polymères, mesuré en rhéologie oscillatoire à 50 s^{-1}, est très important.

Il est de 23 pour le Lotader / amidon et de 12 pour le Lotader 80% / (amidon – HDL/LS 2%) (**Figure 5 - 11**). Dans les théories classiques des mélanges de polymères, une valeur de rapport de viscosité supérieure à 4 pour des matériaux Newtoniens ne permet pas la déformation et la rupture de goutte afin d'obtenir une morphologie fine [46]. Cependant, dans notre cas, la détermination du rapport de viscosité à 50 s^{-1} n'est pas représentative de la viscosité réelle dans le mélangeur interne qui est d'environ 100 s^{-1} [47].

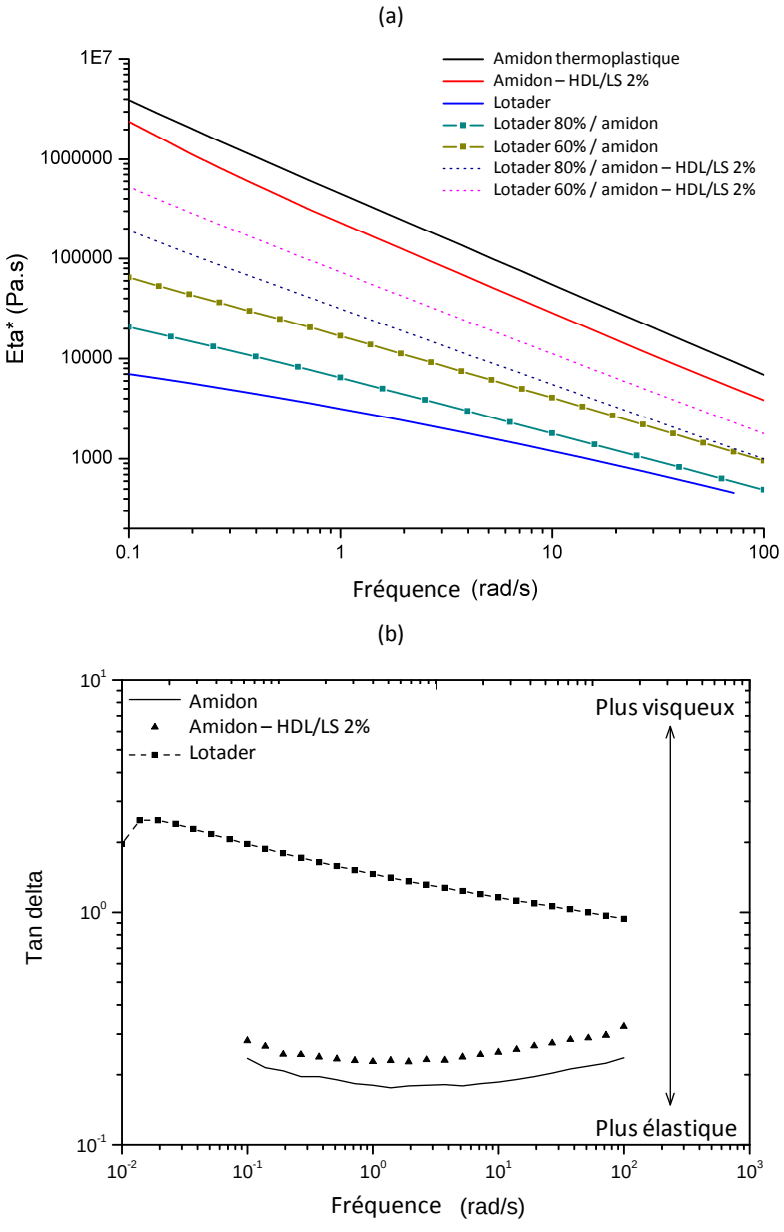


Figure 5 - 11. Viscosité (a) et tan δ (b) en fonction de la fréquence pour amidon thermoplastique, amidon – HDL/LS 2%, Lotader, Lotader 80% / amidon et Lotader 80% / amidon – HDL/LS 2%.

4.2.3. Caractérisation de la morphologie des mélanges polyéthylène / (amidon – HDL/LS)

Les morphologies des mélanges de polymères Lotader / amidon et Lotader / (amidon – HDL/LS) pour les différentes concentrations (80/20% et 60/40%) sont obtenues par microscopie électronique à balayage sur des échantillons cryofracturés et traités dans une solution d'acide chlorhydrique (concentration 5N) pour dissoudre la phase amylacée. Ce traitement permet d'obtenir un meilleur contraste. La phase amidon, minoritaire apparait en noir tandis que la phase Lotader, majoritaire apparait en gris (**Figure 5 - 12**). On observe une morphologie fine et homogène de gouttelette d'amidon (ou d'amidon – HDL/LS) dans une matrice de Lotader. Le diamètre des gouttelettes est de l'ordre de 0,5 µm. Cette faible dimension de la phase dispersée est dû à la présence de groupement anhydride maléique dans le Lotader, qui permet de diminuer la tension interfaciale entre l'amidon hydrophile et la partie polyéthylène hydrophobe de la molécule de Lotader.

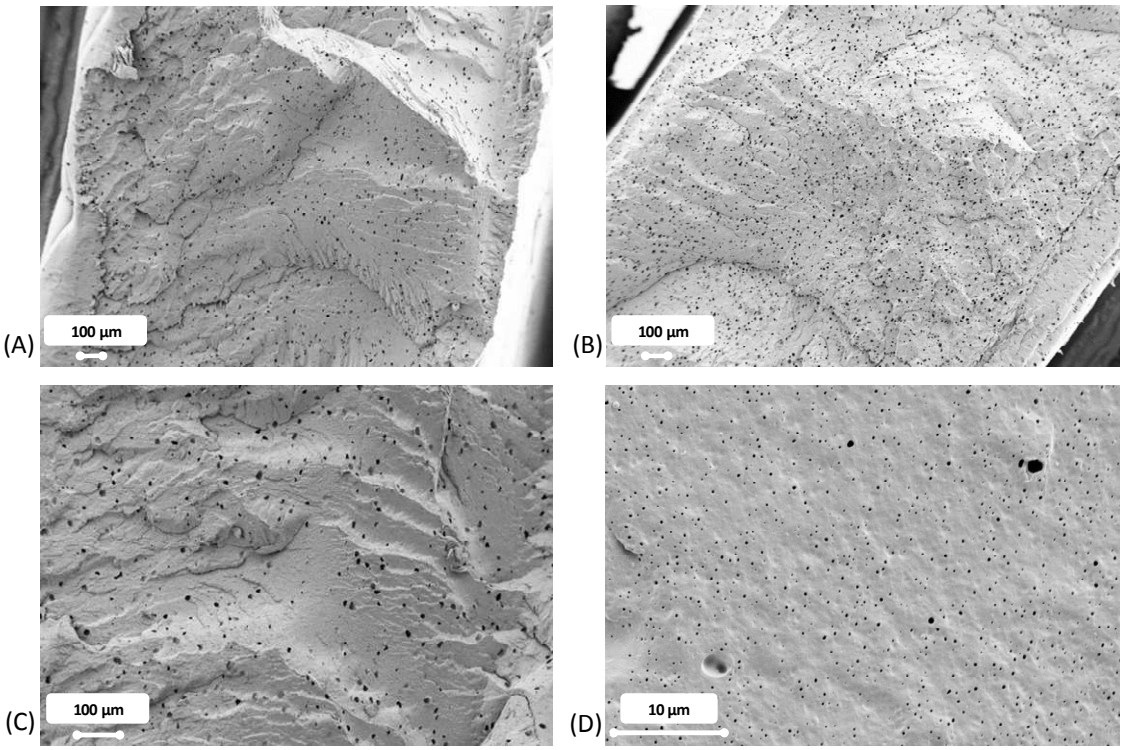


Figure 5 - 12. Images obtenues en microscopie électronique à balayage des mélanges (A) Lotader 80% / amidon, (B) Lotader 60% / amidon et (C) Lotader 80% / amidon – HDL/LS 1%, (D) Lotader 60% / amidon – HDL/LS 2%.

Un logiciel d'analyse d'image nous a permis de déterminer la distribution des diamètres des inclusions d'amidon (ou d'amidon – HDL/LS). On obtient ainsi un diamètre moyen de 0,3 µm pour le mélange Lotader 80% / amidon (**Figure 5 - 13 – courbe A**) et un diamètre moyen de 0,5 µm pour le mélange Lotader 60% / amidon (**Figure 5 - 13 – courbe B**). Ces données sont en accord avec la littérature [48] et avec le postulat que lorsque la quantité de phase dispersée augmente, la taille de la phase dispersée augmente elle aussi [39].

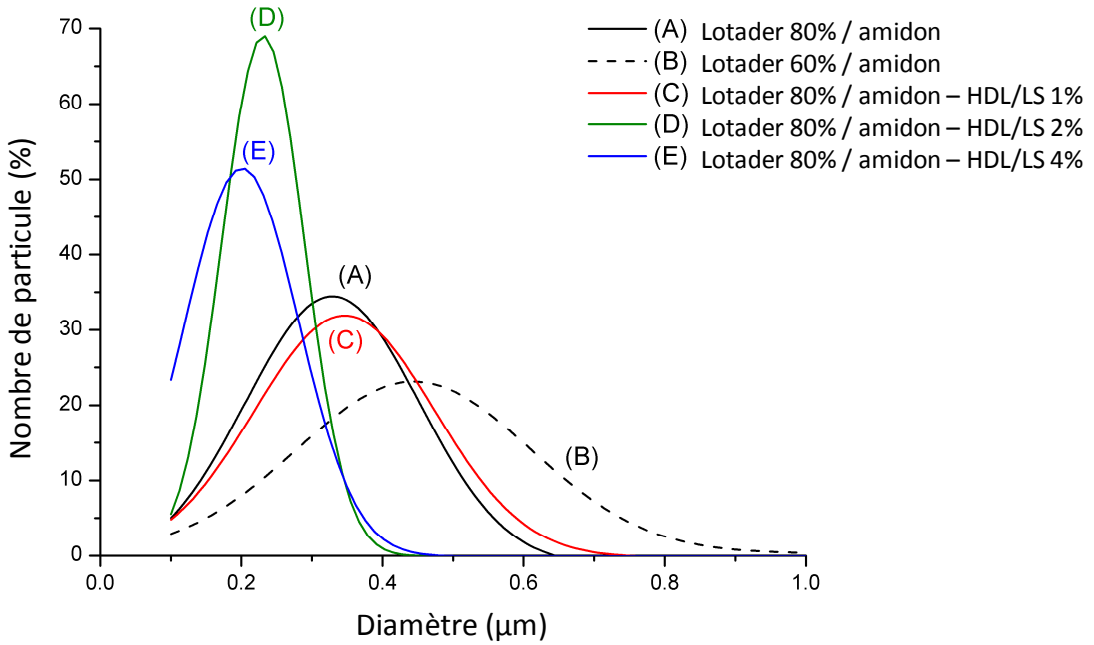


Figure 5 - 13. Distribution du diamètre de la phase dispersée (amidon) dans le Lotader pour les mélanges (A) Lotader 80% / amidon, (B) Lotader 60% / amidon, (C) Lotader 80% / amidon – HDL/LS 1%, (D) Lotader 80% / amidon – HDL/LS 2% et (E) Lotader 80% / amidon – HDL/LS 4%.

Les mélanges Lotader 80% / amidon (**Figure 5 - 13 – courbe A**) et Lotader 80% / (amidon – HDL/LS 1%) (**Figure 5 - 13 – courbe C**) ont un diamètre de goutte équivalent de 0,3 µm. Lorsque la concentration de nanocharges augmente, le diamètre moyen des gouttes de phase dispersée diminue pour atteindre environ 0,2 µm pour les mélanges Lotader 80% / (amidon – HDL/LS 2%) (**Figure 5 - 13 – courbe D**) et Lotader 80% / (amidon – HDL/LS 4%) (**Figure 5 - 13 – courbe E**).

4.2.4. Absorption d'eau et perméabilité à l'oxygène des mélanges polyéthylène / (amidon – HDL/LS)

Les propriétés de perméabilité des matériaux est un concept important du domaine du packaging. Dans la majorité des cas, l'emballage doit être imperméable à l'eau afin de prévenir la dégradation du contenu ou du matériau d'emballage, mais aussi résistant à l'oxygène pour prévenir toute oxydation du contenu.

Le cumul de la quantité d'eau absorbée par le Lotader pur et le mélange Lotader 80% / amidon, après 310 heures d'immersion dans l'eau, est respectivement de 0,4% et 2,5%. La quantité d'eau absorbée en présence d'amidon est bien plus importante du fait de la présence de groupements hydrophiles. Dans ce type de mélange, Lotader / phase amidon, c'est l'amidon, par son caractère hygroscopique qui est responsable de l'absorption de l'eau par le matériau. Les mélanges préparés avec seulement 20% massique de phase amidon – HDL/LS absorbent la même quantité d'eau que l'échantillon Lotader 80% / amidon ne contenant pas de nanocharges HDL/LS (**Figure 5 - 15 – b**). Dans les cas des mélanges préparés avec 40%

massique de phase amidon, l'ajout de nanocharges HDL/LS permet de réduire par cinq le coefficient de diffusion et par deux la quantité totale d'eau absorbée après 310 heures. Le mélange absorbe moins d'eau en présence des nanocharges. L'ajout de nanocharges, qui probablement réagissent avec l'amidon par un réseau de liaison hydrogène, réduit la quantité de groupe hydroxyle accessible aux molécules d'eau et réduit ainsi la quantité d'eau totale que le matériau peut absorber. Des résultats similaires ont été obtenus sur des mélanges amidon – montmorillonite ou amidon – kaolin [15, 27]. La diminution de la quantité d'eau absorbée lorsque la concentration en nanocharges augmente peut aussi être interprétée par la morphologie du mélange. Les nanocharges forment un réseau tortueux (**Figure 5 - 14**) qui rend plus difficile le passage des molécules d'eau et diminue ainsi le coefficient de diffusion (**Figure 5 - 15 – a**) [49].

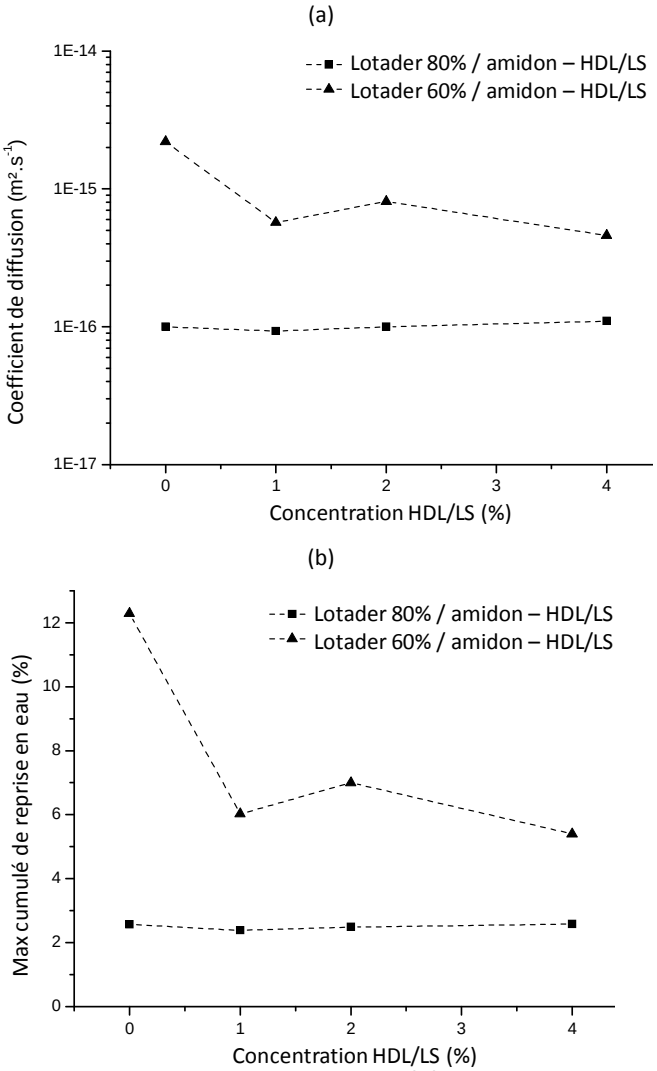


Figure 5 - 15. (a) Coefficient de diffusion dans l'eau et (b) maximum de reprise en eau pour les mélanges Lotader / amidon en fonction du taux de HDL/LS.

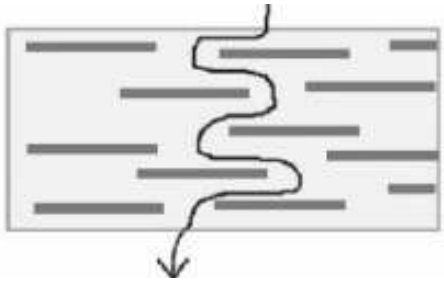


Figure 5 - 14. Phénomène de tortuosité dans un nanocomposite.

Le taux de transfert d'oxygène a été mesuré sur des films préparés à partir des différentes formulations des mélanges Lotader / amidon. On étudie dans un premier temps l'effet de la concentration en amidon dans une matrice de Lotader (**Figure 5 - 16**). L'augmentation de la phase amidon (de 20% à 40% massique) diminue fortement le taux de transfert d'oxygène du mélange. Ceci s'explique par le taux de transfert d'oxygène faible de l'amidon thermoplastique ~ 150 cc/(m².jour) par rapport au taux de transfert d'oxygène du polyéthylène (phase principale du Lotader) qui est pour le LDPE de ~ 10 000 cc/(m².jour). L'addition de nanocharges HDL/LS diminue d'autant plus le taux de transfert d'oxygène, probablement via le même mécanisme que pour l'absorption d'eau présenté plus haut correspondant à la formation d'un réseau tortueux de nanocharges.

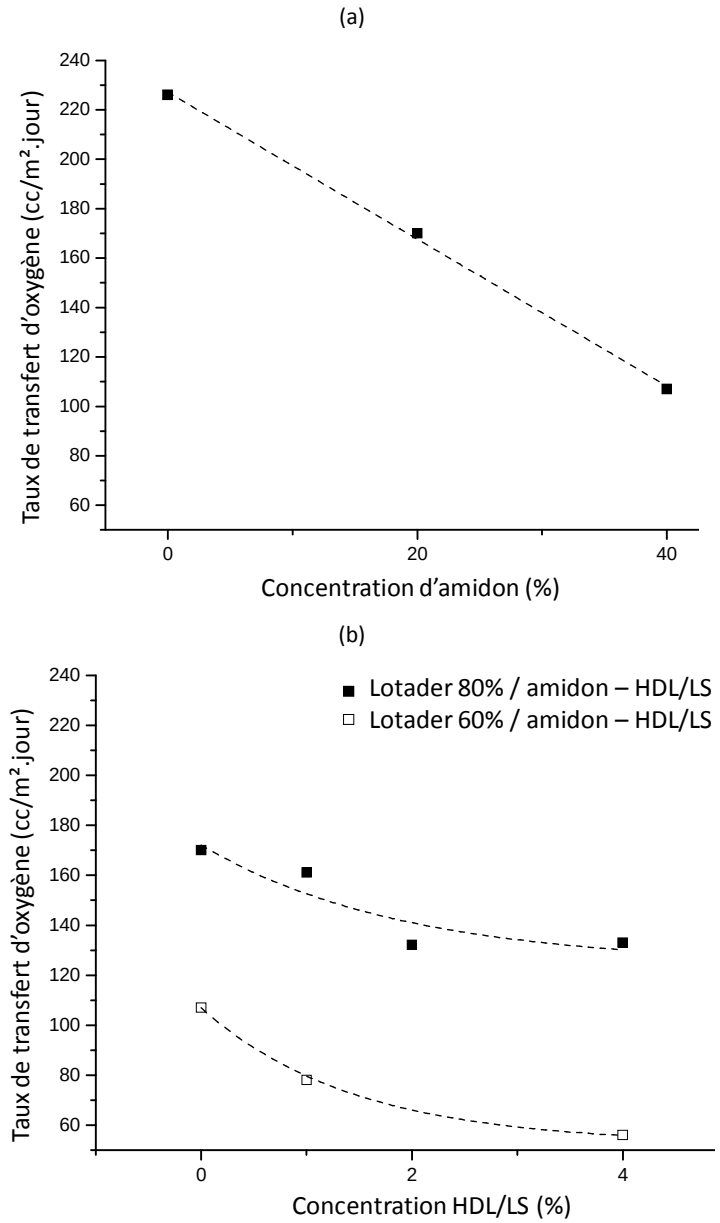


Figure 5 - 16. (a) Taux de transfert d'oxygène dans les mélanges Lotader / amidon (sans HDL/LS) et (b) dans les nanocomposites Lotader / amidon en fonction du taux de renfort en HDL/LS.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au domaine des nanocomposites à matrice polymère et celui des mélanges de polymères. Ces deux domaines d'études permettent la production de nouveaux matériaux ayant de meilleures propriétés que les polymères initiaux. S'agissant des nanocomposites à matrice polymère, l'obtention d'un matériau exfolié à l'échelle nanométrique permet généralement d'obtenir un renforcement mécanique du matériau initial, une perméabilité plus faible, un allégement du matériau et une transparence par rapport à un composite traditionnel. Concernant les mélanges de polymères, suivant la morphologie développée dans le matériau et l'affinité entre les composants, le matériau obtenu peut être une synergie favorable des propriétés de chaque constituant.

En collaboration avec une équipe du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de Clermont-Ferrand, des lignosulfonates de calcium ont été utilisées comme molécule organo-modifiante dans la synthèse d'hydroxyde double lamellaire de zinc et d'aluminium (Zn_2Al/LS). Cette synthèse s'effectue à température ambiante par co-précipitation en solution aqueuse. L'intercalation des lignosulfonate dans les feuillets d'hydroxyde double lamellaire et les étapes de lavage nécessaires à la production des nanocharges ont permis de supprimer (ou du moins de très fortement diminuer) la quantité de composés organiques volatiles responsables de l'odeur caractéristiques des lignosulfonates de calcium.

La démarche que nous avons retenue pour la production de nanocomposite à partir des charges HDL/LS a consisté à déterminer la dispersion des nanocharges dans un panel de matrices thermoplastiques. Les matrices thermoplastiques utilisées ont été variées : apolaires et hydrophobes, polaires et hydrophiles ou hydrosolubles. Nous avons ainsi mis en évidence le lien entre le paramètre de solubilité du polymère et le niveau de dispersion des nanocharges. Les matrices d'hydroxypropylcellulose (HPC) et d'amidon thermoplastique ont permis une dispersion fine des nanocharges HDL/LS, probablement grâce à l'eau qui agit comme un vecteur de dispersion des nanocharges. Nous avons remarqué que les propriétés des nanocomposites amidon – HDL/LS, sont améliorée significativement avec un ajout de seulement 1% de nanocharges par rapport aux propriétés mécaniques et barrière à l'oxygène de l'amidon thermoplastique seul.

Le second volet de ces travaux concerne les mélanges de polymères. Les nanocomposites amidon – HDL/LS, malgré un renforcement des propriétés mécaniques et barrière, restent sensibles à l'humidité et peu résistants. Mais l'incorporation de 20% massique d'une phase amidon – HDL/LS dans une matrice polyéthylène greffée anhydride maléique permet de conserver la ténacité du polyéthylène, de lui garder une bonne élongation à la rupture tout en augmentant la part de ressource renouvelable dans le matériau final. L'amélioration la plus significative concerne les propriétés barrières à l'oxygène. Le polyéthylène est très perméable à l'oxygène, ce qui limite son utilisation dans les matériaux d'emballage alimentaire. L'ajout de la phase amidon – HDL/LS permet de diminuer par un facteur de plus de trois fois la perméabilité à l'oxygène.

6. Annexe

Détermination du paramètre de solubilité

Le paramètre de solubilité est calculé à partir de la structure chimique des polymères. On utilise la méthode des groupements de Small, Van Krevelen et Hoy [2] qui permet de décomposer une molécule de polymère en groupement caractéristique et d'associer à chaque groupement caractéristique une énergie cohésive et un volume molaire. Le **Tableau 5 - 8** regroupe les structures chimiques des différents polymères étudiés dans ce travail de thèse. Pour chaque groupement, il existe une énergie cohésive et un volume molaire que l'on peut trouver dans la littérature. Ces valeurs varient d'une équipe de recherche à l'autre suivant les techniques employées pour les déterminer (**Tableau 5 - 9**). Pour notre étude, on donnera le paramètre de solubilité moyen obtenu par les données des différentes équipes de recherche.

Tableau 5 - 8. Structure des différents polymères utilisés.

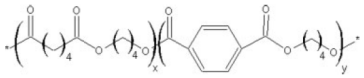
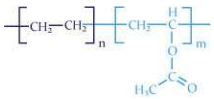
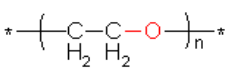
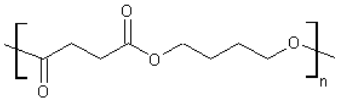
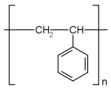
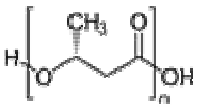
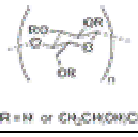
LDPE	**PBAT**	**EVA**
		
POE	**PBS**	**PS**
		
PA	**PHB**	**HPC**
		

Tableau 5 - 9. Energie cohésive et volume molaire des différents groupements caractéristiques.

Groupe	Ecoh (J/mol)					Vm (cm^3/mol)
	Hayes	*Fedors*	*Hoftyzer and Van Krevelen*	*Small*	*Hoy*	
$CH(CH_3)$-	7120	8140	10060	7505	7039	32.7
$-CH_2-$	4150	4940	4190	4498	4399	16.5
-COO-	14160	18000	13410	16340	18150	24.6
-CO-	--*	17370	--*	--*	--*	10.8
-O-	--*	3350	--*	--*	--*	3.8
Phenyl	23880	31940	25140	29507	33875	61.4
-CH-	--*	3430	--*	--*	--*	-1
-OH	--*	21850	--*	--*	--*	13

* On utilisera la valeur de Fedors dans ce cas

Par exemple, la molécule de Poly(oxyde d'éthylène) est composée de :

- Deux groupements méthylène $–CH_2-$,
- Un groupement oxygène -O-.

En utilisant les données d'énergie cohésive et de volume molaire de Fedors pour ces deux groupement et l'Equation 5 - 1, on détermine un paramètre de solubilité du poly(oxyde d'éthylène) égal à 19 $(J/cm^3)^{0,5}$ soit 9,3 $(cal/cm^3)^{0,5}$ (**Tableau 5 - 10**).

Tableau 5 - 10. Exemple de calcul du paramètre de solubilité sur le Poly(oxyde d'éthylène) en utilisant les paramètres de Fedors.

Groupe	Ecoh (J/mol)	Vm (cm^3/mol)
2 $-CH_2-$	2 x 4940	2 x 16.5
1 -O-	3350	3.8
Total	13230	36.8
δ $(J/cm^3)^{0,5}$	**19**	
δ $(cal/cm^3)^{0,5}$*	**9.3**	

* 1 $(J/cm^3)^{0,5}$ = 0.49 $(cal/cm^3)^{0,5}$

7. Références

[1] Kamigaito, O.; Fukushima, Y. & Doi, H. **(1984)**. Composite material composed of clay mineral and organic high polymer and method for producing the same. US Patent 4,472, 538, Toyota.

[2] Van Krevelen, D.W. **(1990)**. In properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. *Elsevier*, 3rd Edition, Amsterdam, pp 189-225.

[3] Karst, D. & Yang, Y. **(2005)**. Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 416-422.

[4] Pouteau, C.; Baumberger, S.; Cathala, B. & Dole, P. **(2004)**. Lignin- polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. *C.R. Biologies*, 327, 935-943.

[5] Lindberg, J. **(1967)**. Studies on thermodynamics of lignins and related polymers. II. Thermodynamics of solubility. *Suomen Kemistilehti*, B 40, 225-228.

[6] Thakore, I.M.; Desai, S.; Sarwade, B.D. & Devi, S. **(1999)**. Evaluation of compatibility of poly(vinyl chloride)/starch acetate blends using simple techniques. *Journal of applied polymer science*, 71, 1851-1861.

[7] Zhao, X.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, W.; Zhang, S. & Zhang, Q. **(2011)**. Polymer supported nanocomposites for environmental application: a review. *Chemical Engineering Journal,* 170, 381-394.

[8] Nguyen, T-P. **(2011)**. Polymer-based nanocomposites for organic optoelectronic devices: a review. *Surface and Coatings Technology,* 206, 742-752.

[9] Armentano, I.; Dottori, M.; Fortunati, E.; Mattioli, S. & Kenny, J.M. **(2010)**. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2126-2146.

[10] Tang, X.Z.; Kumar, P.; Alavi, S. & Sandeep, K.P. **(2012)**. Recent advances in Biopolymers and Biopolymer-Based nanocomposites for food packaging materials. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52, 426-442.

[11] Chivrac, F.; Kadlecova, Z.; Pollet, E. & Avérous, L. **(2006)**. Aromatic copolyester-based nanobiocomposites: elaboration, structural characterization and properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 14, 393-401.

[12] Vaia, R.A. & Giannelis, E.P. **(1997)**. Lattice model of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates. *Macromolecules*, 30, 7990-7999.

[13] Park, H.M.; Li, X.C.; Jin, C.Z.; Park, C.Y.; Cho, W.J. & Ha, C.S. **(2002)**. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 553-558.

[14] Chen, B.Q. & Evans, J.R.G. **(2005)**. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 61, 455-463.

[15] Carvalho, A.J.F.de.; Curvelo, A.A.S. & Agnelli, J.A.M. **(2001)**. A first insight on composite of thermoplastic starch kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 45,189-194.

[16] Wu, D.; Chang, P.R. & Ma, X. **(2011)**. Preparation and properties of layered double hydroxide-carboxymethylcellulose sodium/glycerol plasticized starch nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 86, 877-882.

[17] Wihelm, H.-M.; Sierakowski, M.-R.; Souza, G.P. & Wypych, F. **(2003)**. The influence of layered compounds on the properties of starch/layered compound composites. *Polymer International*, 52, 1035-1044.

[18] Bagdi, K.; Muller, P. & Pukanszky, B. **(2006)**. Thermoplastic starch/layered silicate composites: structure, intercalation, properties. *Composites Interfaces*, 13, 1-17.

[19] Chiou, B.S.; Yee, E.; Wood, D.; Shey, J.; Glenn, G. & Orts, W. **(2006)**. Effects of processing conditions on nanoclay dispersion in starch-clay nanocomposites. *Cereal Chemistry*, 83, 300-305.

[20] Park, H.M.; Lee, W.K.; Park, C.Y.; Cho, W.J. & Ha, C.S. **(2003)**. Environmentally friendly polymer hybrids. Part I. Mechanical, thermal and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 38, 909-915.

[21] Wihelm, H.-M.; Sierakowski, M.-R.; Souza, G.P. & Wypych, F. **(2003)**. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52, 101-110.

[22] Chivrac, F.; Pollet, E.; Schmutz, M. & Avérous, L. **(2008)**. New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites. *Biomacromolecules*, 9, 896-900.

[23] Leroux, F. **(2006)**. Organo-modified anionic clays into polymer compared to smectite-type nanofiller: potential applications of the nanocomposites. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6, 303-315.

[24] Utracki, L. A.; Sepehr, M. & Boccaleri, E. **(2007)**. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). *Polymer for Advanced Technologies*, 18, 1-37.

[25] Hennous, M.; Derriche, Z.; Privas, E.; Navard, P.; Verney, V. & Leroux, F. **(2013)**. Lignosulfonate interleaved layered double hydroxide: a novel green organoclay for bio-related polymer. *Applied Clay Science*, 71, 42-48.

[26] Peters, J.; Fischer, K. & Fischer, S. **(2008)**. Characterization of emissions from thermally modified wood and their reduction by chemical treatment. *BioResources,* 3(2), 491-502.

[27] Huang, M-F.; Yu, J-G. & Ma, X-F. **(2004)**. Studies on the properties of montmorillonite – reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45(20), 7017-7023.

[28] Myllarinen, P.; Buléon, A.; Lahtinen, R. & Forssell, P. **(2002)**. The crystallinity of amylose and amylopectine films. *Carbohydrate Polymers*, 48, 41-48.

[29] Goring, D.A.I.; Vuong, R.; Gancet, C. & Chanzy, H. **(1979)**. The Flatness of Lignosulfonate macromolecules as demonstrated by electron microscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 24, 931-936.

[30] Baumberger, S.; Lapierre, C.; Monties, B.; Lourdin, D. & Colonna, P. **(1997)**. Preparation and properties of thermally moulded and cast lignosulfonates-starch blends. *Industrial Crops and Products*, 6, 253-258.

[31] Morais, L.C.; Curvelo, A.A.S. & Zambon, M.D. **(2005)**. Thermoplastic starch-lignosulfonate blends. 1. Factorial planning as a tool for elucidating new data from high performance size-exclusion chromatography and mechanical tests. *Carbohydrate Polymers*, 62, 104-112.

[32] Van Soest, J.J.G.; Hulleman, S.H.D. & Vliegenthart, J.F.G. **(1996)**. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, 5, 11-22.

[33] Chung, Y-L. & Lai, H-M. **(2010)**. Preparation and properties of biodegradable starch-layered double hydroxide nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 80, 525-532.

[34] Van Soest, J.J.G.; Hulleman, S.H.D.; De Wit, D. & Vliegenthart, J.F.G. **(1996)**. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 39, 225-232.

[35] Magalhães, N.F. & Andrade, C.T. **(2009)**. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers*, 75, 712-718.

[36] Bikiaris, D. & Panayiotou, C. **(1998)**. LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. *Journal of applied Polymer Science*, 70(8), 1503-1521.

[37] Yoo, S.I.; Lee, T.Y.; Yoon, J-S.; Lee, I-M.; Kim, M-N. & Lee, H.S. **(2002)**. Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(4), 767-776.

[38] Rodriguez-Gonzalez, F.J.; Ramsay, B.A. & Favis, B.D. **(2003)**. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, 44(5), 1517-1526.

[39] Bikiaris, D. & Panayiotou, C. **(1998)**. LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(8), 1503-1521.

[40] Yoo, S.I.; Lee, T.Y.; Yoon, J-S.; Lee, I-M.; Kim, M-N. & Lee, H.S. **(2002)**. Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(4), 767-776.

[41] Dubois, P. & Narayan, R. **(2003)**. Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends. *Macromolecular Symposia*, 198, 233-243.

[42] Liu, W.; Wang, Y-J. & Sun, Z. **(2003)**. Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2904-2911.

[43] Raquez, J-M.; Nabar, Y.; Narayan, R. and Dubois, P. **(2011)**. Preparation and characterization of maleated thermoplastic starch-based nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 639-647.

[44] Favier, V.; Chanzy, H. & Cavaille, J.Y. **(1995)**. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28, 6365–6367.

[45] Alexandre, M. & Dubois, P. **(2000)**. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.

[46] Grace, H.P. **(1982)**. Dispersion phenomena in high-viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical engineering communications*, 14(3-6), 225-277.

[47] Bousmina, M.; Ait-Kadi, A. & Faisant, J.B. **(1999)**. Determination of shear rate viscosity from batch mixer data. *Journal of rheology*, 43, 415-433.

[48] Bastioli, C.; Bellotti, V.; Cella, G.D.; Del Giudice, L.; Montino, S. & Perego, G. **(1997)**. Biodegradable polymeric compositions comprising starch and a thermoplastic polymer. *European Patent* EP 0 937 120 B1.

[49] Cyras, V.P.; Manfredi, L.B.; Ton-That, M-T. & Vázquez, A. **(2008)**. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.

Synthèse et Perspectives

Synthèse et Perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la chaire Industrielle Bioplastiques et porte sur l'utilisation des ressources renouvelables pour le développement de nouveaux matériaux, avec pour principaux objectifs de :

1) Développer de nouvelles méthodes d'élaboration de matériaux ligno-cellulosiques. Cela implique de travailler à la fois sur l'organisation macroscopique de la matière (fibre naturelle) mais aussi sur ses différents constituants (lignine, pectine…).
2) Caractériser, dans un premier temps, les différentes propriétés des matériaux élaborés et analyser les mécanismes. Puis, dans un second temps, apporter des pistes d'amélioration dans l'élaboration des matériaux (pré-traitement, formulation, mise en forme…).

L'élaboration de matériaux à partir de la biomasse est un domaine vaste de recherche notamment par la multiplicité de matière première disponible soit directement (cellulose, lignine, PHA, amidon, chitine…) soit indirectement (PLA, PA…) ainsi que par les méthodes d'élaboration disponibles (solution, mélange de polymère, composite…). Nous avons choisi de développer à partir de la matière ligno-cellulosique (fibres et constituants) trois nouvelles méthodes d'élaboration de matériaux à partir de biomasse couvrant le domaine des composites, la mise en forme à partir des hautes pressions et les nanocomposites, en choisissant de travailler sur :

1) L'élaboration et l'amélioration de panneaux de process composés de fibres de plantes annuelles et de lignosulfonate de calcium.
2) Le développement d'un procédé de compression à haute pression de la cellulose.
3) La caractérisation de nanocharges d'hydroxyde double lamellaire modifié par des lignosulfonates et leur utilisation dans les thermoplastiques et les mélanges de polymères.

1. Panneaux ligno-cellulosiques

Nous nous sommes intéressés aux panneaux préparés à partir de fibres naturelles issues de plantes annuelles et d'un co-produit de l'industrie du papier, le sulfonate de lignine ou lignosulfonate. On utilise dans ce procédé la capacité qu'à la lignine à lier la matière végétale. Dans un premier temps, nous avons préparé par compression à chaud des panneaux composés à 70% massique de fibres de variétés différentes. Les fibres de lin ont permis de fabriquer les panneaux les plus résistants mécaniquement. L'étude de ces mélanges nous a permis de développer des stratégies d'amélioration visant à augmenter l'interaction entre les fibres de lin et la matrice de lignosulfonate afin d'améliorer les propriétés mécaniques des panneaux. Ainsi, un traitement chimique de la fibre permet d'extraire les cires présentes sur la

surface et d'améliorer l'interaction fibre-lignosulfonate. Les panneaux ainsi préparés présentent une résistance à la flexion améliorée. Nous avons aussi étudié l'ajout d'un nouveau type de compatibilisant, les pectines, qui apparaissent jouer un rôle clé dans l'interaction entre les fibres de lin et la matrice de lignosulfonate, renforçant ainsi les propriétés mécaniques des panneaux. L'incorporation de pectine permet de conserver le caractère renouvelable du matériau et sa manipulation est plus aisée, moins coûteuse et plus sûre que les traitements chimiques développés dans ce travail.

Ceci étant, l'extraordinaire complexité de la biosynthèse capable de mélanger finement les différents composés d'une fibre végétale et d'en tirer les meilleures synergies est absente de notre mise en forme. Les composites que nous avons préparés n'ont pas des propriétés comparables à celles de composite optimisés. Il est possible de dégager plusieurs voies pour améliorer les propriétés des composites :

1. **Améliorer les propriétés de la matrice.** Ceci peut se faire par différentes voies, la plus étudiées est la modification chimique. Dans notre étude, il pourrait être intéressant de renforcer notre matrice lignosulfonate par les nanocharges d'hydroxyde double lamellaire que nous avons étudiés au chapitre 5 « Nanocomposite hybride biosourcé » et qui montrent en plus d'un renforcement mécanique une capacité à bloquer les composés volatils responsable de l'odeur caractéristique des lignines.
2. **Améliorer l'interface lignine-fibres.** L'étude sur l'ajout de pectine a montré un grand intérêt dans l'amélioration de l'interaction fibre-matrice des panneaux. Une étude plus approfondie sur l'impact du type de pectine permettant le renforcement de l'interaction fibre-matrice pourrait être intéressante. D'autre part, les traitements chimiques permettant d'attaquer la couche cireuse des fibres a montré des résultats intéressants dans le renforcement des propriétés mécaniques. L'épiderme des végétaux pourraient aussi être complètement supprimé par des traitements enzymatiques en préservant la qualité des fibres. Les fibrilles de cellulose seraient alors plus accessibles pour former des interactions avec la lignine et l'adhésion pourrait en être améliorée.
3. **Améliorer les propriétés des fibres.** C'est très difficile à faire à notre niveau. Une sélection de variétés plus adaptées au renforcement des composites est en cours chez les producteurs de fibres. L'utilisation d'autres fibres d'origine renouvelable telle que la cellulose régénérée ou les déchets d'éponges végétales pourrait être étudiée.

2. Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression

Les limites dans l'élaboration de matériaux à partir de cellulose par dissolution-coagulation ou dérivation nous ont poussés à développer une nouvelle démarche de mise en forme de la cellulose. Inspiré du procédé de frittage des poudres métalliques ou céramiques, la cellulose subit une compression à haute pression et sous température. Nous avons ainsi

construit une presse permettant de comprimer jusqu'à 2,5 GPa des échantillons de cellulose de quelques millimètres de diamètre. Nous avons pu produire des disques blancs et compacts de fibres de coton. Les techniques de nanoindentation et d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été utilisés afin d'évaluer les propriétés mécaniques des échantillons de coton comprimés. Cette première étude nous a permis de fixer un protocole de mise en forme et de caractérisation de ce type de matériau. Les observations morphologiques des échantillons ont montré une déstructuration, sous l'effet de la pression, des fibres de coton. L'étude d'un panel de cotons aux propriétés variées nous a permis de déterminer un paramètre influent de cette compression. La finesse de la fibre joue un rôle important dans la déstructuration des microfibrilles, plus le diamètre de la fibre est important (c'est-à-dire que sa finesse est élevée) moins les fibres sont résistantes et plus le phénomène de déstructuration se produit sous l'effet de la pression.

Malgré des perspectives nouvelles dans l'élaboration de matériaux cellulosiques sans étape de dissolution-coagulation ou de dérivation, le degré de déstructuration de la fibre n'est pas suffisant pour permettre une « quasi-fusion » de la cellulose et ainsi mener à la production d'échantillons transparents. Il est cependant possible de dégager différentes améliorations et perspectives :

1. **Améliorer le protocole de mise en forme et la caractérisation.** L'étude s'est portée sur un nombre restreint d'échantillon. Il serait intéressant de dupliquer les mesures pour obtenir des résultats plus fiables. La caractérisation plus approfondies des fibres de coton initiales serait elle aussi intéressante, notamment la caractérisation du degré de polymérisation ou l'analyse mécanique par nanoindentation des fibres initiales de coton. Gindl *et al.*[2] ont ainsi récemment mesurés par nanoindentation le module élastique de fibre de cellulose régénérée.
2. **Étendre les sources de matières fibreuses.** L'étude sur la variété de coton, qui a montré une différence selon la finesse de la fibre initiale, pourrait être élargis à d'autres fibres cellulosiques : fibre de plantes annuelles (lin, chanvre…), pâte de bois, cellulose bactérienne, fibre de cellulose régénérée.
3. **Traitements des fibres.** L'impact de la fibre initiale sur le degré de déstructuration semble grand. Il serait aussi intéressant de travailler sur un pré-traitement des fibres (chimique ou enzymatique) qui permettraient d'aider la déstructuration, voire une « quasi-fusion » de la cellulose.
4. **Impact sur la cristallinité.** L'étude de l'évolution de la cristallinité de la cellulose sous pression pourrait être explorée davantage afin de déterminer si un changement de la maille cristalline de la cellulose peut être induit après un essai de compaction à haute pression.

[2] Gindl, W.; Reifferscheid, M.; Adusumalli, R-B.; Weber, H.; Röder, T.; Sixta, H. & Schöberl, T. **(2008)**. Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation. *Polymer*, 49(3), 792-799.

3. Nanocomposite hybride biosourcé

Les propriétés des matériaux biosourcés sont souvent trop limitées pour être utilisés dans des applications durables à haute valeur ajoutée. Le développement des nanocomposites biosourcés et des mélanges de polymères biosourcés permet parfois de répondre à cette demande en alliant les polymères conventionnels et matériaux biosourcés. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à des nanocomposites alliant à la fois une matrice biosourcée, l'amidon thermoplastique ainsi qu'une nanocharge, les hydroxydes doubles lamellaires modifiés par la lignosulfonate (HDL/LS). Nous avons ainsi caractérisé cette nanocharge HDL/LS dans une matrice d'amidon et utilisé ce matériau dans un mélange de polymère de type polyéthylène. Nous avons obtenu, par ajout d'une faible quantité d'HDL/LS (1%), une amélioration des propriétés mécaniques et de perméabilité de l'amidon. Le processus d'intercalation de lignosulfonate dans des hydroxydes double lamellaire a permis une réduction significative du dégagement de composés organiques volatils responsable de l'odeur caractéristique des lignosulfonates. L'incorporation de ce matériau, amidon nanochargé HDL/LS, dans une matrice de type polyéthylène a permis une augmentation de la part biosourcée dans le matériau final qui conserve la ténacité du polyéthylène tout en diminuant sa perméabilité à l'oxygène.

Cette première étude a permis de fixer un cadre d'étude pour les nanocharges HDL/LS et permet de dégager des voies d'amélioration et des perspectives :

1. **Mise en forme des nanocomposites amidon-HDL/LS.** La formulation de ce matériau pourrait être optimisée afin d'améliorer les proportions des différents constituants et notamment celle des plastifiants (glycérol, eau ou autres plastifiants connus de l'amidon). L'ordre de mélange entre amidon, nanocharge et plastifiant est d'une grande importance pour l'obtention de nanocomposite exfolié. De même le mélange entre matrice de type polyéthylène et nanocomposite amidon pourrait être optimisé.
2. **Résistance au feu.** Une propriété intéressante pour ce type de nanocomposite est leur capacité de résistance au feu. Il serait intéressant de tester cette propriété sur des nanocomposites préparés à partir d'HDL/LS. De plus, les lignosulfonates sont déjà étudiées pour leur résistance au feu notamment grâce à leur teneur en carbone et leur capacité à former une couche protectrice intumescente de carbone[3].

[3] Réti, C.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. & Delobel, R. **(2008)**. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 628-635.

Publications scientifiques

1. Panneaux ligno-cellulosiques

Carbohydrate Polymers 93 (2013) 300–306

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Preparation, processing and properties of lignosulfonate–flax composite boards

Edwige Privas [1], Patrick Navard [*,1]

Mines ParisTech, CEMEF – Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, BP 207, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2 December 2011
Received in revised form 17 April 2012
Accepted 26 April 2012
Available online 5 May 2012

Keywords:
Fibreboard composite
Flax fibres
Lignosulfonate
Mechanical properties
Surface treatment
Pectin

ABSTRACT

Hemp, hay, straw for animal litters, raffia and sisal stems, abaca and jute bleached pulp fibres, miscanthus stems and flax fibres were mixed to lignosulfonate at 70% filler concentration and compressed in the form of 5 cm-thick boards. Flax was found to give the best mechanical properties measured in bending mode and used for all tests. Several methods able to improve adhesion between matrix and flax fibres were studied. A treatment of flax fibres with NaOH–water was found to decrease the mechanical properties of composites. Ethanol or dichloromethane solvents that are known to dewax flax fibre surfaces improve the mechanical properties of final board. The addition of pectin to the lignosulfonate matrix was found to improve the mechanical properties in the same order of magnitude as with the ethanol treatment. Both methods improve the flexural strength by 60% while keeping the elastic modulus constant. Mechanical improvement shows that these two methods are increasing the lignosulfonate/flax fibre interfacial adhesion. The best compositions have mechanical properties above the normalized minimum required for wood-based boards.

2. Compaction/Déstructuration de la cellulose sous haute pression

Cellulose (2013) 20:1001–1011
DOI 10.1007/s10570-013-9924-4

ORIGINAL PAPER

Destructuration of cotton under elevated pressure

Edwige Privas · Eric Felder · Patrick Navard

Received: 13 November 2012 / Accepted: 5 April 2013 / Published online: 16 April 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract Dry and wet cotton linters were compressed under elevated pressure in a home-made Bridgman anvil press designed to reach 2.5 GPa and 180 °C. The structural organisation of cotton was changed under the joint action of temperature and pressure. Cotton having high moisture content shows that only a thin surface layer is partially destructured to a compact mat of nanofibres, while the initial cotton fibres are only deformed inside the sample. For dried cotton, the whole sample undergoes a destructuration into a compact mat of nanometre-sized fibres. The mechanical properties were studied by nano-indentation and dynamic mechanical analysis. Compressed dry cotton has higher modulus (10.3 GPa) than wet cotton (6.8 GPa). We postulate that the transverse elastic modulus of cotton microfibrils is around the value of 10 GPa. This work showed that nano-sized fibrils can also be separated in the solid state without flow, and re-compacted to form a solid object.

Keywords Cellulose · Cotton · High Pressure · Microfibrils · Mechanical properties · Morphology

Cellulose (2013) 20:1013–1022
DOI 10.1007/s10570-013-9928-0

ORIGINAL PAPER

Influence of cotton variety on compression and destructuration abilities under elevated pressure

Edwige Privas · Gérard Gawrysiak · Marie-Elyse Lapeyre · Mireille Poitel · Patrick Navard

Received: 14 December 2012 / Accepted: 9 April 2013 / Published online: 21 April 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract Fourteen cotton samples of various strength, maturity and fineness were compressed in the same conditions at elevated pressure (2.0 GPa) and temperature (120 °C) in a home-made Bridgman anvil press designed to process samples of about 20 mm diameter. The influence of cotton properties to the abilities to be compacted into a solid 3D object was studied by mechanical measurements (nano-indentation and DMA) and scanning electron morphology observations. No influence of maturity ratio was observed. But strength and fineness were important parameters. It was shown that the lower are the mechanical properties of the cotton fibres (low strength or large fineness value), the easier it is to compact them. By observing the morphology of compacted samples, it was shown that compaction is linked to the destructuration of fibres under pressure down to the nanofibrillar level.

Keywords Cotton · Variety · High pressure · Fineness · Mechanical properties · Morphology

3. Nanocomposite hybride biosourcé

Applied Clay Science 71 (2013) 42–48

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research paper

Lignosulfonate interleaved layered double hydroxide: A novel green organoclay for bio-related polymer

Mohammed Hennous [a], Zoubir Derriche [a], Edwige Privas [b], Patrick Navard [b,1], Vincent Verney [c], Fabrice Leroux [c,*]

[a] Laboratoire de physico chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – BP 1505 El M'naouer, Oran 31000, Algeria
[b] Mines Paris Tech, CEMEF – Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, BP 207, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France
[c] Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, ICCF, CNRS, UMR 6096, Université Blaise Pascal, F-63177 Aubière, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 April 2012
Received in revised form 15 October 2012
Accepted 16 October 2012
Available online 8 December 2012

Keywords:
Layered double hydroxides
Hydrotalcite-like materials
Organoclays
Polyester bio-nanocomposites
Relation dispersion state and rheological properties

ABSTRACT

New organic inorganic layered double hydroxide (LDH) organoclays are assembled through coprecipitation with lignosulfonate (LS) interleaved inorganic host structure sheets. The biopolymer is found to accommodate the interlayer space adopting a bilayer molecular arrangement resulting in a basal spacing of 2.54 nm. However the crystallinity of the resulting bio-organoclay is weak, probably due to the difficulty of the inorganic sheets to be built on amorphous polymer chain, the latter inducing low structural ordering. An organoclay of composition Zn_2Al/LS is subsequently used as filler in three bio-related polyesters, poly(lactic) acid (PLA), poly(butylene) succinate (PBS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). Melt polymer extrusion using 5 wt.% organoclay loading yields polyester nanocomposite with a nanocomposite structure largely intercalated for both PLA and PBS (Δd (expansion) > 6 nm) while a non miscible structure is obtained for PBAT. The incorporation of hydrophilic Zn_2Al/LS platelets decreases the water/polymer contact angle of about 10° for the LDH/LS PBAT composite only. A strong increase of the complex viscosity $|\eta^*|$ is observed for both nanocomposites Zn_2Al/LS PLA and PBS compared to the polyester itself. This is explained on the basis of a chain extender behavior of the intercalated Zn_2Al/LS platelets towards polymer chains as evidenced on the Cole Cole representation showing an increase of the real viscosity in the low-ω region. In opposition a strong decrease in $|\eta^*|$ is observed for PBAT, underlining a plasticizing effect of the organoclay filler. Comparatively, the thermal stability of PLA is slightly enhanced with an increase of $T_{0.5}$ value while PBS and PBAT bio-nanocomposites degrade at slightly lower temperature.

Carbohydrate Polymers 96 (2013) 91–100

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Preparation and properties of blends composed of lignosulfonated layered double hydroxide/plasticized starch and thermoplastics

Edwige Privas [a], Fabrice Leroux [b], Patrick Navard [a,*]

[a] Mines ParisTech, CEMEF – Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, Rue Claude Daunesse, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis cedex, France[1]

[b] Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), Université Blaise Pascal, CNRS, UMR 6096, ICCF, F-63177 Aubière, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 January 2013
Received in revised form 10 March 2013
Accepted 12 March 2013
Available online 19 March 2013

Keywords:
Layered double hydroxide
Lignosulfonate
Starch
Nanocomposite
Polyethylene
Polymer blend

ABSTRACT

Layered double hydroxide prepared with lignosulfonate (LDH/LS) can be easily dispersed down to the nanometric scale in thermoplastic starch, at concentration of 1 up to 4 wt% of LDH/LS. They can thus be used as a bio-based reinforcing agent of thermoplastic starch. Incorporation of LDH/LS in starch must be done using LDH/LS slurry instead of powder on order to avoid secondary particles aggregation, the water of the paste being used as the starch plasticizer. This reinforced starch was used for preparing a starch–polyolefine composite. LDH/LS–starch nanocomposites were mixed in a random terpolymer of ethylene, butyl acrylate (6%) and maleic anhydride (3%) at concentrations of 20 wt% and 40 wt%. With a 20% loading of (1 wt% LDH/LS in thermoplastic starch), the ternary copolymer is partially bio-based while keeping nearly its original processability and mechanical properties and improving oxygen barrier properties. The use of layered double hydroxides is also removing most odours linked to the lignin phase.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Matériaux ligno-cellulosiques *« Élaboration et Caractérisation »*

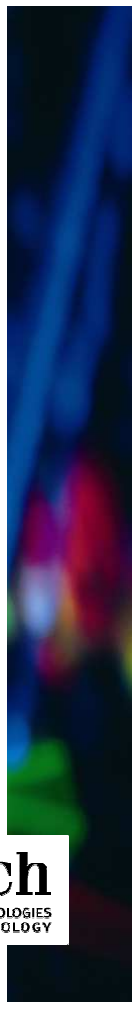
RESUME : L'objectif de ce travail est de développer l'utilisation de la biomasse ligno-cellulosique dans le domaine des matériaux. Ce travail explore trois voies différentes d'utilisation de la ligno-cellulose afin de balayer un large spectre de constituants et de matériaux finaux. La première voie concerne l'incorporation de fibres naturelles dans la fabrication de panneaux utilisant la lignine comme adhésif. Des améliorations dans la fabrication de ces panneaux de fibres ont été apportées, par traitement chimique ou ajout de nouveaux compatibilisants, permettant un renforcement des propriétés mécaniques. La seconde voie a consisté à développer un procédé original de mise en forme sous haute pression testé et mis en place sur du coton dans le but d'obtenir des objets tridimensionnels sans étape de dissolution/régénération de la cellulose. Une fois le protocole défini, les effets des paramètres de mise en forme et de la variété de coton sur la microstructure et les propriétés mécaniques des objets en coton compressé ont été étudiés. Enfin, une troisième voie à consisté à élaborer des matériaux nanocomposites à partir d'hydroxydes double lamellaire modifiés par la lignine (HDL/LS). L'utilisation de cette nanocharge dans l'amidon a montré une capacité de renforcement pour un faible taux de charge. Ce composite amidon-(HDL/LS) a ainsi été utilisé avec une matrice polyéthylène afin d'augmenter la part renouvelable de la matrice sans diminuer significativement ses propriétés mécanique. Ce travail permet d'envisager des développements futurs pour ces différents matériaux développés et offre ainsi de nouvelles possibilités d'utilisation de la biomasse ligno-cellulosique dans l'élaboration de matériaux techniques.

Mots clés : Fibres naturelles, Lignine, Cellulose, Panneaux, Haute pression, Nanocharge

Ligno-cellulose based materials *"Process forming and Characterization"*

ABSTRACT : This work aims at developing new ligno-cellulosic biomass based materials as a way for giving added value to this raw material. This study aimed at developing three different new ways of using ligno-cellulosic components to get a large overview of the possible technical materials. The first way deals with the preparation of natural fibres filled lignin fibreboard panels. Improvements in panels forming have been achieved by using either chemical treatment or novel compatibilisation to improve the strength of the prepared fibreboards. In a second way, an original forming process by high pressure has been tested and carried out on cotton fibres in order to produce 3D objects without dissolution/coagulation processes of cellulose. After setting up the forming procedure, effects of process parameters and cotton variety on microstructures and mechanical properties of highly compressed cotton have been studied. Finally, a third way was the study of new nanocomposites made of layered double hydroxide modified by lignin (LDH/LS). Using such nanofillers into thermoplastic starch turned out to be an efficient solution to reinforce mechanical properties with low nanofillers loading. This starch-(LDH/LS) nanocomposite was also blended with polyethylene to increase the bio-content without a degradation of the mechanical properties. This study is an advanced basis for a further development of these three different materials and offers a broad range of applications suitable for the preparation of new technical materials.

Keywords : Natural fibres, Lignin, Cellulose, Fibreboard, High pressure, Nano-particle



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY