

STRATÉGIES POUR L'AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET DE LA RÉACTION AU FEU DES BIOCOMPOSITES PAR DES TRAITEMENTS DE SURFACE DES FIBRES NATURELLES

Anne BERGERET, Laurent FERRY, Clément LACOSTE

IMT Mines Alès

Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA)

UPR Polymères Composites et Hybrides (PCH)

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION

- 1.1 Qu'est ce qu'un biocomposite?
- 1.2 Pourquoi développer des biocomposites?

2. QUELLES STRATEGIES POUR AMELIORER LES PROPRIETES MECANIQUES DES BIOCOSITES?

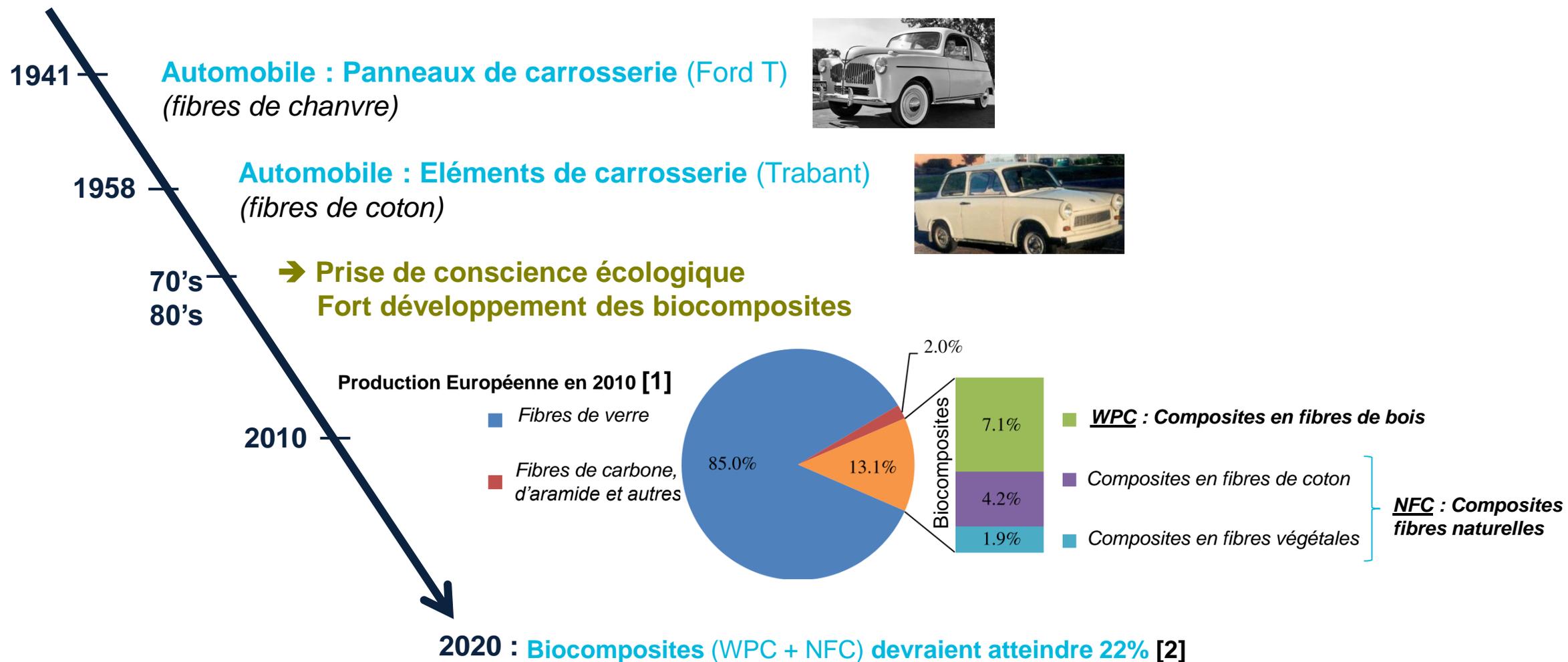
- 2.1 Les différentes stratégies
- 2.2 Un exemple : composites époxy/lin

3. QUELLES STRATEGIES POUR AMELIORER LA REACTION AU FEU DES BIOCOSITES?

- 3.1 Les différentes stratégies
- 3.2 Un exemple : composites polybutylène succinate (PBS)/lin

4. QUELLES PERSPECTIVES? QUELS VERROUS SCIENTIFIQUES A LEVER ?

■ Matériau constitué totalement ou partiellement d'éléments issus de végétaux





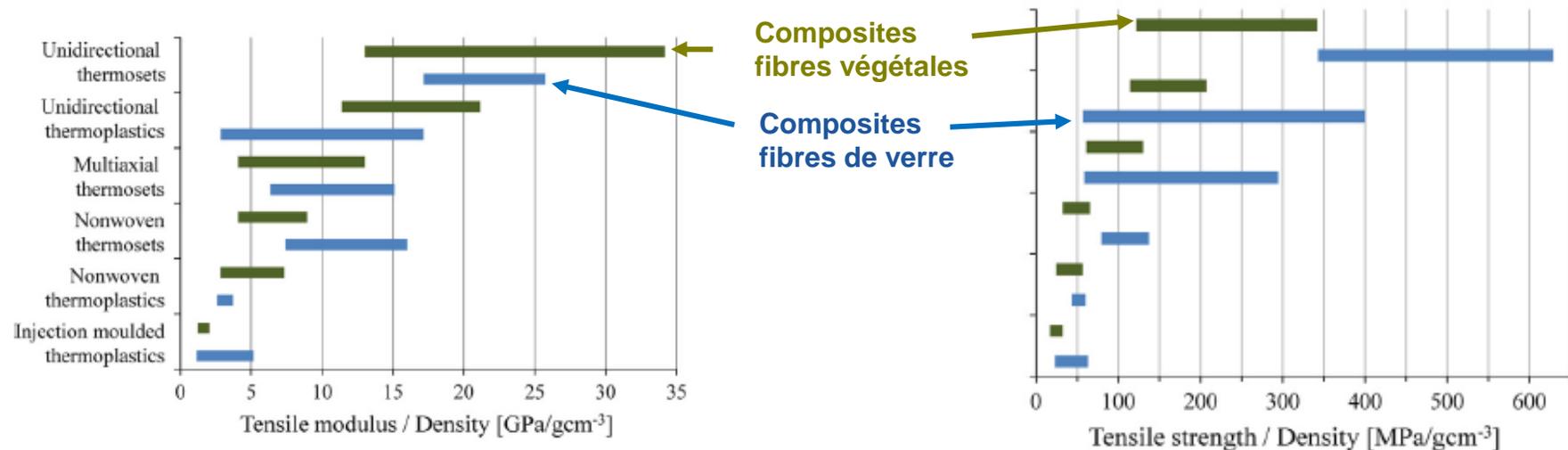
■ Pour leur plus **faible impact environnemental** par rapport à des composites conventionnels (verre, carbone)

- **Origine renouvelable** des renforts végétaux
 - ▶ France : 80% des fibres végétales produites en Europe (lin, chanvre)



■ Pour leurs **bonnes propriétés mécaniques spécifiques** (rigidité, contrainte) par rapport à des composites conventionnels [3]

- **Faible densité** des renforts végétaux
 - ▶ Densité de ~1,45 (renforts végétaux) vs 2,5 (verre)





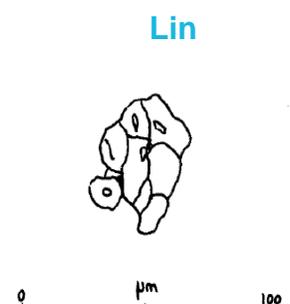
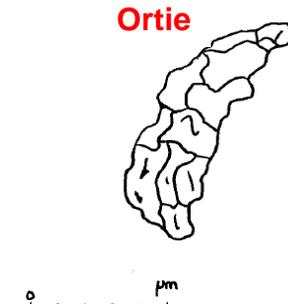
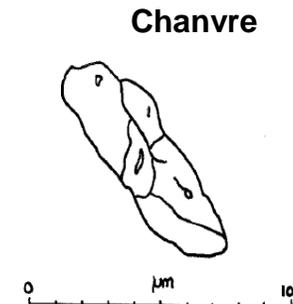
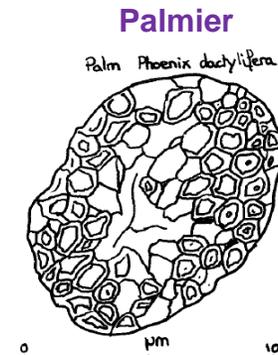
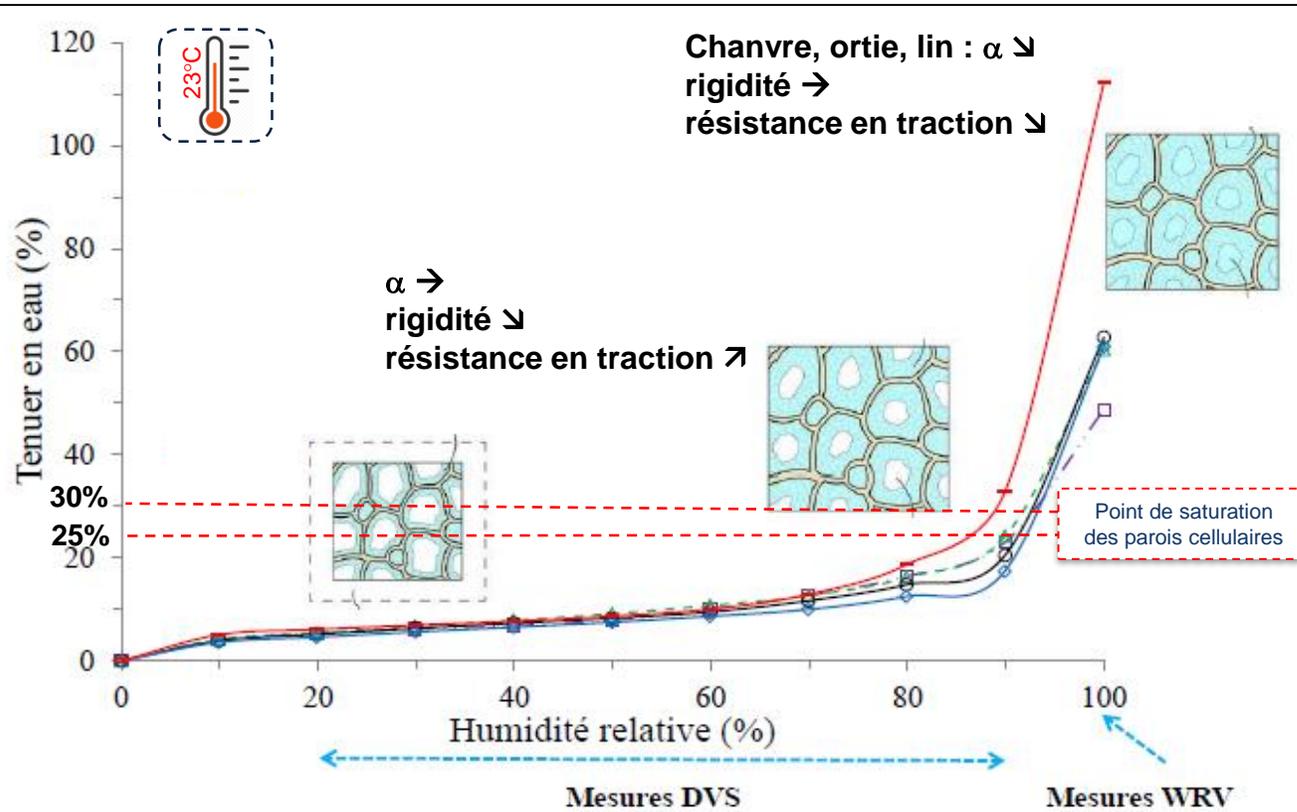
Mais forte sensibilité à l'humidité des renforts végétaux

- Impact sur les propriétés mécaniques des renforts [4] et des biocomposites en lien avec un mécanisme de gonflement des fibres naturelles en 2 étapes [4]

- Teneur en eau < 25-30% (point de saturation des parois cellulaires) : gonflement des parois cellulaires et de la lamelle mitoyenne
- Teneur en eau > 25-30% : formation d'eau libre dans les lumens

Facteur de forme

$$\alpha = \frac{\text{Diamètre maximum}}{\text{Diamètre minimum}}$$

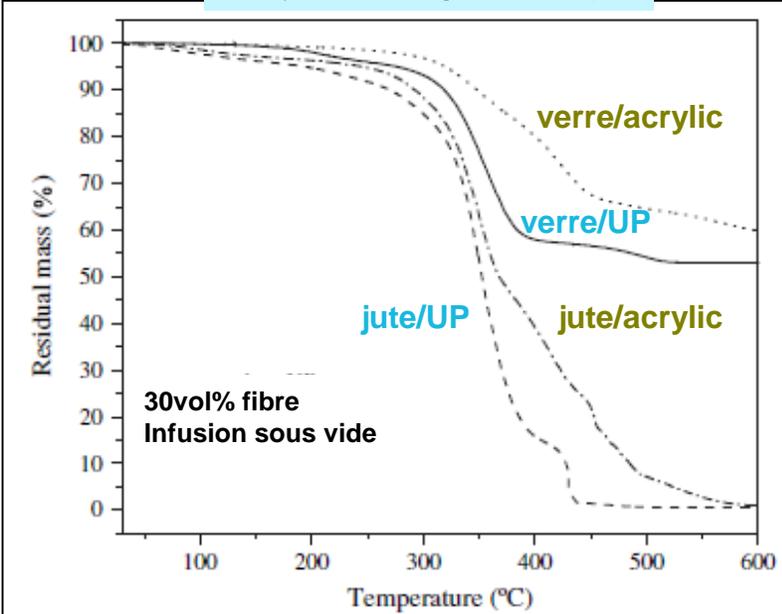




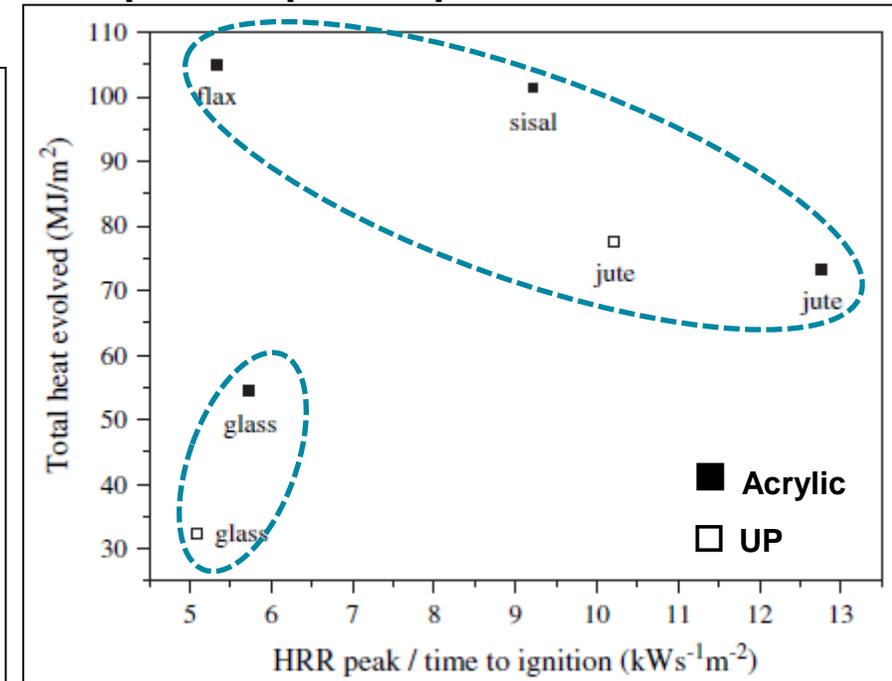
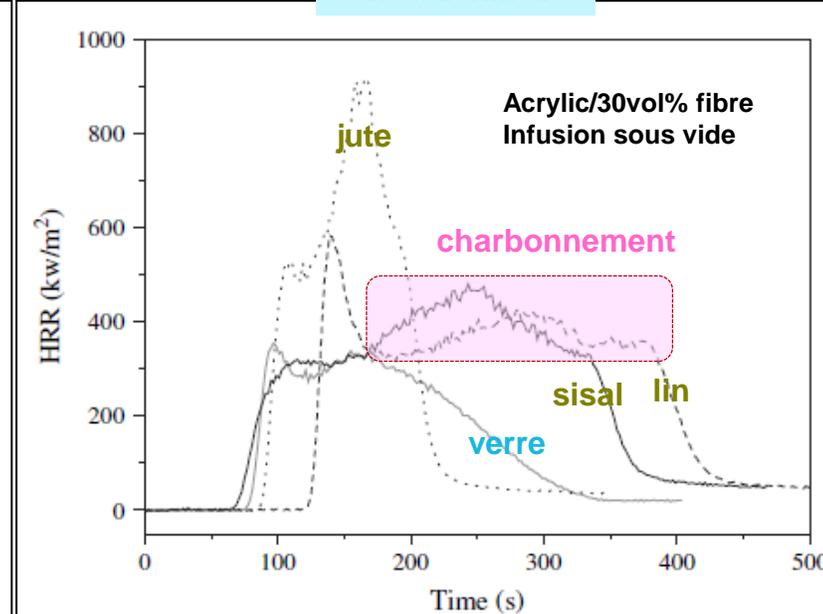
■ Forte sensibilité à la température et haute inflammabilité des renforts végétaux

- **Conductivité thermique** : polymères ~ fibres végétales < fibres de verre
 - ▶ Moins de transfert de chaleur en présence de fibres végétales
 - ▶ Stabilité thermique des biocomposites plus faible que les composites conventionnels [5]
- **Réaction au feu** : apparition d'un charbonnement des fibres végétales ≠ fibres de verre [5]
 - ▶ Chaleur de combustion des biocomposites plus élevée que les composites conventionnels
 - ▶ Ratio pic de débit calorifique (pHRR) / temps d'ignition (TI) des biocomposites plus important

analyse thermogravimétrique



cône calorimètre

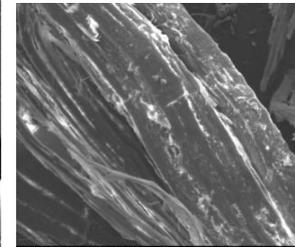
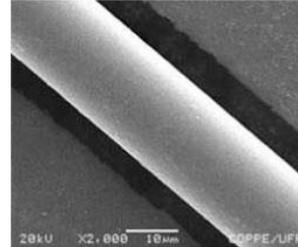




■ Mauvaise adhésion à l'interface fibre végétale / matrice

- **Rugosité** : rugosité de surface pour les fibres végétales \neq **surface lisse** des fibres de verre

verre x 2000



Chanvre x 500



- **Composition chimique** : **variabilité de la composition chimique** (cellulose, hémicellulose, lignine, extractibles...) des fibres végétales en fonction de la nature, de la variété, des conditions pédo-climatiques de culture et récolte... \neq **composition chimique maîtrisée** des fibres de verre



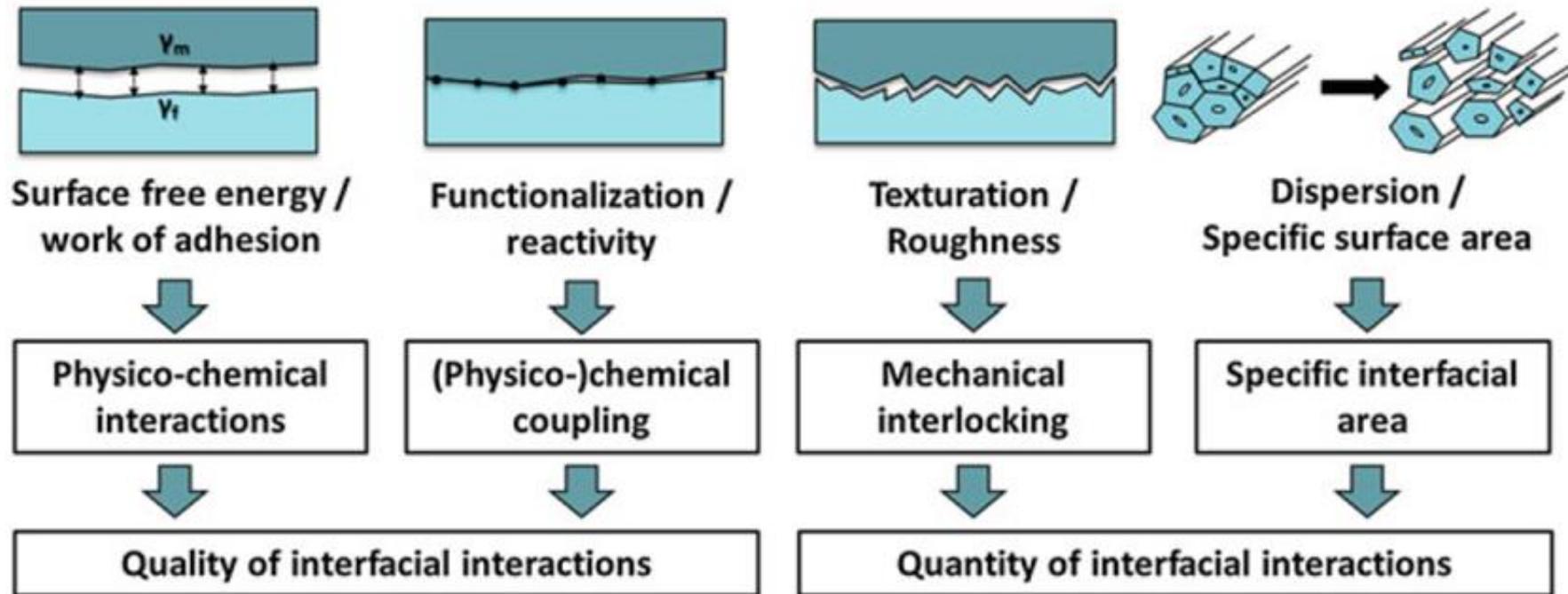
- **Chimie de surface** : **chimie de surface hétérogène** (fonctions alcool, acide, ester, aldéhyde) et **évolutive** des fibres végétales \neq **chimie de surface homogène** (fonctions alcool) des fibres de verre



- **Energie de surface** : \sim **50-60 mN/m** pour les fibres de cellulose ($\gamma_s^p \sim$ **40 mN/m** et $\gamma_s^d \sim$ 13 mN/m) [6] \neq **40 mN/m** pour les fibres de verre ($\gamma_s^p \sim$ 10 mN/m et $\gamma_s^d \sim$ **30 mN/m**) [7]

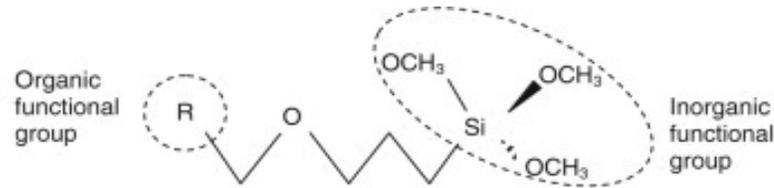
**QUELLES STRATÉGIES POUR AMÉLIORER LES
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES BIOCOMPOSITES
PAR DES TRAITEMENTS DE SURFACE DES FIBRES
NATURELLES?**

■ Mécanismes interfaciaux dans les biocomposites [8]

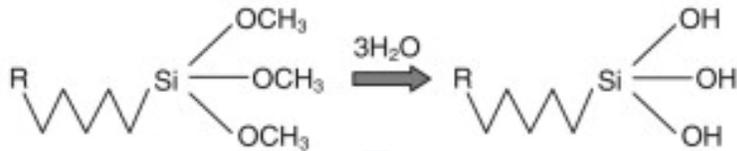


■ Un transfert de savoir faire des fibres de verre aux fibres naturelles

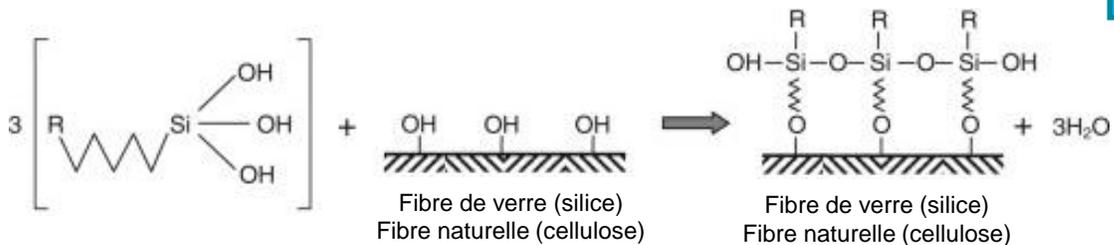
• Utilisation d'organosilanes



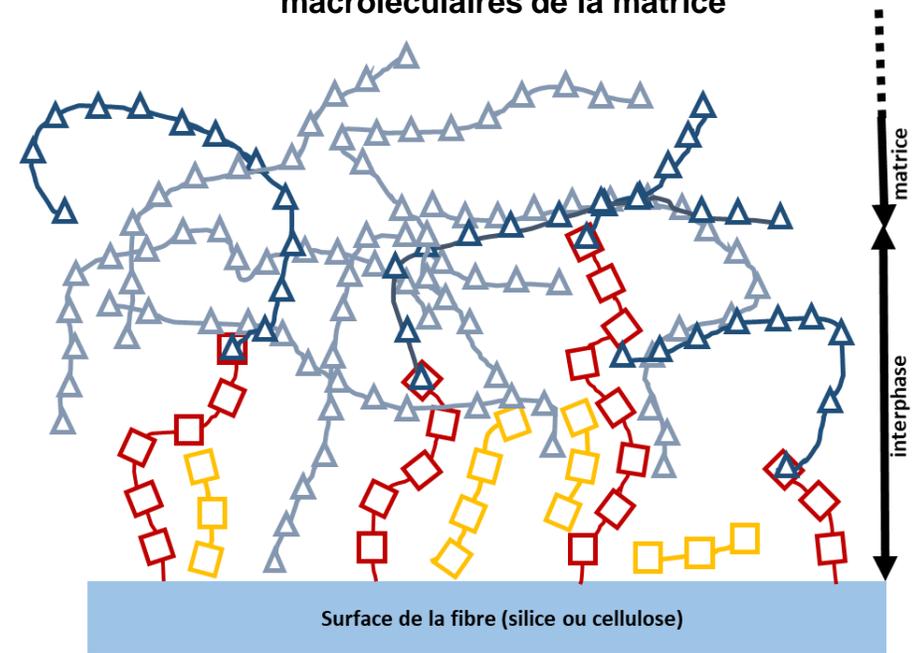
1^{ère} étape : hydrolyse de l'organosilane en organosilanol



2^{ème} étape : greffage de l'organosilanol sur la surface des fibres



3^{ème} étape : réactions chimiques entre organosilane et bouts de chaînes macroléculaires de la matrice



- Molécules liées à la fibre d'organosilane lié à la fibre
- Molécules libres d'organosilane
- ▲ Chaînes de la matrice polymère liées à l'organosilane
- △ Chaînes libres de la matrice polymère

■ Projet ANR MICRO 2016-2020 – Matériaux Innovants Composites pour la Réparation d'Ouvrages



En France :
7% des ponts sévèrement dégradés
80% avec des défauts mineurs



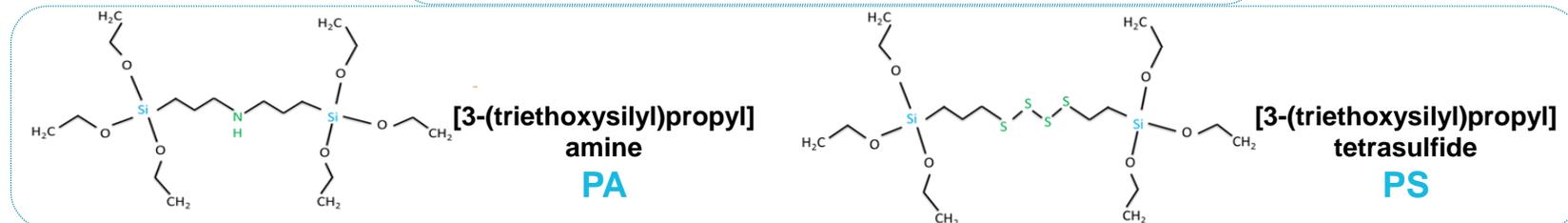
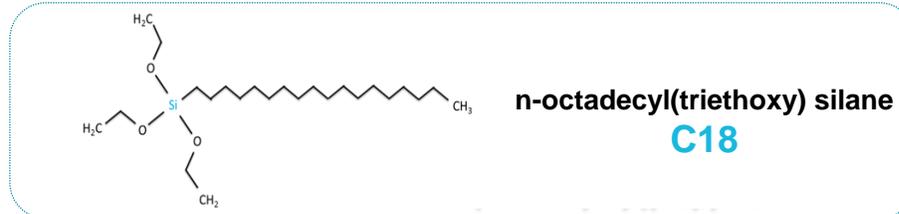
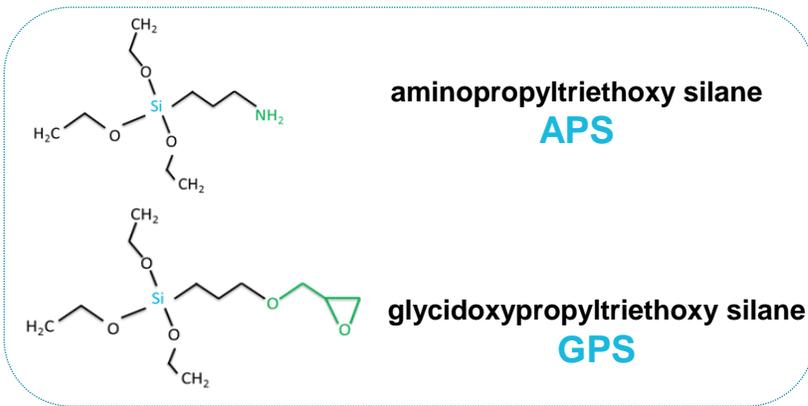
- Efficacité reconnue des **composites époxy/carbone**
- Développer de nouveaux composites de renforcement **plus écologiques et économiques**
→ **composites UD lin/époxy bio-sourcée**
- Un verrou technologique et scientifique : **qualité de l'adhésion interfaciale lin/époxy et sa résistance au vieillissement ?**



UN EX : AMELIORATION DES PROPRIETES MECANIQUES D'UN BIOCOMPOSITE EPOXY/LIN 12

- Choix de **5 organosilanes** en fonction de :

- ▶ Leur réactivité vis-à-vis de la résine époxy : **fonctions amine (APS) et époxy (GPS)**
- ▶ Leur caractère « protecteur » des organosilanes vis-à-vis de l'environnement extérieur : **présence de chaînes hydrophobes (C18) ou formation de « ponts chimiques » par des silanes bifonctionnels (PA, PS)**
- ▶ Variation de la concentration de silane greffé par rapport à la masse du tissu



- Choix de **2 procédés de traitement**

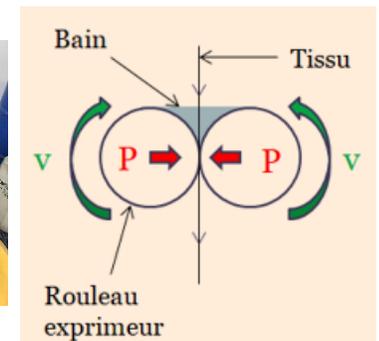
- ▶ **Trempage** : temps de trempage
- ▶ **Fouardage** : vitesse et pression des rouleaux exprimeurs

- Elaboration de **composites 2 plis par moulage au contact**

- Caractérisations

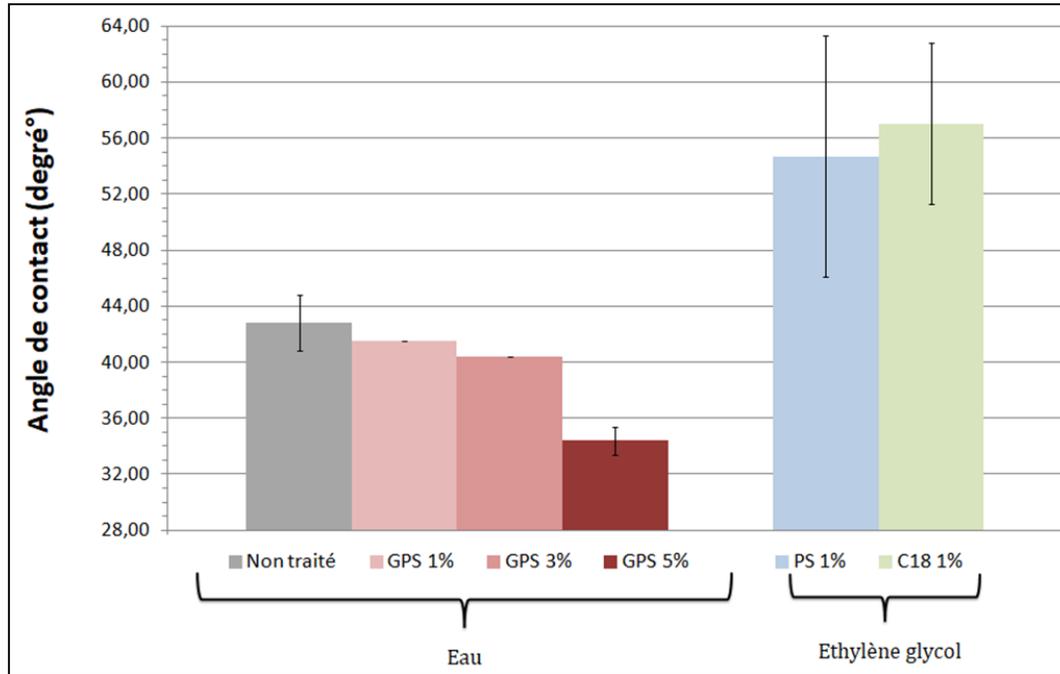
- ▶ Des tissus après traitement : **propriétés de surface**, modifications chimiques (IRTF)
- ▶ Des composites époxy/lin traité : **propriétés mécaniques en traction**

- Composites **non vieillis**
- Composites **vieillis par immersion dans l'eau à 40°C pendant 1 mois**

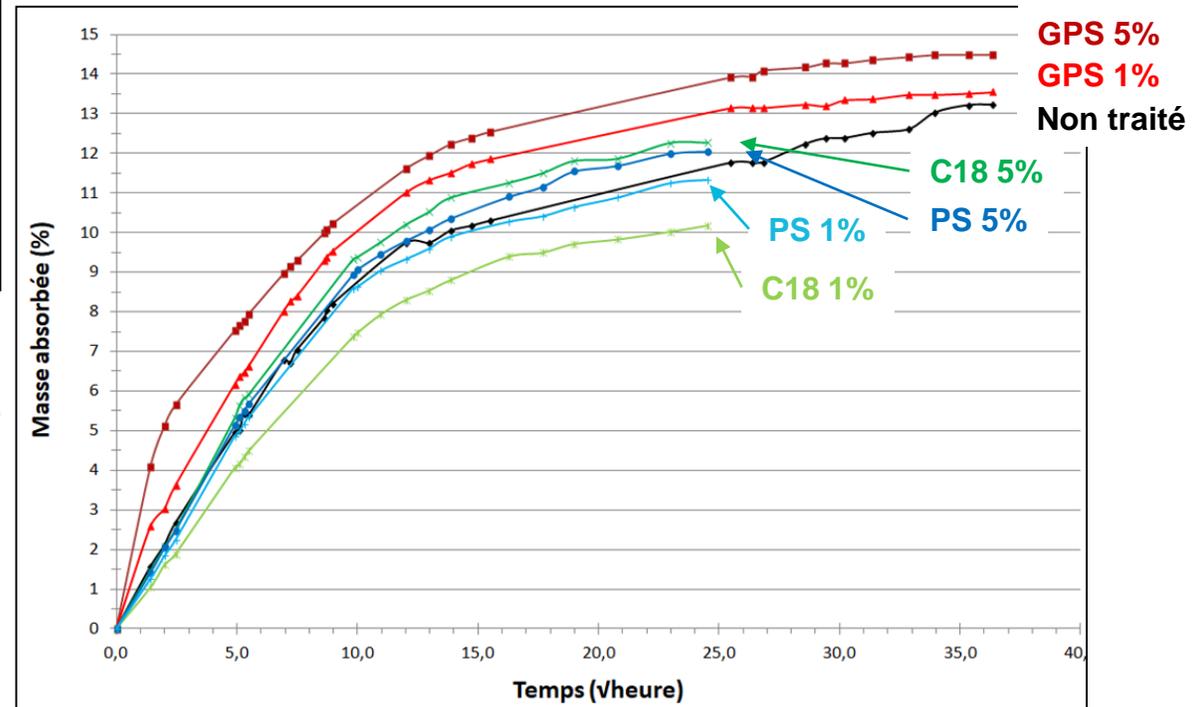


► Propriétés de surface des tissus après traitement

- Mesure d'angles de contact fibre /eau (GPS) et fibre/éthylène glycol (PS, C18)



- % GPS \nearrow hydrophilie des fibres \nearrow
- PS et C18 : caractère hydrophobe des fibres avec une hétérogénéité plus importante (solutions PS et C18 instables)

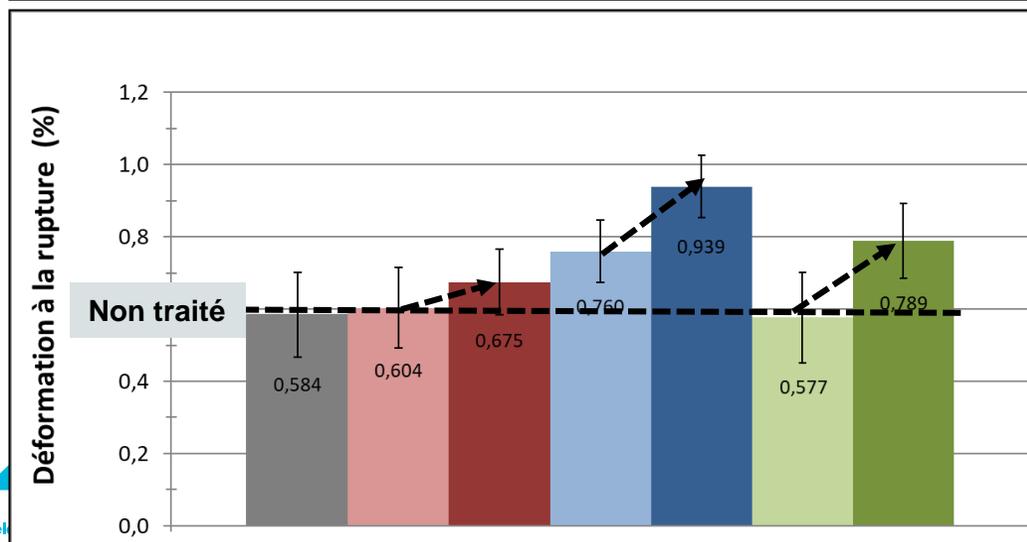
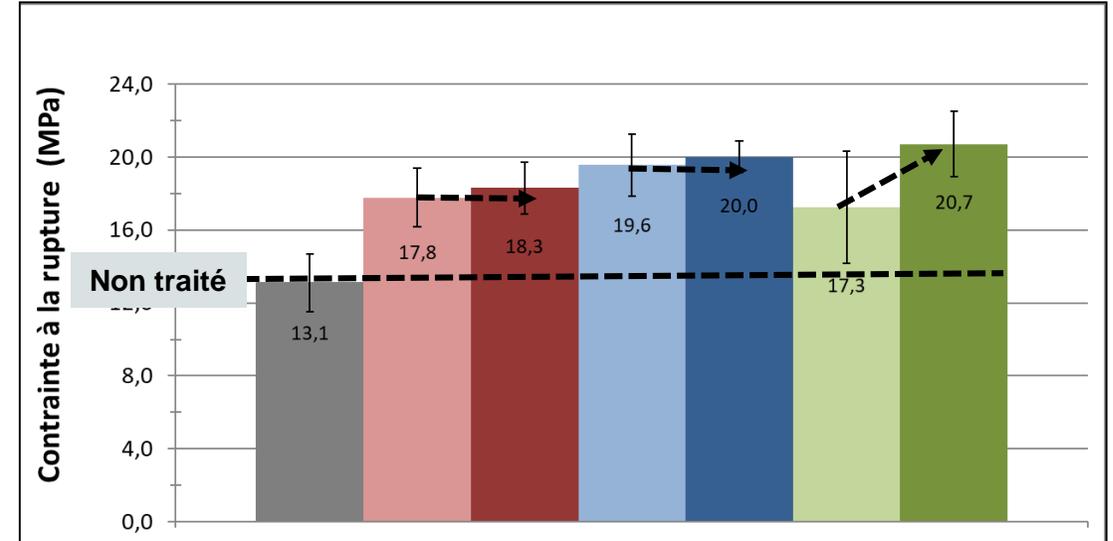
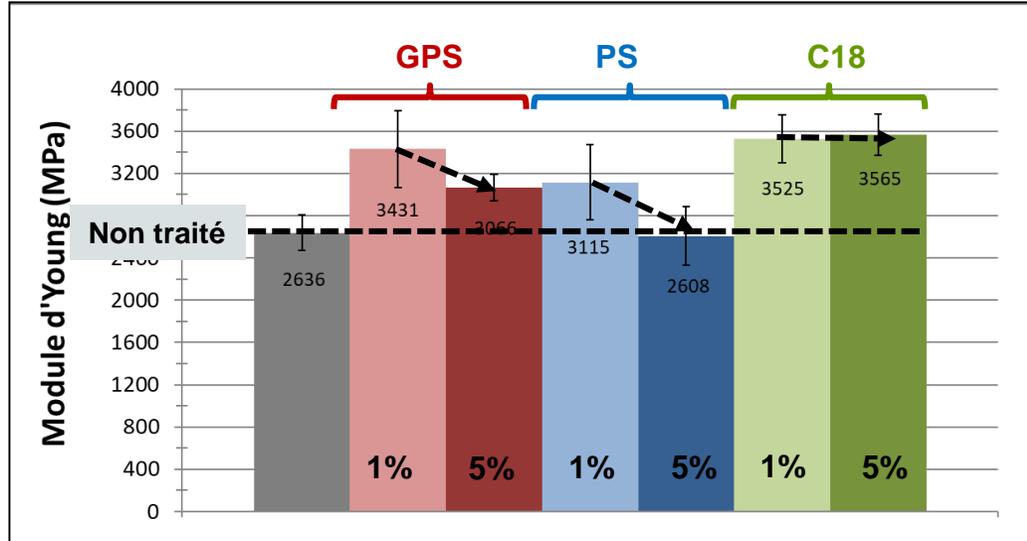


► Sensibilité à l'eau des composites

- Corrélation avec les propriétés de surface des fibres

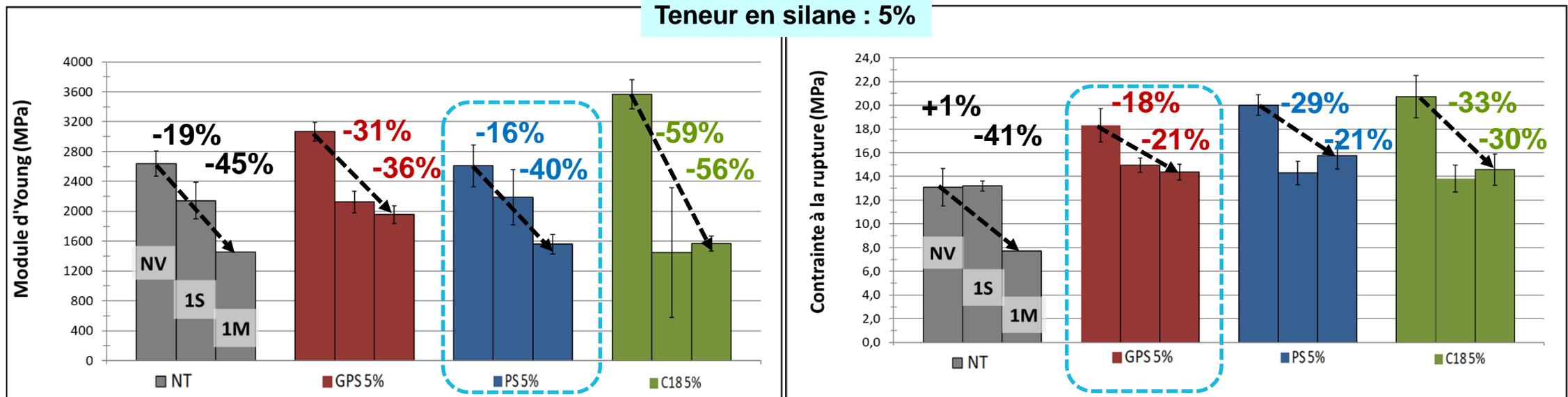
Fouardage
P= bars
V= t/min
GPS, PS, C18
1%, 3%, 5%

► Evolution des propriétés mécaniques initiales (traction transverse)



- **Augmentation de l'ensemble des propriétés mécaniques en présence d'un traitement silane**
- **A taux de silane croissant**
 - **Pour GPS et PS** : rigidité \searrow résistance en traction \rightarrow déformation \nearrow
 - **Pour C18** : rigidité \rightarrow résistance et déformation en traction \nearrow

► Evolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement (immersion, 40°C, 1 semaine, 1 mois)

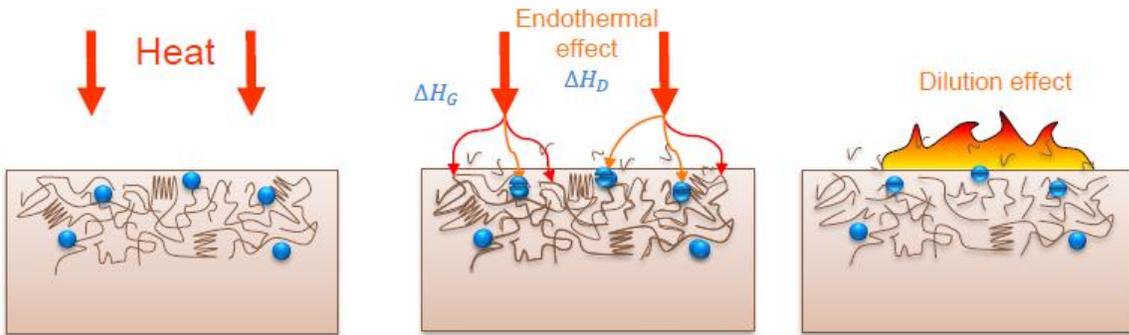


- **En absence ou présence de traitement :**
temps de vieillissement ↗ rigidité ↘ résistance en traction ↘
- **Diminution des propriétés mécaniques moins manquée en présence d'un traitement** sauf pour le C18
- **PS (module) et GPS (contrainte) sont les traitements apportant la meilleure résistance au vieillissement**
- **Taux de silane de 1% : mêmes tendances**

**QUELLES STRATÉGIES POUR AMÉLIORER LA
RÉACTION AU FEU DES BIOCOMPOSITES PAR DES
TRAITEMENTS DE SURFACE DES FIBRES
NATURELLES?**

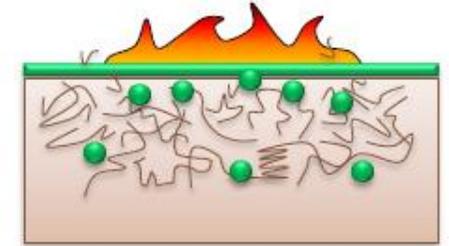
Effet de dilution

Hydrates ($\uparrow H_2O$), carbonates ($\uparrow CO_2$),
composés azotés ($\uparrow NH_3$)

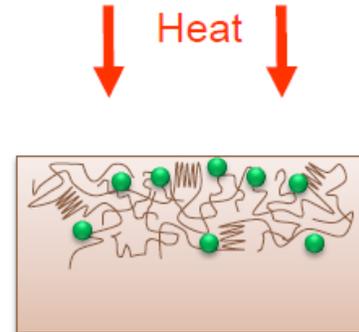


Effet barrière

Formation d'une couche minérale
borates,
nanoparticules

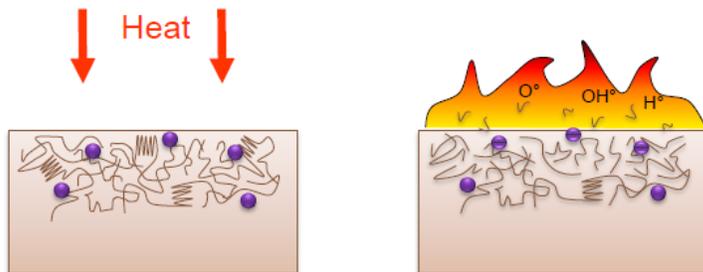


Formation d'une couche charbonnée
composés
phosphorés



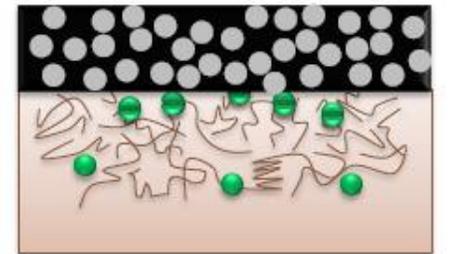
Effet de piégeage de radicaux

Composés halogénés ($\uparrow HBr$ ou HCl), composés phosphorés
(formation de radicaux moins réactifs HPO° , PO°)



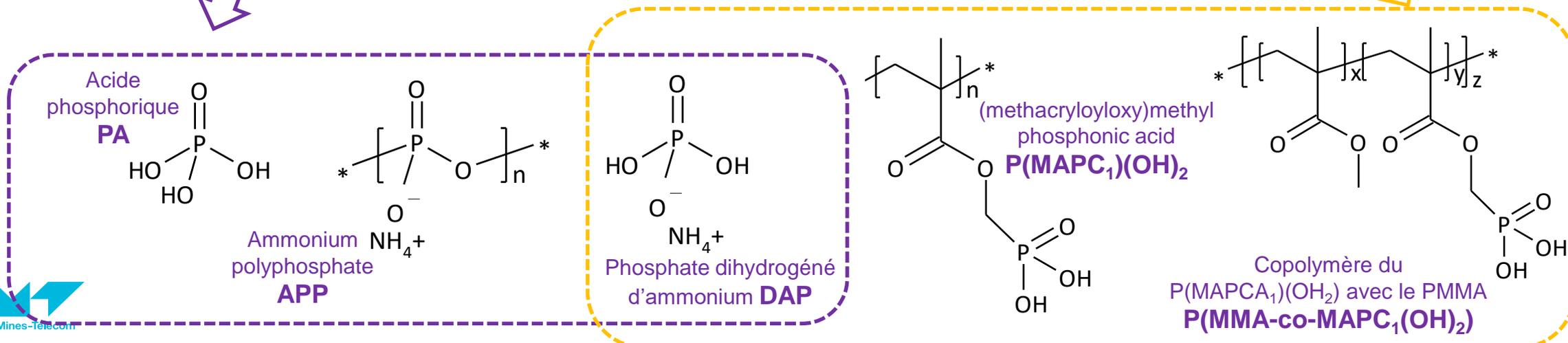
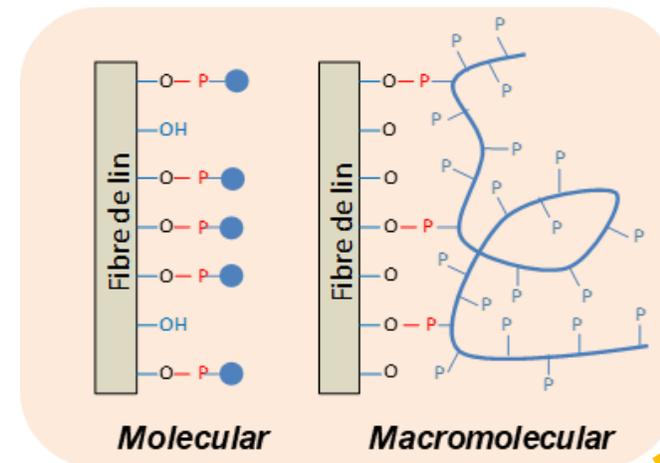
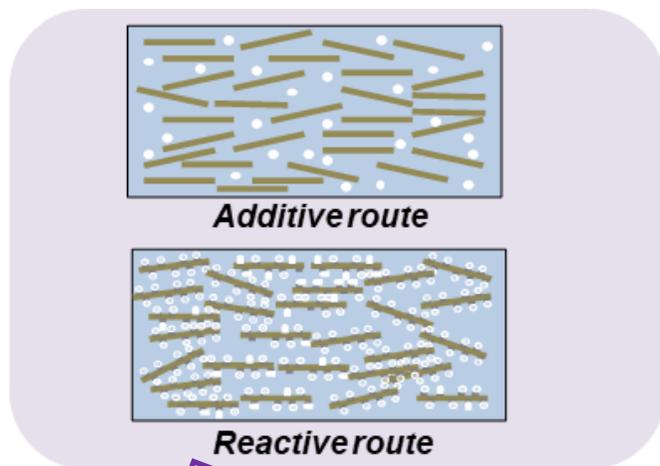
Formation d'une couche intumescence

Système agent de
charbonnement +
source d'acide +
agent d'expansion



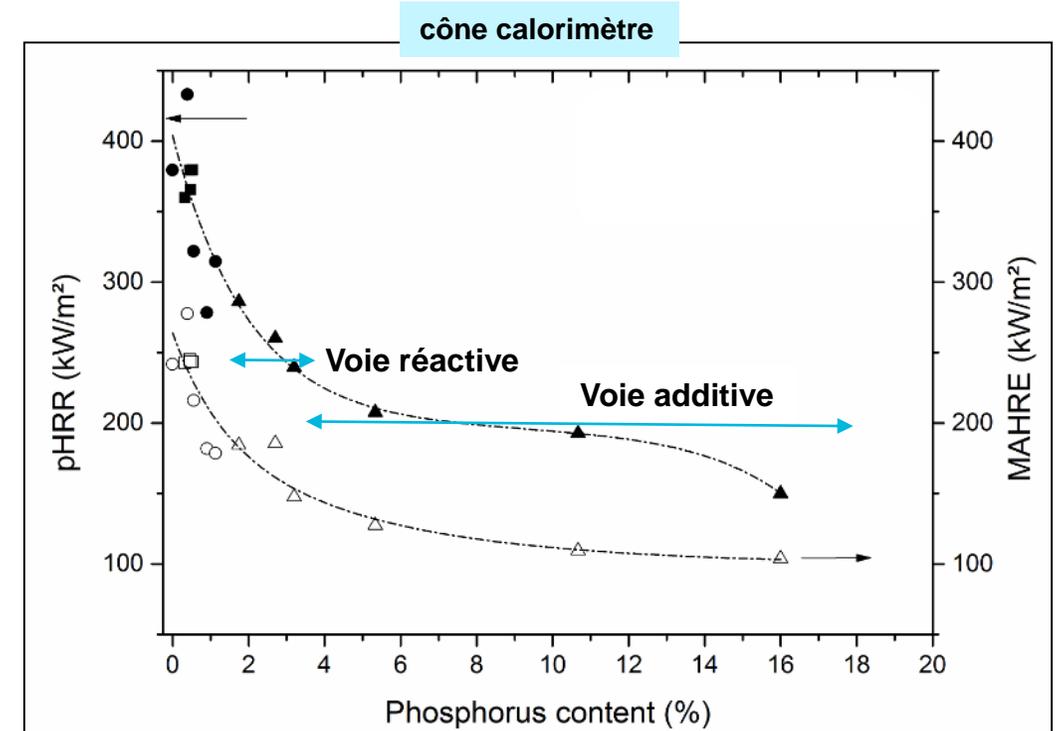
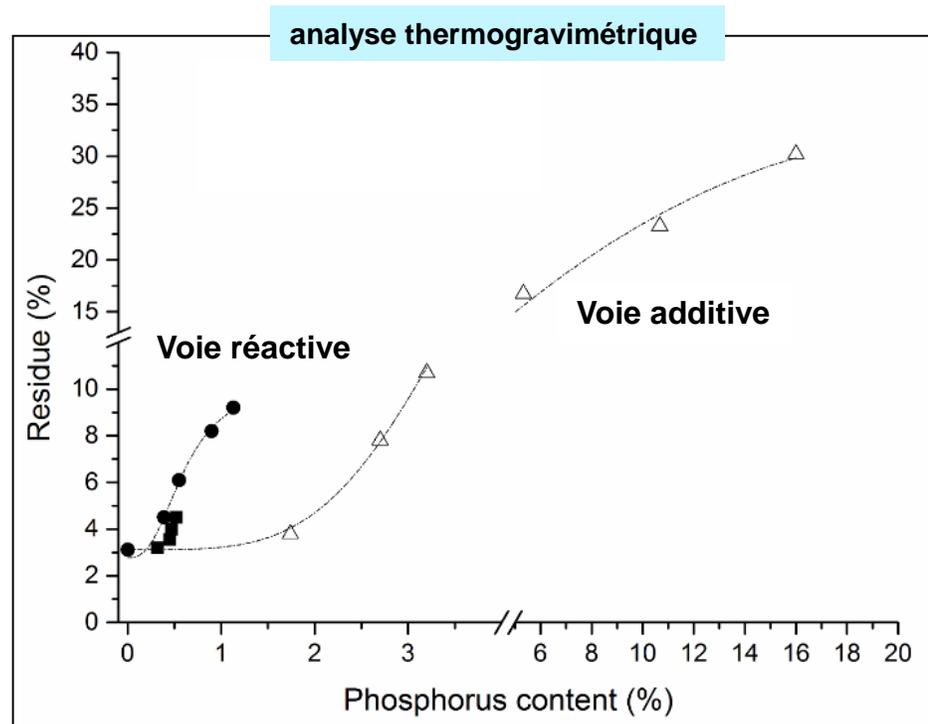
■ Comparaison de deux approches : utilisation de composés phosphorés

- Approche additive vs approche réactive
- Approche par greffage moléculaire vs greffage macromoléculaire



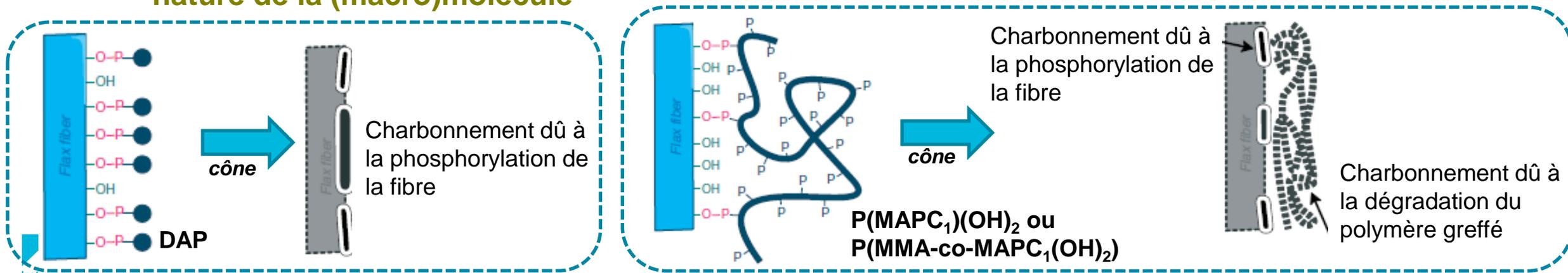
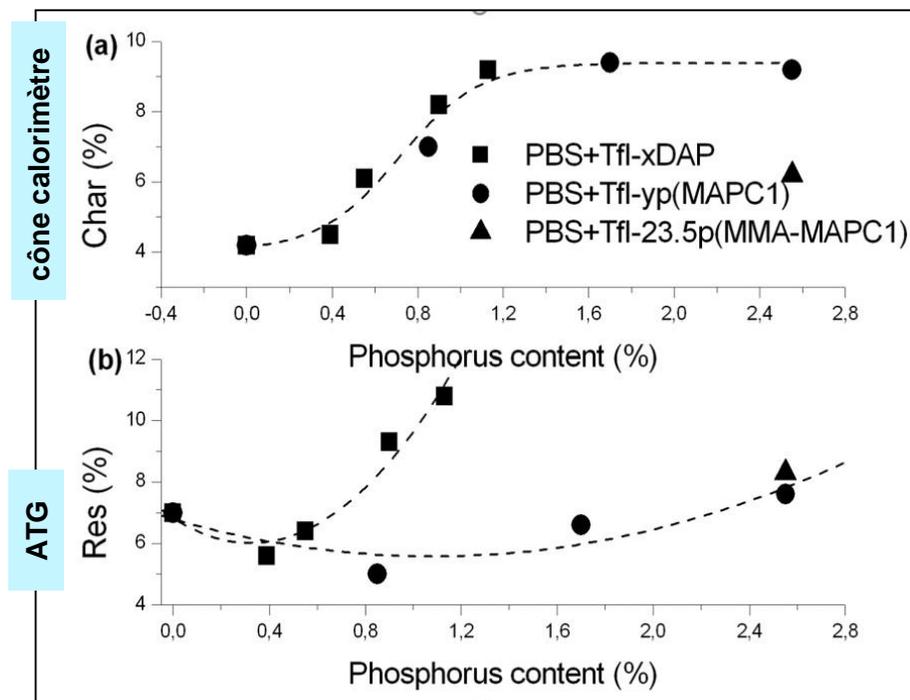
■ Approche additive vs approche réactive [9]

- **ATG** : approche réactive plus efficace que l'approche additive pour les faibles taux de phosphore
- **Cône** : taux de phosphore \nearrow faible taux de P : $\text{pHRR} \searrow \text{MAHRE} \searrow$
taux plus élevé de P : stabilisation



■ **Approche par greffage moléculaire (DAP) vs approche par greffage macromoléculaire** $P(\text{MAPC}_1)(\text{OH})_2$ ou $P(\text{MMA-co-MAPC}_1)(\text{OH})_2$ [10]

- **Pas de corrélation** entre le taux de résidu déterminé par ATG (Res) et le taux de char (Char) mesuré au cône calorimètre
- **DAP** : le char au cône est dû au **charbonnement de la fibre par phosphorylation**
- **$P(\text{MAPC}_1)(\text{OH})_2$ et $P(\text{MMA-co-MAPC}_1)(\text{OH})_2$** : il se rajoute au cône le **charbonnement du polymère phosphoré** qui forme une couche barrière \neq ATG (masse trop faible)
- **Le char au cône ne dépend que du taux de P et pas de la nature de la (macro)molécule**



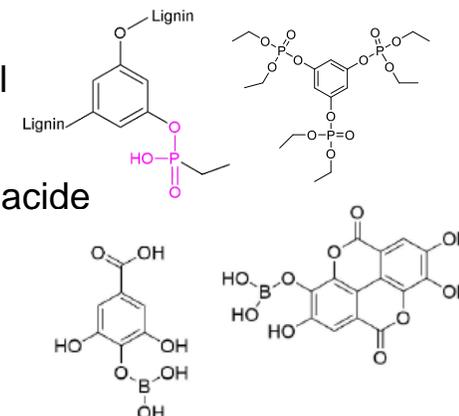
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

RÉACTION AU FEU

Vers une **écologisation des molécules** utilisées pour les traitements de surface des fibres végétales

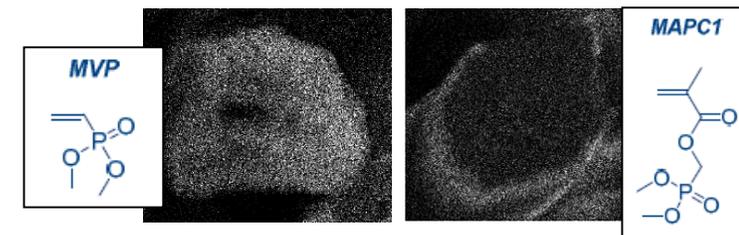
- **Greffage de synthons biosourcés** : tannins hydrolysables [11], lignines...

- **Phosphorylation de synthons biosourcés** : lignine [12], phloroglucinol [13]
- **Boratation de synthons biosourcés** : acide gallique, acide ellagique [11]
- **Combinaison de composés phosphorés, borés et azotés**



Vers une **écologisation des procédés** utilisées pour les traitements de surface des fibres végétales

- **Plasma froid**
- **Irradiation γ** (possibilité de greffage à cœur) [14]



Vers une **meilleure compréhension des mécanismes à l'interface**

- **Etude de l'échelle de traitement** (mèches/faisceaux, tissus...)
- **Prise en compte des 1^{ères} étapes de transformation des fibres végétales** (rouissage, teillage...)

- **Effet du vieillissement sur les propriétés d'ignifugation** [15]

[11] Karaseva V et al., *Molecules* (2019) - [12] Dorez G et al., *Polym Deg Stab* (2015)
 [13] Menard et al., *Pure Appl. Chem.* (2014) - [14] Sonnier R et al., *Eur Polym J* (2015)
 [15] Campana C, thèse IMT Alès (2018)

REMERCIEMENTS

Doctorants : C. Campana, G. Dorez, W. Garat,
V. Karaseva, R. Menard

Post doctorant : A. Viretto

Stagiaire : A. Brisard

Enseignants chercheurs : S. Corn, J.M. Lopez
Cuesta, N. Le Moigne, B. Otazaghine,
M.F. Pucci, R. Sonnier, A. Taguet

MERCI POUR VOTRE ATTENTION

DES QUESTIONS ?

