

Les composites : des matériaux d'avenir

Partie 8 : Les composites biosourcés

Définition

Même si, actuellement, les matières plastiques biosourcées gagnent en importance, les composites biosourcés disponibles sur le marché ne sont généralement considérés comme tels que grâce à l'utilisation des renforts à base de fibres végétales, leur matrice restant dans la plupart des cas d'origine fossile. Néanmoins, la matrice représentant la plupart du temps plus de la moitié de la masse du composite, la tendance est à l'utilisation de matrices elles aussi biosourcées de manière à tendre vers un composite « 100% biosourcé ». En quelque sorte, comme souvent, l'homme cherche encore à copier ce que la nature fait très bien depuis des millions d'années : du bois !

Les composites à renforts biosourcés, tels que définis ci-avant, ont représenté en Europe, en 2010, un volume de 362 kT, ce qui constitue environ 15% du total de la production des composites estimée à 2,5 millions de tonnes. Ce pourcentage devrait atteindre environ 30% en 2020 sur un volume total de composites de l'ordre de 3,2 million de tonnes, la nouvelle tendance étant de remplacer la matrice petro-sourcée par des quantités de plus en plus importantes de polymères bio-sourcés.

Les facteurs principaux poussant le développement croissant de ces matériaux sont bien connus :

- Des ressources fossiles limitées et de plus en plus chères
- Le développement durable et les inquiétudes quant au changement climatique qui sont au cœur des évolutions des réglementations européennes
- Une ré-industrialisation européenne en partie fondée sur le développement de la bio-économie
- Une demande de consommateurs de plus en plus responsabilisés vis-à-vis du développement durable et de la protection de l'environnement

Le principal facteur limitant le développement des matériaux biosourcés et leur pénétration des marchés est le rapport performance/coût apparemment plus faible que celui des matériaux issus de la pétrochimie, ce qui s'explique par des produits dont la maturité est moindre. Le manque de données rigoureuses concernant le cycle de vie de ces matériaux constitue également un frein à leur développement.

Types de fibres

Comme le montre la figure 1, il existe un nombre important de types de fibres disponibles sur le marché.

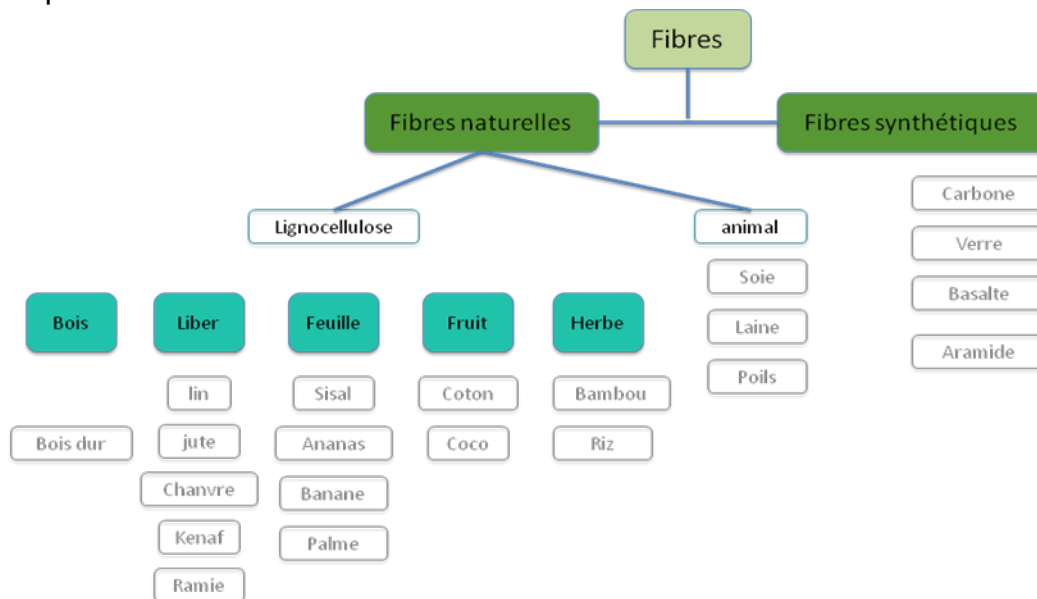


Figure 1 : Types de fibres disponibles

Les fibres se classent en deux catégories principales : les fibres synthétiques et les fibres naturelles. Ces dernières, qui conduisent aux composites biosourcés, peuvent aussi être classées selon leur origine, végétale ou animale. La différence principale réside dans leur composition : les fibres végétales sont (le plus souvent) composées de (ligno-) cellulose et les fibres d'origine animale sont (le plus souvent) composées de protéines.

A) Composition et Structure des fibres végétales

Les fibres végétales sont composées principalement de (ligno-)cellulose, c'est à dire de cellulose (fig. 2), d'hémicellulose (fig. 3) et de lignine (fig. 4).

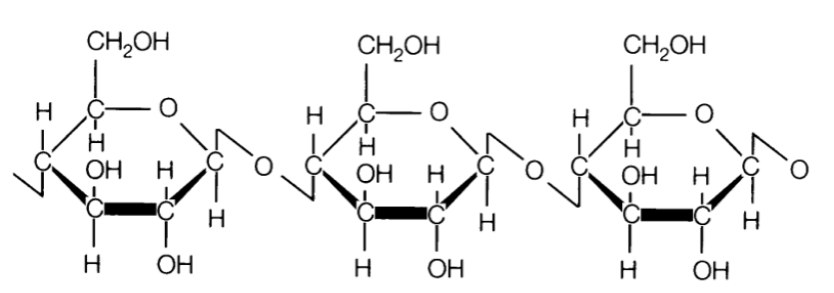


Fig. 2 : structure chimique de la cellulose.

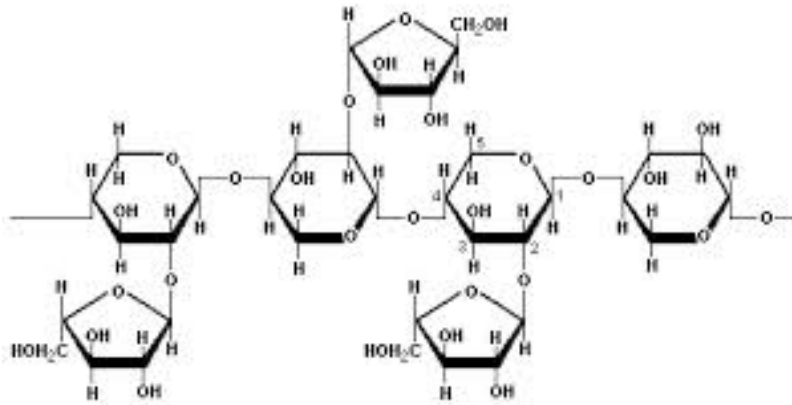


Fig. 3 : structure chimique d'une héli-cellulose.

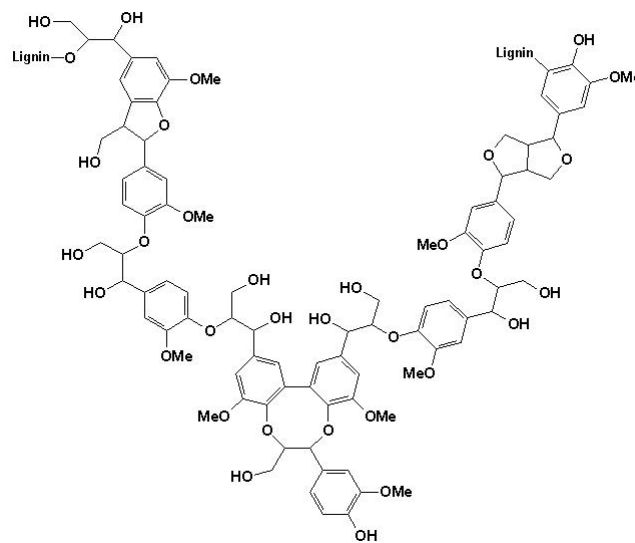


Fig 4 : structure chimique de la lignine.

Ces macromolécules sont présentes dans toutes les fibres végétales mais en proportions différentes. La table 1 reprend une série de fibres végétales avec leur composition.

Fibres	Cellulose (%)	Hemi-Cellulose (%)	Lignine (%)
Banane	65	-	5
Coco	43	0.15-0.25	45
Coton	82.7	5.7	-
Lin	71	16.7	2
Chanvre	78	17.9-22.4	0.6
Sisal (Henequen)	60	28	8
Jute	63	12	11.7
Kenaf	50.5	-	17
Ramie	68.6	13.1	0.7

Sisal	70	12	12
Bambou	60.8	-	32.2

Tableau 1 : composition de diverses fibres végétales

La proportion de ces différents constituants procure à chaque fibre végétale ses propriétés spécifiques.

B) Composition et Structure de fibres d'origine animale

Une famille de fibres animales sont à base de protéines ; la soie produite par le ver à soie (*Bombyx mori*) en est un exemple. Elle est composée en majorité (70% - 80%) d'une protéine de haute masse moléculaire appelée fibroïne (fig.5) dont les fibres sont agglomérées au moyen de l'autre constituant, la sérécine (20% - 30%). Elle comprend, en outre quelques autres composants minoritaires. La sérécine est une protéine de masse moléculaire beaucoup plus faible, composée majoritairement de sérine.

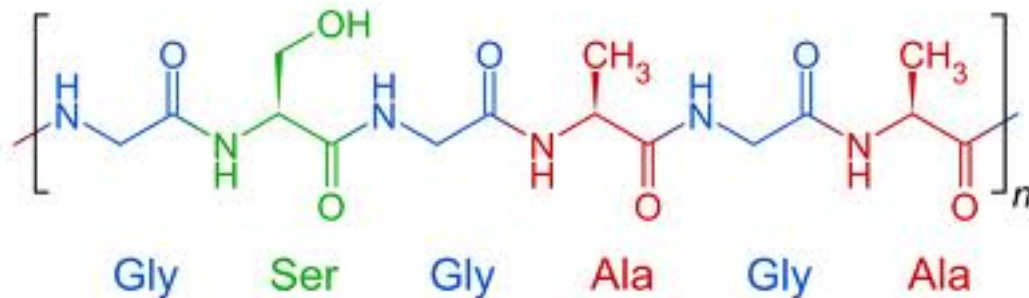


Fig. 5 : Structure chimique de la fibroïne

Il faut aussi mentionner qu'il est possible d'extraire des fibres d'origine de la cuticule externe de certains insectes, de certains champignons et de levures, de la carapace de crustacés ou de céphalopodes¹ un matériau à base de chitine, molécule dont la structure (Fig. 6) se rapproche de la cellulose.

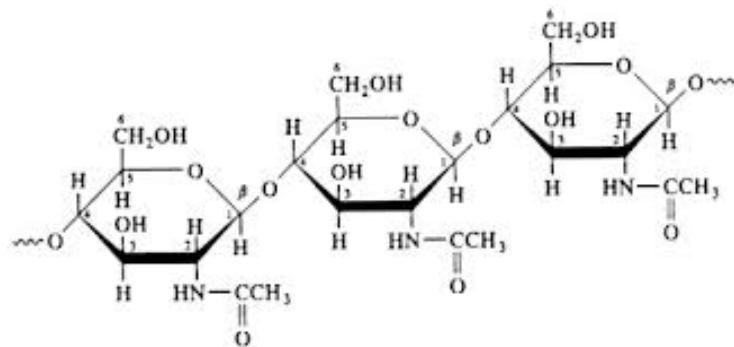


Fig. 6 : Structure chimique de la chitine

¹ Wikipédia

C) Influence de paramètres externes

Un paramètre important des fibres d'origines végétales et animales est la variabilité de leurs compositions, donc, dans une certaine mesure de leurs propriétés, en fonction de paramètres externes comme les conditions climatiques, l'âge de la plante ou de l'animal, etc. L'humidité ambiante, elle, influence directement leurs propriétés au moment de leur utilisation.

Constitution des fibres végétales

La composition interne des fibres végétales est complexe (fig 7). Elles sont généralement constituées, comme le bois, de cellules, lesquelles contiennent, dans leurs parois des microfibrilles, elles-mêmes comprenant les molécules de cellulose. Les microfibrilles sont des nanofibres et de nombreuses recherches visent à les utiliser dans les nanocomposites.

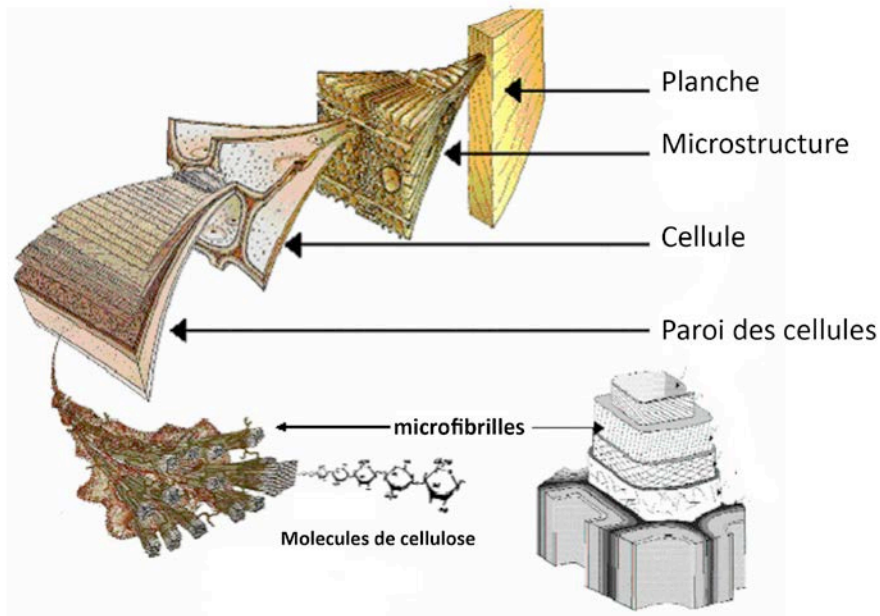


Fig. 7 : Structure du bois, montrant les cellules et les microfibrilles.

Propriétés des fibres naturelles

Les propriétés mécaniques principales des fibres naturelles sont reprises au tableau 2.

Matériau	Rigidité (GPa)	Résistance (MPa)	Extensibilité	Résilience (MJ/m ³)
Soie	7 - 10	75 - 110	0,2 – 0,3	70
Laine (100%RH)	0,5	20	0,5	60
Lin	50 - 70	500-900	1,5 – 4,0	
Chanvre	30 - 60	350 - 800	1,6 – 4,0	

Kenaf	25 - 50	400 - 700	1,7 – 2,1	
Jute	20 - 50	300 - 700	1,2 – 3,0	
Bambou	30 - 50	500 - 740	~ 2,0	
Sisal	10 - 30	300 - 500	2,0 – 5,0	
Coco	4,0 – 6,0	150 - 180	20 - 40	
nanofibrilles de cellulose	140 - 220 ²			

Tableau 2 : Quelques propriétés de fibres naturelles

Propriétés thermiques des fibres naturelles

Un des problèmes majeurs posés par les fibres naturelles d'origine végétale est leur résistance limitée à la température. Le thermogramme TGA repris à la figure 8 montre que la cellulose se dégrade au-dessus de 250°C. La lignine se dégrade très significativement dès 180°C. En réalité, des décolorations et de pertes de poids sont aussi observées sur la cellulose dès 200°C³.

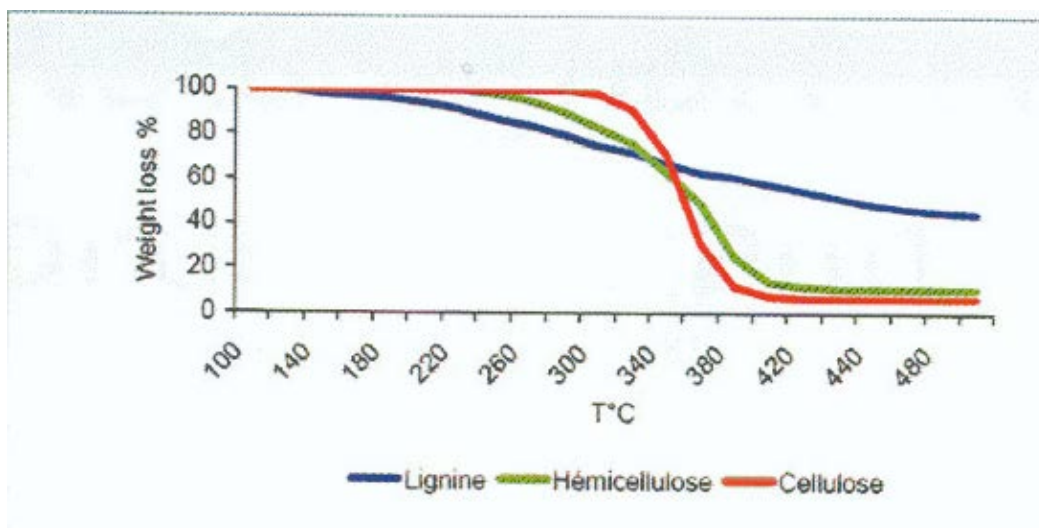


Fig. 8 : Thermogrammes TGA (perte en poids) des composants des fibres végétales

Toutes les fibres végétales sont sensibles à la chaleur. Les plus résistantes sont le coton, le kenaf et le chanvre. La faible résistance des fibres végétales à toute élévation de température limite leur usage comme renforts de composites thermoplastiques à des matrices à faible température de fusion (<200°C) comme le HDPE, le PP, le PLA.

² Wikipedia

³ QUIEVY N. , Melt processing and characterization of cellulose fibres based composites and nanocomposites, Thèse, Louvain-la-Neuve, 2010

Composites à base de fibres naturelles

A) Composites à matrices thermodurcissables

Comme pour tous les composites, il faut distinguer composites à matrice thermodurcissable et à matrice thermoplastique. Il est évidemment possible et actuellement pratiqué industriellement, de renforcer des résines thermodurcissables classiques, donc issues du pétrole, au moyen de fibres naturelles, et, en particulier, végétales. Néanmoins, certaines techniques devront être adaptées. Par exemple, il n'est pas possible d'obtenir de « rovings » de fibres naturelles continues, comme c'est le cas avec les fibres synthétiques. Néanmoins, pour autant que leur température de mise en œuvre ne dépasse pas 150°C, les résines « classiques » du type « époxy », polyuréthane, ou « polyester », peuvent être utilisées.

Un goulet d'étranglement est cependant encore observé au niveau de la disponibilité de résines thermodurcissables, biosourcées et adéquates. Lors du congrès « *On the road to a bio-based economy* » qui a eu lieu le 27 octobre 2011, à Elewijt en Belgique, ont été présentées des résines thermodurcissables biosourcées à base de furanne. L'alcool furfurylique utilisé pour sa fabrication est, en effet, biosourcé à 100 %.

Sur le plan commercial, SICOMIN a déjà lancé depuis quelques années une gamme de résines « vertes » GREENPOXY⁴ annoncées à plus de 50% d'origine végétale.

Dans la course vers des résines époxy biosourcées, la commercialisation d'une epichlorhydrine biosourcée (EPICEROL[®])⁵ est un pas important.

Des recherches sont toujours en cours pour réaliser des résines époxy mécaniquement efficaces à base d'huiles naturelles époxydées. D'autres recherches visent à remplacer le styrène dans les résines polyesters par des résines biobasées, notamment à base d'*isosorbide*^{®6}.

B) Composites à matrices thermoplastiques

Le problème principal de la réalisation de composites biosourcés à matrices thermoplastiques réside dans la résistance des fibres naturelles à l'étape de mise en œuvre à haute température. Le PLA est intéressant car commercialement disponible et relativement peu coûteux. L'amidon thermoplastique est également un bioplastique qui peut être choisi comme matrice de fibres naturelles car sa température de mise en œuvre est peu élevée. Ces polymères biosourcés présentent souvent des propriétés mécaniques insuffisantes et nécessitent des renforts. Comme ils sont semi-cristallins, le renfort par des fibres naturelles est idéal car il augmente le taux de matière biosourcée du matériau.

Les fibres naturelles présentent certains avantages et problèmes à signaler :

Avantages lors de la mise en œuvre : Les fibres naturelles ne sont pas abrasives pour la vis d'extrusion ni pour les autres organes métalliques.

⁴ <http://www.sicom.in.com/produits/systemes-epoxy/vert>

⁵ www.solvaychemicals.com

⁶ www.roquette.fr

Problèmes d'adhésion fibres/matrice : Des compatibilisants sont le plus souvent nécessaires tenant compte de la nature hydrophile des fibres et, la plupart du temps, hydrophobe du polymère.

Problèmes de densité apparente : Les fibres naturelles ont une densité apparente faible et donc s'écoulent difficilement dans la trémie d'alimentation des machines de mise en œuvre, ce qui nécessite une pré-granulation, quand c'est possible. .

Problèmes de viscosité : Les fibres naturelles augmentent la viscosité du polymère

Problèmes d'odeurs : Le processus de dégradation des fibres végétales dégage des odeurs qui dépendent de leur nature et de leur mode de préparation ainsi que de la température de mise en œuvre.

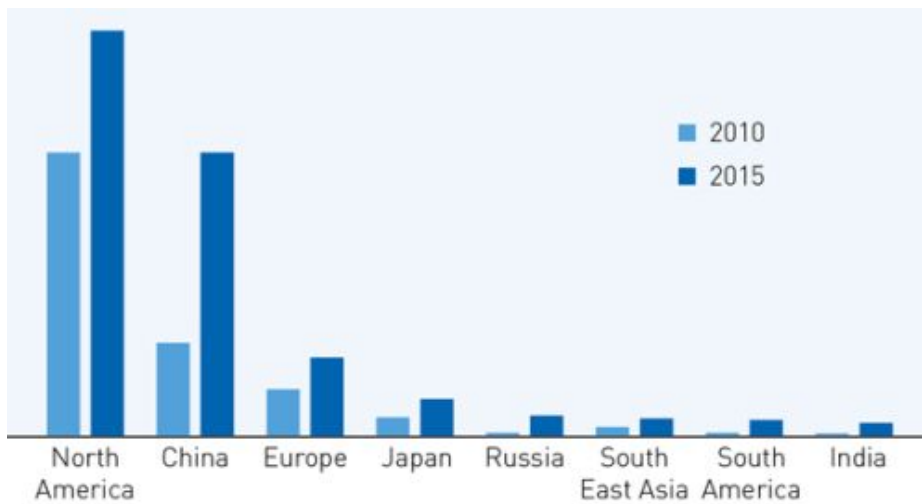
Composites bois/polymères (WPC – Wood Polymer Composites)⁷

Les WPC - composites bois-polymères - continuent leur progression, surtout aux USA et en Chine, dans le bâtiment, l'automobile et les produits injectés.

Les WPC sont sur le marché depuis plus de 30 ans. En 2010, leur marché mondial a atteint 1.5 millions de tonnes extrudées, ce qui représente, à raison d'une moyenne de 50% de fibres, 750 000 t de bois, soit une fraction seulement du marché de ce matériau.

D'autres analyses avancent le total de 2.5 millions t WPC en 2012, toutes techniques confondues. La Chine connaît la croissance la plus rapide (25 % par an) : elle a atteint 900 000 t/an et est en passe de détrôner les USA (1.1. million t) comme premier producteur mondial. En 2015, la Chine produira 33% du marché mondial. L'Asie du Sud-Est, la Russie, l'Amérique du Sud et l'Inde sont des marchés émergents.

⁷ Repris en partie de Techniline©, Sirris, 28/4/2014



	2010	2015	growth % p.a	global share in 2015
North America	900000	1300000	8	48%
China	300000	900000	25	33%
Europe	150000	250000	11	9%
Japan	60000	120000	15	4%
Russia	10000	70000	48	3%
South East Asia	30000	55000	13	2%
South America	10000	50000	38	2%
India	5000	40000	52	1%
Total	1450000	2695000	13	103%

Fig. 9 : Production de WPC dans le monde (© Nova Institute.eu 2013)

L'intérieur automobile est un grand consommateur de composites à fibres naturelles, dont le bois (38%) pour les tablettes arrière, garnitures de coffre, compartiments de roue de secours, portières intérieures... On peut calculer qu'en moyenne chaque voiture passager européenne contient 1.9 kg de fibres de bois et 1.9 fibres naturelles autres. Ces 4 kg pourraient passer à 20 kg dans les prochaines années.

Use of Natural Fibres for Composites in the European Automotive Industry 2012

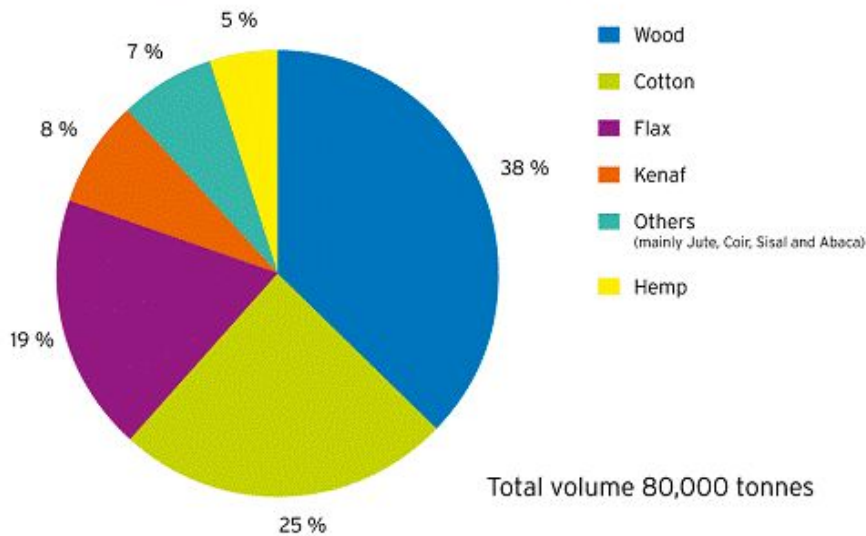


Fig 10 Usage de fibres naturelles dans l'automobile(© Nova Institute.eu 2013)

Les matières les plus utilisées sont le PE et le PVC, mais le PP a également son intérêt, en particulier en Europe et surtout pour le moulage par injection. La plupart des compounders de WPC sont situés en Allemagne. D'après une étude de Nova Intitute, la production totale de WPC en Europe a été de 260 000 t en 2012, celle de composites à fibres naturelles de 90 000 t (pour l'automobile).

Les bioplastiques jouent un rôle mineur et ne sont introduits que dans des applications de niche. Tecnar (DE) propose depuis 15 ans des WPC à base de lignine ou de PLA. Fasalex extrude des profilés contenant de l'amidon pour des cadres de portes en Autriche. Ravensburger injecte des compounds 100% bio pour des jouets.

La charge est généralement du bois tendre, mais les écorces de riz ont la priorité dans certaines régions comme la Chine.

En conclusion, les composites à fibres naturelles présentent de nombreux avantages, sur les plans mécaniques, environnementaux et économiques.

L'utilisation de matrices biosourcées devrait encore, à l'avenir, augmenter le caractère durable des composites à base de fibres naturelles.

Cet article fait partie d'une série de chroniques techniques s'adressant aux industriels souhaitant renforcer leurs connaissances dans le domaine des matériaux composites. Il a été rédigé dans le cadre du projet +Composites (www.pluscomposites.eu).

Copyright partenaires du consortium +Composites.