

Valorisation des anas de lin comme renforts de biocomposites

The use of flax shives as reinforcement in biocomposites

NUEZ Lucile^{1,2}, BOURMAUD Alain¹, MAYER-LAIGLE Claire³, BEAUGRAND Johnny⁴, SHAH Darshil⁵,
D'ARRAS Pierre² et BALEY Christophe¹

1 : Equipe polymères, propriétés aux interfaces et composite, Institut de Recherche Dupuy de Lôme
CNRS UMR 6027, Université de Bretagne Sud
BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France
e-mail : lucile.nuez@univ-ubs.fr

2 : Van Robaeys Frères,
83 Rue Saint Michel, 59122 Killeme, France

3 : UMR 1208 IATE, Cirad, INRA, Montpellier SupAgro
Université de Montpellier
2, place Pierre Viala, 34060 Montpellier Cedex 02, France

4: Biopolymères Interactions Assemblages (BIA),
INRA,
Rue de la Géraudière, F-44316 Nantes, France

5: Centre for Natural Material Innovation, Department of Architecture,
University of Cambridge,
Cambridge CB2 1PX, United Kingdom

Résumé

Les anas, principaux co-produits de l'industrie du teillage de lin, sont une ressource disponible, à très faible valeur ajoutée et peu exploitée dans le domaine des biocomposites. Leur potentiel de renfort d'un composite de polypropylène injecté est étudié ici. Une première étape nécessaire de broyage (à boulet pour l'échantillon nommé anas 50 et à couteaux avec des grilles de 250 et 500 μm pour les échantillons anas 250 et 500 respectivement) a été suivie d'une analyse morphologique. La composition biochimique des renforts en monosaccharides et en lignines n'évolue pas avec la méthode de broyage, mais l'indice de cristallinité chute progressivement de 50 % entre les anas bruts et les anas 50. Des biocomposites en polypropylène injectés avec 30% en masse des différents lots d'anas ont été réalisés, et suite à une analyse morphologique (longueur, rapport d'aspect) après mise en œuvre, leurs propriétés mécaniques en traction ont été comparées à celles obtenues avec des matériaux renforcés par des fibres de lin et de la farine de bois. L'incorporation d'anas apporte une augmentation de la rigidité de 22.7 à 32.7 GPa pour les anas 50 et 500, ces derniers permettant d'atteindre 90% du module des composites renforcés par des fibres de lin.

Abstract

Flax shives (FS) are the main by-product of the flax scutching industry and represent approximately 50 % of dry stem weight, making them a widely available resource having very low added value. In this study, raw flax shives have been fragmented by ball milling (sample FS50) and knife milling (samples FS250 and FS500) and used as reinforcing material in polypropylene injected composites. The biochemical composition of reinforcing samples in monosaccharides and lignin shows no variation after comminution, but a 50 % drop in crystallinity index was measured between raw flax shives and the ball-milled sample. The morphological study of reinforcing materials (length, aspect ratio) after processing were correlated to composite tensile properties showing an increase in Young's modulus with particle size, from 22.7 to 32.7 GPa for FS50 and FS500 respectively, the latter reaching 90% of the flax fibre reinforced composites. Flax shives provide promising mechanical performances.

Mots Clés : anas de lin, analyse morphologique, moulage par injection, caractérisation mécanique

Keywords : flax shives, morphological analysis, injection molding, mechanical characterization

1. Introduction

Dans le contexte actuel de développement durable, les fibres de lin sont de plus en plus utilisées comme renforts de matériaux composites. Les anas, qui sont produits lors du teillage et

principalement issus du xylème de la plante, sont le principal co-produit de la culture du lin ; ils représentent environ 50% en masse de la tige [1] et n'ont actuellement qu'une très faible valeur ajoutée [2]. Cela en fait une ressource disponible et intéressante comme potentiel renfort de matériaux composites.

Les anas correspondent aux cellules lignocellulosiques du xylème et du phloème et ont un rôle de conduction de la sève dans la plante. Cette structure contribue également au support mécanique de la tige à hauteur de 30% de sa rigidité en flexion [3]. Sa composition biochimique est d'environ 25% de lignine, 50% de cellulose, et 20% d'hémicelluloses [4], mais celle-ci varie selon la méthode d'analyse, la maturité de la plante et la position dans la tige [5].

Les anas sont obtenus suite à l'étape de teillage du lin qui est effectuée après le rouissage en champ de tiges arrachées à maturité. Ils présentent une grande distribution de taille de particules (allant de 1 à 40 mm) [6] et ne sont donc pas directement utilisables comme renforts de polymères injectés. C'est pourquoi ils nécessitent une opération préalable de fragmentation. Or la granulométrie du renfort va avoir un impact direct sur les propriétés intrinsèques à la matière, mais aussi sur les performances mécaniques, thermiques, et hygroscopiques du matériau composite [7]. Dans un premier temps, ce travail se concentre sur la caractérisation morphologique et structurale des anas de lin suite à une étape de fragmentation. Puis, l'impact de la granulométrie des renforts sur les propriétés mécaniques de composites polypropylène (PP) injectés sera étudié afin de mieux comprendre les mécanismes de renfort apporté par les anas.

2. Matériaux et méthodes

1.1 Matrice polymère

La matrice utilisée pour ce composite est le polypropylène PPC 10642 (Total Petrochemicals) ayant un indice de fluidité à chaud (MFI) de 44 g/ 10 minutes (230°C et 2,16 kg). Un compatibilisant a été ajouté à hauteur de 4% en masse afin de favoriser l'adhésion renfort-matrice. Il s'agit du polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PPgMA) Overac CA 100 (Arkema), ayant un MFI de 10 g/10 minutes (190° et 0,325 kg).

1.2 Matériaux de renfort

Les anas utilisés dans cette étude ont été fournis par le teillage français Van Robaeys Frères avant d'être fragmentés avec un broyeur à couteaux de laboratoire en utilisant des grilles de broyage de 500 µm et 250 µm. Pour la suite, ces renforts seront nommés anas 500 et anas 250 respectivement. Une partie des anas a également été micronisée par un broyage à boulet (anas 50), permettant d'atteindre des tailles de particules inférieures aux limites techniques du broyage à couteaux. Des fibres de lin (*linum usitatissimum L.*) de la variété Alizée, cultivée en 2013 en Normandie ont été utilisées comme lot de référence après avoir été teillées, peignées et cardées puis coupées à 1 mm de long. Un lot de farine de bois provenant de déchets de scierie d'un mélange d'essences a également été utilisé comme témoin, et un mélange 50/50 d'anas 500 et de fibres de lin a été effectué.

1.3 Analyse granulométrique et observations au microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des renforts (longueur, rapport d'aspect) a été caractérisée par analyse d'image dynamique avec l'appareil QICPIC (SympaTEC). Les renforts ont été étuvés à 60°C durant plus d'une nuit puis leurs mesures ont été effectuées au travers une cuve adaptée suite à leur dispersion dans de l'éthanol pour éviter leur gonflement. Les échantillons d'anas bruts et de fibres de lin ont été mesurés directement par dispersion gravimétrique en raison de leur taille plus importante. Chaque mesure a

été effectuée trois fois pour s'assurer de sa bonne répétabilité. La longueur est définie comme étant le plus petit trajet entre les points les plus distants de chaque particule après squelettisation de son aire projetée ; le rapport d'aspect est défini par le rapport de la longueur sur le diamètre, le diamètre correspondant à l'aire projetée de la particule divisée par la somme de toutes les longueurs de branches du squelette de la fibre. Les distributions de longueur et de rapport d'aspect ont été traitées avec le logiciel PAQXOS et sont données en volume suivant un modèle cylindrique calculé à partir du diamètre et de la longueur de chaque particule.

De la même manière, la morphologie des matériaux de renforts des composites injectés est évaluée après dissolution de la matrice PP au o-xylène durant 3 jours à 150°C afin d'analyser l'effet du procédé de mise en œuvre sur la morphologie des renforts.

Pour compléter l'analyse morphologique, des images ont été obtenues grâce au MEB FEG (JEOL) après pulvérisation d'une fine couche de revêtement d'or sous vide (Edwards Sputter Coater).

1.4 Analyse biochimique

L'évolution de la composition biochimique des renforts selon leur mode de broyage a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (Perkin Elmer) pour l'analyse des monosaccharides neutres (arabinose, fucose, glucose, xylose, galactose, mannose) suite à une étape de cryo-broyage pour les renforts ayant des dimensions trop importantes. La quantité de lignine a été déterminée par la méthode de dissolution au bromure d'acétyle suivi d'une analyse spectroscopique.

1.5 Diffraction aux rayons X

Des mesures de diffraction au rayons X grand angle ont été effectuées dans des conditions environnementales ambiantes grâce à un diffractomètre Siemens et des radiations de $\text{CuK}\alpha$. Les échantillons ont été placés sur des plaquettes de silicone et les scans ont été collectés de $2\theta = 10^\circ$ à 40° avec un pas de $0,03^\circ$ à 2s/pas et à 30 kV et 20 mA. L'indice de cristallinité a été calculé selon l'équation 1, où I_{tot} est l'intensité du pic primaire de la cellulose (à $2\theta \approx 22,5^\circ$) et I_{am} est l'intensité de la partie amorphe évaluée au pic d'intensité minimale (à $2\theta \approx 18,5^\circ$).

$$C = \frac{I_{tot} - I_{am}}{I_{tot}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

1.6 Méthode de mise en œuvre

Avant la mise en œuvre, les différents renforts et matrice ont été étuvés plus de 12 heures à 60°C, puis 30% en masse de renforts ont été compoundés avec la matrice avec une extrudeuse mono-vis FAIREX à 190°C avec une vitesse d'extrusion de 25 tr/mn. Le diamètre et le rapport d'aspect de la vis sont respectivement de 20 mm et 30. Après granulation et étuvage dans les mêmes conditions que précédemment, les granulats sont extrudés avec une extrudeuse TSA à bi-vis co-rotative ayant un diamètre de vis et un rapport d'aspect de respectivement 20 mm et 40. Un profil de température allant de 180°C à 190°C a été imposé avec une température de filière à 180°C, avec une vitesse de rotation de 300 tr/mn. L'étape de granulage et étuvage est répétée avant injection d'éprouvettes de type 1B normalisées suivant la norme ISO 527-2 par une presse à injecter Battenfeld à 190°C.

1.7 Caractérisation mécanique

Les éprouvettes injectées ont été testées en traction suivant la norme ISO 527 sur un banc de traction MTS Synergie 1000RT en environnement contrôlé ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 5\%$ d'humidité relative) ; avec une vitesse de traction de 1 mm/min et une longueur de jauge de 25 mm. Une cellule de force de 1 kN a été employée ainsi qu'un extensomètre pour mesurer la déformation réelle de l'éprouvette.

3. Résultats et discussions

3.1. Caractérisation des renforts

3.1.1. Analyse granulométrique

Les clichés MEB (fig 1a-f.) nous renseignent sur l'aspect visuel des différents renforts. Les matières témoins (farine de bois et fibres de lin) ont des aspects très différents ; une taille de particule très étendue avec une médiane de 40 μm (fig. 1g.) peut être notée pour la farine de bois et une taille régulière avec peu de dispersion (longueur médiane de 970 μm , fig. 1g.) pour les fibres de lin, où l'on retrouve à la fois des fibres unitaires et des faisceaux. Ceci s'explique par l'étape de peignage qui favorise l'individualisation des fibres, mais également par l'étape de découpe des fibres [8].

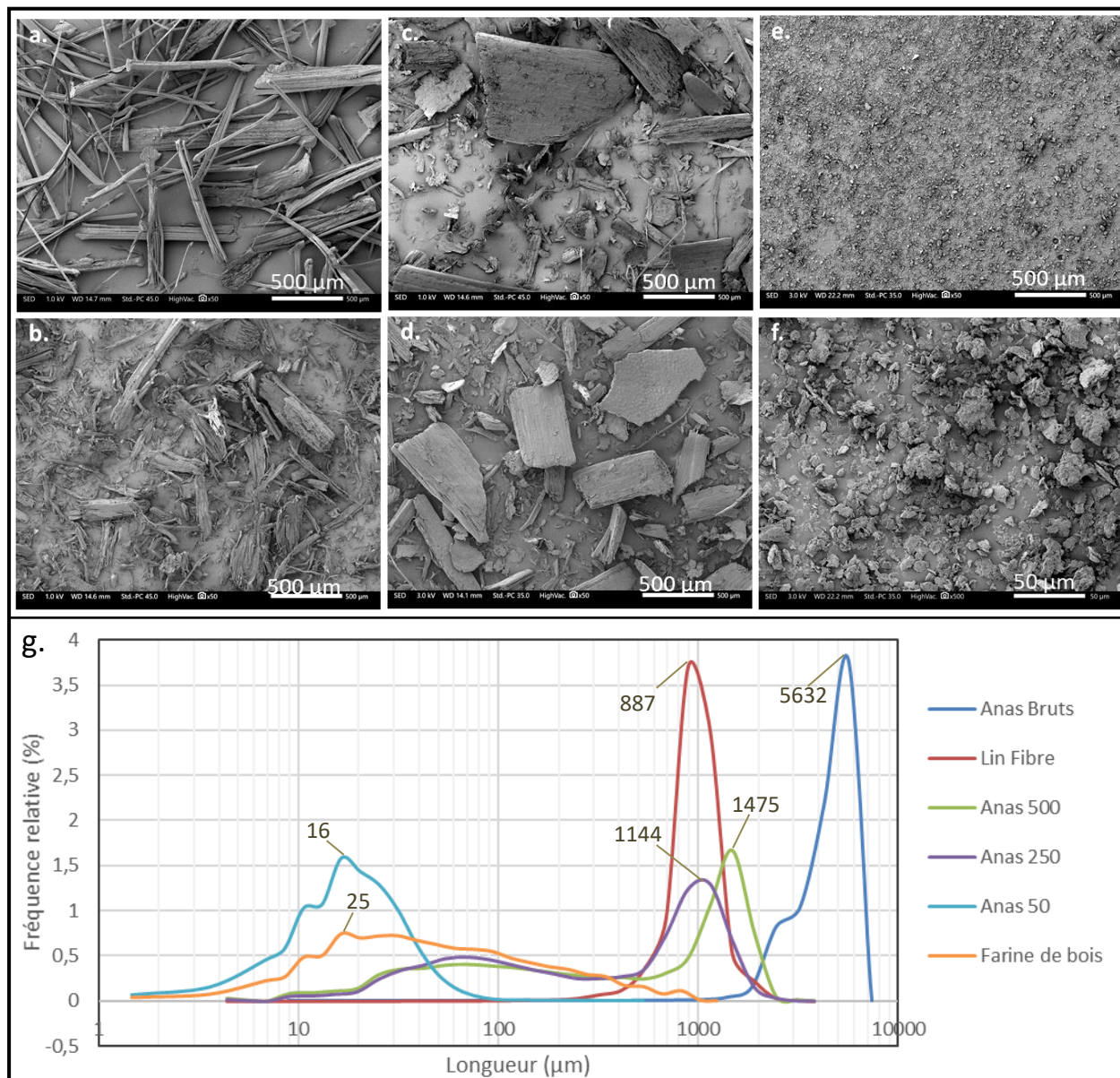


Fig. 1. Morphologie des renforts employés observés au MEB, a. Fibres de lin, b. Farine de bois, c. Anas 500, d. Anas 250, e. Anas 50, f. zoom sur anas 50 (grosissement x500 contre x50 pour l'ensemble des clichés a. – e.)
g. Distribution relative en volume de la longueur des renforts vierges.
La valeur des modes est donnée en μm .

Les anas 500 et 250 présentent deux populations de particules : des particules fines ayant un mode aux alentours de 70 μm , et des particules grossières, d'un mode d'environ 1500 μm et 1050 μm pour les anas 500 et 250 respectivement. Cette similitude de comportement s'explique par le mode de broyage pour lequel le temps de séjour des particules au sein du broyeur n'est pas contrôlé, ce qui explique que certaines particules soient plus fragmentées que d'autres. Les anas 50 ont une distribution très resserrée avec un mode aux alentours de 20 μm . Le broyage à boulet, d'une durée de 23h ici, provoque une fragmentation marquée des particules. Par ailleurs, les anas bruts, non illustrés au MEB, ont une distribution de longueur très étendue, avec une médiane de 4800 μm et un mode aux alentours de 5600 μm , ce qui est similaire aux mesures manuelles d'Evon et al. [9] qui leur attribuent une moyenne de $5800 \pm 4013 \mu\text{m}$.

3.1.2. Analyse biochimique

La composition biochimique des fibres de lin (fig. 2a.) est très différente de celle des anas bruts, avec environ 2% de lignine et 70 % de glucose correspondant à la cellulose, contre 27% et 31% respectivement pour les anas bruts ce qui est en accord avec la bibliographie [10][11]. L'évolution de la quantité de monosaccharides, de glucose et de lignine dans les anas selon l'intensité de broyage n'est pas significative et reste dans les marges d'erreur des mesures. Ces résultats quantitatifs ne mettent pas en évidence d'évolution notable des quantités relatives de monosaccharides neutres suite au fractionnement, même dans les conditions les plus sévères.

3.1.1. Evolution de la cristallinité

L'indice de cristallinité (fig. 2b.) des fibres de lin est mesuré à 77%, contre uniquement 60% pour les anas bruts due à une part plus importante de cellulose majoritairement cristalline dans les fibres. Zafeiropoulos et al. [12] évaluent l'indice de cristallinité de fibres de lin rouies entre 65 et 73%. L'indice de cristallinité diminue avec l'intensité de broyage, avec une baisse de moitié résultant du broyage à boulet. Ce phénomène a été observé par Khan et al. [13] sur de la cellulose brute, qui passe de 93% d'indice de cristallinité initialement à 52 % après deux heures de broyage à boulet due à une modification de la forme du réseau cristallin de la cellulose, une diminution du degré de polymérisation et donc une plus grande proportion de cellulose amorphe.

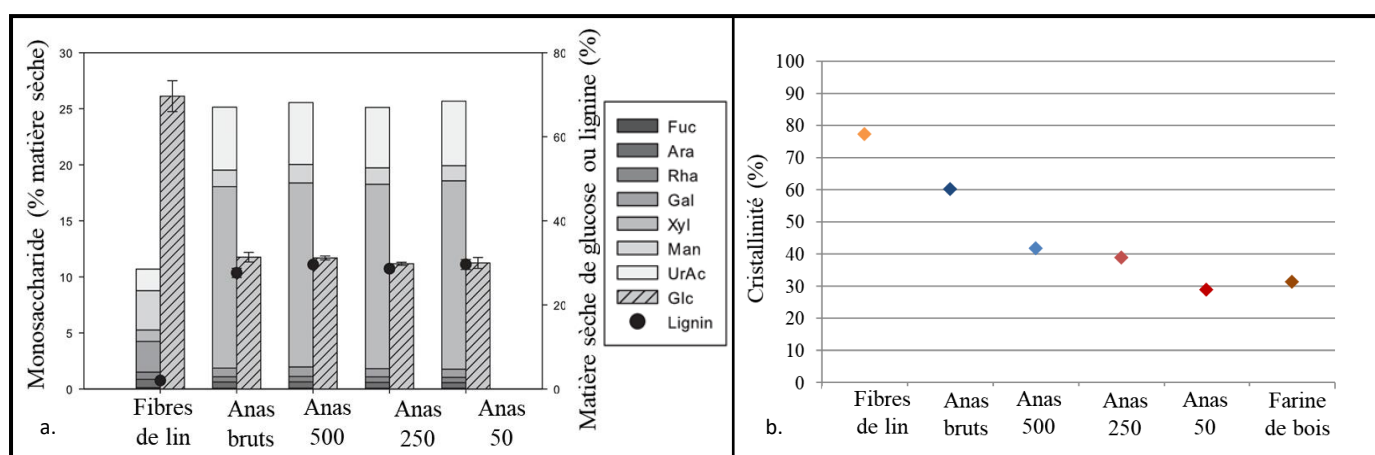


Fig. 2. a. Evolution de la composition en monosaccharides, glucose ou lignine selon les renforts, b. Evolution de l'indice de cristallinité des renforts.

Ainsi, si la quantité de cellulose reste constante (Fig 2.a) après le process de fractionnement, sa cristallinité évolue. Cette modification structurale peut avoir un impact sur les performances mécaniques des renforts mais aussi sur leur capacité d'absorption d'eau et par conséquent sur la durabilité de ces matériaux.

3.2. Influence de la granulométrie du renfort sur les propriétés mécaniques du composite

3.2.1. Analyse granulométrique

La morphologie (longueur, rapport d'aspect) des différents renforts utilisés est primordiale puisqu'elle influe sur la qualité du transfert de charge au sein de la matrice. Le procédé de mise en œuvre a un impact prononcé sur la morphologie des renforts employés, notamment avec une réduction de la taille des fibres de lin et de farine de bois avec des médianes respectives de 290 μm et 130 μm pour une distribution en volume, ce qui correspond à une diminution de respectivement 70 % et 39% par rapport aux longueurs initiales.

La différence réside toutefois dans le rapport d'aspect, qui reste supérieur pour la fibre de lin, avec une valeur de 11,5 contre 4,9 pour la farine de bois et 4,8 pour les anas 500. Il décroît ensuite avec la longueur des renforts à 3,6 et 2,4 respectivement pour les anas 250 et les anas 50. La longueur médiane des anas 500 est de 297 μm , soit 2,5 fois celle des anas 250 et près de 15 fois celle des anas 50, longueur qui n'évolue sensiblement pas avec le procédé de transformation.

Echantillons	Longueur (μm)			Rapport d'aspect ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)		
	s10	s50	s90	s10	s50	s90
Fibres lin	64,57	287,31	690,86	3,34	11,49	24,39
Farine bois	27,59	130,20	659,09	1,98	4,88	9,52
Anas 500	33,80	296,99	963,17	2,00	4,81	8,20
Anas 250	25,71	113,38	486,74	1,67	3,55	6,37
Anas 50	8,47	19,77	43,26	1,44	2,35	4,76
Fibres de lin et anas 500	44,68	314,05	906,77	2,40	6,25	17,24

Tab. 1. Rapport d'aspect des renforts après extraction de la matrice, calculés à partir des distributions en volume ; s10 : premier décile, s50 : médiane, s90 : dernière décile.

3.2.2. Propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques de composites en fonction du renfort utilisé est présentée figure 3. Le module d'Young et la contrainte à rupture augmentent avec la longueur des renforts utilisés, pour atteindre 33 GPa de module d'Young pour les anas 500 contre 29 GPa pour la farine de bois et 37 GPa pour les fibres de lin.

L'augmentation de la contrainte maximale suit l'évolution du rapport d'aspect des particules, avec des contraintes de référence de 33 MPa et 28 MPa contre 26 MPa pour le renfort avec les fibres de lin, la farine de bois et les anas 500 respectivement. Le mélange 50/50 fibres de lin et anas 500 permet d'obtenir une résistance de 29 MPa similaire à ce qui est obtenu avec de la farine de bois ; ainsi, selon les applications souhaitées, l'utilisation d'anas permettrait de moduler les performances mécaniques des composites tout en limitant leur coût de revenu.

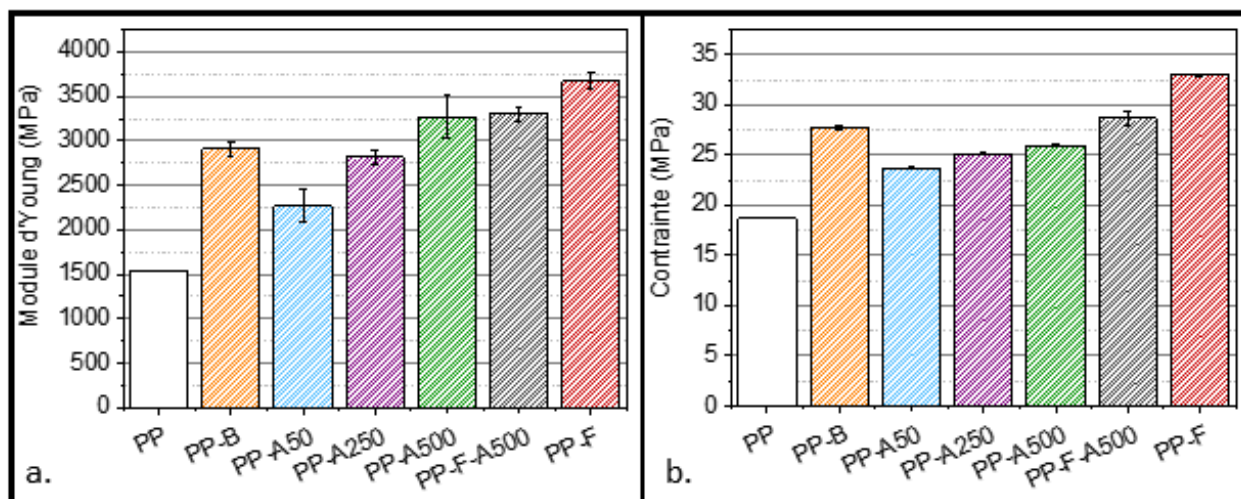


Fig. 3. Propriétés mécaniques en traction des différents composites injectés, a. module d'Young, b. contrainte maximale. PP : matrice non renforcée, PP-B : matrice renforcée à la farine de bois, PP-A50 : aux anas 50, PP-A250 : aux anas 250, PP-A500 : aux anas 500, PP-F-A500 : au mélange 50/50 fibres de lin et anas 500, PP-F : aux fibres de lin.

Conclusions

Les anas de lin sont une ressource disponible et présentent un réel intérêt pour le renforcement de matériaux composites. En travaillant sur la morphologie initiale des particules il est possible d'influer sur le transfert de charges au sein du matériau et d'obtenir des valeurs de module d'Young et de contrainte atteignant respectivement 90% et 75 % de celles obtenues avec des fibres de lin. Leur usage ouvre la voie à une nouvelle gamme de matériaux biocomposites thermoplastiques à performances mécaniques et coûts modulables selon les applications et les marchés visés.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) pour le financement d'une thèse CIFRE en partenariat avec Van Robaeys Frères S. A. et l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme à l'Université de Bretagne Sud.

Références

- [1] F. Bert, "Lin fibre: Culture et transformation," *Arvalis-Institut du Végétal Paris, Fr.*, 2013.
- [2] J. Foulk, D. E. Akin, R. Dodd, and C. Ulven, "Production of Flax Fibers for Biocomposites," in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 61–95.
- [3] S. Réquillé, C. Goudenhoft, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "Exploring the link between flexural behaviour of hemp and flax stems and fibre stiffness," *Ind. Crops Prod.*, vol. 113, no. January, pp. 179–186, 2018.
- [4] W. Hu, M. Zhang, M. T. Ton-That, and T. dung Ngo, "A comparison of flax shive and extracted flax shive reinforced PP composites," *Fibers Polym.*, vol. 15, no. 8, pp. 1722–1728, 2014.
- [5] A. Day *et al.*, "Lignification in the flax stem: Evidence for an unusual lignin in bast fibers," *Planta*, vol. 222, no. 2, pp. 234–245, 2005.
- [6] V. Dubois, A. Leblanc, O. Carpentier, G. Alhaik, and E. Wirquin, "Performances of flax shive-based lightweight composites with rapid hardening," *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, pp. 17–27, 2018.
- [7] T. Väisänen, A. Haapala, R. Lappalainen, and L. Tomppo, "Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review," *Waste Manag.*, vol. 54, pp. 62–73, 2016.

- [8] S. A. Grishanov, R. J. Harwood, and I. Booth, “A method of estimating the single flax fibre fineness using data from the LaserScan system,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 23, pp. 273–287, 2006.
- [9] P. Evon *et al.*, “Production of fiberboards from shives collected after continuous fiber mechanical extraction from oleaginous flax,” *J. Nat. Fibers*, vol. 00, no. 00, pp. 1–17, Jan. 2018.
- [10] A. U. Buranov, K. A. Ross, and G. Mazza, “Isolation and characterization of lignins extracted from flax shives using pressurized aqueous ethanol,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 19, pp. 7446–7455, 2010.
- [11] C. Mayer-Laigle, N. Blanc, R. Rajaonarivony, and X. Rouau, “Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass, a Review: Part I. From Fundamental Mechanisms to Milling Behaviour,” *Bioengineering*, vol. 5, no. 2, p. 41, 2018.
- [12] N. E. Zafeiropoulos and C. A. Baillie, “A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres : Part II . Application of Weibull statistics,” vol. 38, pp. 629–638, 2007.
- [13] A. S. Khan *et al.*, “Impact of Ball-Milling Pretreatment on Pyrolysis Behavior and Kinetics of Crystalline Cellulose,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 7, no. 3, pp. 571–581, 2015.