

## DESCRIPTIF DU PROJET DE THESE

<b>Sujet proposé</b>	<b>Affinage et ignifugation de fibres naturelles par explosion à la vapeur</b>
<b>Spécialité du doctorat (discipline)</b>	Fibres Naturelles, Matériaux et Procédé
<b>Université d'inscription</b>	Université de Lorraine / Université Libanaise
<b>Ecole doctorale</b>	SIMPPE / EDST-UL
<b>Encadrement (directeur de thèse, co-encadrant...)</b>	Co-directeur Français : Nicolas Brosse, Co-directeurs Libanais : Roland El Hage, Michel Nakhl
<b>Laboratoire(s) d'accueil</b>	LERMAB (Univ Lorraine), LCPM (Univ. Libanaise), C2MA (Institut Mines Alès)
<b>Co-financeur(s)</b>	Université de Lorraine (Projet ADEME en cours)

<b>Résumé</b>	<p>L'objectif est de développer des solutions technologiques originales, respectueuses de l'environnement et potentiellement transposables à l'échelle industrielle pour la production de <b>fibres naturelles</b> (chanvre et bois) modifiées utilisables pour générer des matériaux <b>composites performants et ignifugés</b>. L'originalité est centrée sur l'utilisation d'un procédé innovant pour l'affinage et la fonctionnalisation des fibres. Le procédé d'<b>explosion à la vapeur</b>, actuellement en cours de développement industriel pour la production de chanvre textile sera développé pour l'application composite. Les conditions seront adaptées à la production de <b>micro-fibres homogènes</b> (en termes de morphologies et de compositions chimiques) répondant aux contraintes industrielles. Le procédé développé aura pour but non seulement (1) l'affinage des fibres et la diminution de leur variabilité mais également (2) la modulation de la composition chimique des fibres (teneurs en lignines et hémicelluloses) (3) l'augmentation de l'accessibilité des OH de surface et de la surface spécifique des fibres pour un greffage ultérieur et (4) selon une approche originale le <b>greffage de groupements phosphorés pendant le procédé d'explosion à la vapeur</b> pour leur conférer des propriétés anti-feu. Le greffage des fibres préalablement affinées par explosion à la vapeur par des <b>activations physiques</b> sera également abordé. Le projet impliquera trois partenaires : l'Université de Lorraine, l'Université Libanaise et l'Ecole des mines d'Alès. Une entreprise (Neolife) sera également associée aux travaux et pourrait participer à d'éventuels développements industriels. Un co-financement pour le salaire de la doctorante est demandé à l'Université Libanaise.</p>
<b>Mots clés</b>	Fibres naturelles, composite, ignifugation, explosion à la vapeur

### Contexte et enjeux scientifiques

**Les fibres naturelles** comme le chanvre ou le lin suscitent depuis quelques années un intérêt grandissant dans la communauté scientifique en raison de leurs propriétés remarquables : elles sont renouvelables, biodégradables, peu onéreuses, de densité faible et peu abrasives. Grâce à ces caractéristiques et à leurs propriétés spécifiques élevées, les fibres naturelles peuvent être avantageusement utilisées en substitution de fibres de verre comme renforts de composites pour des applications nécessitant des matériaux légers, recyclables et hautes performances. Cependant l'utilisation des fibres naturelles pour des

applications « composite » est limitée par plusieurs verrous scientifiques. En effet, les fibres naturelles :

- présentent une grande variabilité morphologique. Les fibres techniques issues de procédés de défilage industriels sont grossières, irrégulières et composées d'amas de fibres élémentaires. Ces caractéristiques sont peu compatibles avec les exigences industrielles. En effet, il a été montré que le ratio longueur/diamètre (L/D) des fibres impactait le module d'élasticité et la résistance à la traction des composites.
- sont hydrophiles car composées de lignocellulose, riche en fonctions polaires (notamment la fonction alcool des polysaccharides). Cette hydrophilie réduit la compatibilité des fibres vis-à-vis de matrices thermoplastiques telles que les polyoléfines et complique leur mise en œuvre et leur dispersion dans le matériau.
- Sont fortement inflammables par nature. Leurs propriétés thermiques dépendent de leur composition (cellulose, hémicelluloses et lignine) mais elles se caractérisent par une faible stabilité thermique, une tendance à produire un char non stable thermiquement, et libèrent environ 8-12 kJ/g lors de leur combustion, à comparer aux fibres de verre qui ne se dégradent pas. Le comportement au feu des biocomposites est donc dégradé par rapport aux composites à fibres de verre dont ils sont censés être l'alternative (Sonnier et al., 2018).

Le développement à grande échelle de matériaux composites renforcés par des fibres naturelles nécessite donc une amélioration des propriétés des fibres et une standardisation de leurs caractéristiques. De plus, dans le contexte de la production industrielle de matériaux recyclables et respectueux de l'environnement, des procédés de faible impact environnemental et de faible coût sont recherchés.

## Description du travail de thèse

### **OBJECTIFS SCIENTIFIQUES**

L'objectif du projet de recherche est de proposer une solution technologique pour la production de fibres naturelles utilisables pour concevoir des matériaux composites performants et dotés de propriétés avancées.

Le procédé proposé est en rupture technologique et est basé sur le principe de l'explosion à la vapeur, un procédé respectueux de l'environnement et relativement économe en énergie et en eau. Le procédé développé aura pour but (1) l'affinage des fibres et la diminution de leur variabilité (2) la modulation de la composition chimique des fibres (teneurs en lignines et hémicelluloses) (3) l'augmentation de l'accessibilité des OH de surface et de la surface spécifique des fibres pour un greffage ultérieur et (4) selon une approche originale le greffage pendant le procédé d'explosion à la vapeur de molécules pouvant leur conférer des propriétés avancées (ex. groupements phosphorés pour les propriétés anti feu). Le greffage des fibres préalablement affinées par explosion à la vapeur par des activations physiques (radiogreffage, traitement plasma) sera également abordé.

Le projet associera trois partenaires : (1) le laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) de l'Université de Lorraine, (2) l'Université Libanaise et (3) le centre des Matériaux de l'Ecole des mines d'Alès. Une entreprise (Neolife) sera également associée aux travaux et pourrait participer à d'éventuels développements industriels.

## Positionnement par rapport à l'état de l'art et travaux préliminaires

### a- Le procédé d'explosion à la vapeur et le projet PROCHANTEX

Le procédé d'explosion à la vapeur a été développé pour fractionner les fibres lignocellulosiques. Ce procédé est connu depuis la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle et a été expérimenté en batch et/ou en continu pour diverses applications visant à déconstruire le bois (panneaux de particules, énergie). Ce procédé se décompose en deux étapes : une étape de cuisson et une étape d'explosion. Il consiste (1) à placer de la matière végétale en présence de vapeur d'eau à une température généralement comprise entre 170°C et 210°C durant un temps de séjour de l'ordre de la minute (étape de cuisson) puis (2) provoquer une détente explosive conduisant à une déstructuration de la matière (étape d'explosion). Depuis quelques années, on assiste à un regain d'intérêt pour le procédé d'explosion à la vapeur dans l'optique de la production de biocarburants (il s'agit de l'une des voies les plus prometteuses), mais également pour des applications matériaux ou agro-alimentaires.

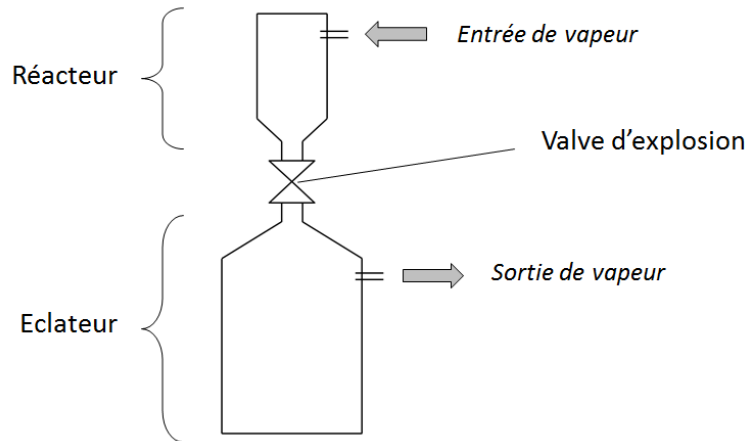


Figure 1 : Schéma d'un réacteur d'explosion à la vapeur

De plus, il apparaît que le procédé d'explosion à la vapeur puisse également être utilisé comme une technique performante pour la production de fibres cellulosiques utilisables comme renfort de matériaux composites.



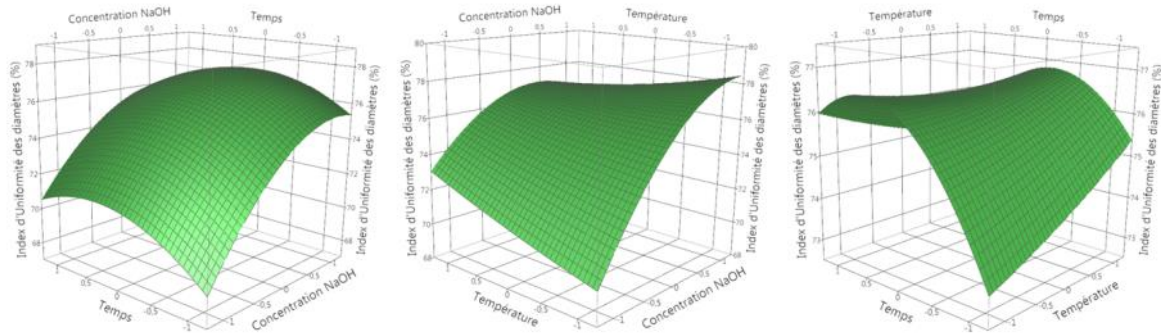
Figure 2 : Pilote d'explosion à la vapeur du LERMAB

Le LERMAB a développé un procédé batch de cotonisation de fibres lignocellulosiques par explosion à la vapeur. Un pilote de laboratoire a été conçu et réalisé pour le traitement de biomasses fibreuses. Ainsi, la géométrie du réacteur a été adaptée pour faciliter le transfert des fibres lors de la détente explosive vers le réacteur d'explosion.

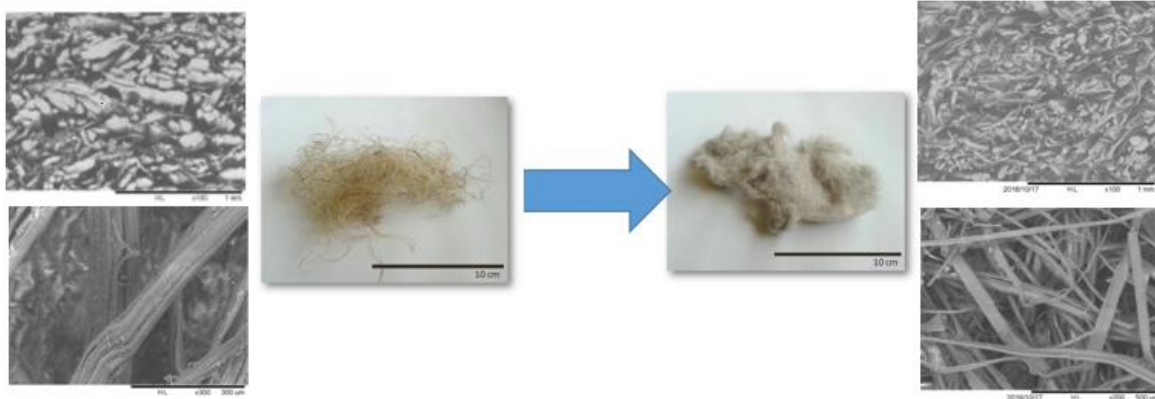
L'étude de la cotonisation des fibres de chanvre techniques non rouies a été menée récemment par explosion à la vapeur (thèse de T Sauvageon, Univ. De Lorraine, soutenue en novembre 2017). Les conditions du traitement (durée, température, préimprégnation) ont été optimisées par un plan d'expériences de façon à maximiser l'individualisation des fibres.

Une analyse par traitement d'images a été mise au point de façon à quantifier le défibrage. Il a été montré au cours de cette étude que la cotonisation du chanvre était possible : à une température de traitement de 191°C avec un temps de séjour de 4,1 mn après une

préimprégnation à la soude à 8 %, un rendement de défibrage de 91,2% a été obtenu (Sauvageon et al, 2017).



**Figure 3: Surfaces de réponses de l'Indice d'Uniformité des diamètres des fibres de chanvre après explosion à la vapeur. (a) effet du temps et de la concentration en soude ; (b) effet de la température et de la concentration en soude ; (c) effet du temps et de la température**

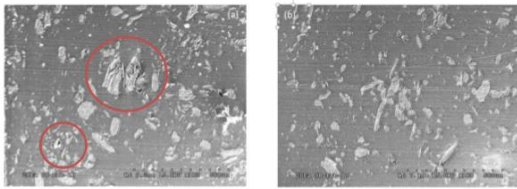


**Figure 4 : Fibres de chanvre avant et après explosion à la vapeur**

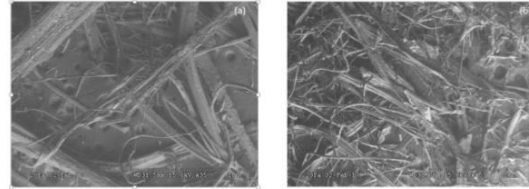
Les résultats obtenus dans cette étude ont conduit au dépôt du projet PROCHANTEX dans le cadre de l'Appel à Projet FUI25, visant à développer un démonstrateur industriel pour l'affinage du chanvre par explosion à la vapeur pour des applications textile. Le projet PROCHANTEX vise à accompagner le développement d'une filière industrielle européenne de chanvre textile, écologiquement et socialement responsable, du champ jusqu'au matériau tissé, implantée au cœur du bassin de production de Chanvre de l'Union Européenne en Région Grand Est. Le projet s'appuie sur la mise au point d'un procédé industriel d'explosion à la vapeur de production de fibres courtes, permettant la production de fils en mélange selon la technologie open-end. Il bénéficie d'une base de connaissances robustes issues de travaux préliminaires à l'échelle laboratoire et/ou en situation réelle menée depuis plusieurs années par les partenaires du projet. En cohérence les marchés visés sont les marchés du linge de maison, de l'ameublement, et certains marchés spécifiques de l'Habillement.

Dans le cadre de PROCHANTEX, les conditions du plan d'expériences retenues produisent des fibres longues, de qualité textile aptes à la filature dans un système cotonnier. Pour des applications composite, des fibres plus courtes et davantage affinées sont requises. Une

étude préliminaire a été réalisée afin d'étudier l'impact de l'explosion à la vapeur sur les fibres en tant que renforts dans des matériaux composites (fibres de chanvre / polypropylène). L'analyse des différents résultats a permis de conclure que l'imprégnation et l'homogénéité des fibres sont nettement améliorées par l'explosion à la vapeur.



**Figure 5. Observation (MEB) de fibres (a) brutes (b) explosées à la vapeur (210°C, 3mn)**



**Figure 6. Observation (MEB) de section transversales d'éprouvettes PP/fibres de chanvre (a) brutes (b) explosées à la vapeur (210°C, 3mn)**

Cependant, les essais mécaniques réalisés (modules d'élasticité, déformation) n'ont pas montré une amélioration significative de l'adhésion entre les fibres et la matrice dans les conditions des essais. Il a donc été conclu que la production de matériaux composites performants nécessiterait une modification/modulation de la composition de surface des fibres de chanvre explosées ou encore l'utilisation de compatibilisant.

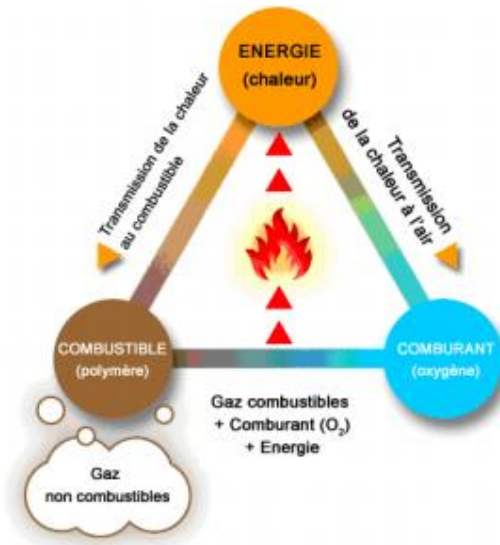
#### **b- Fonctionnalisation des fibres**

La fonctionnalisation des fibres naturelles a été beaucoup étudiée dans le but d'améliorer leurs propriétés, pour des applications composites. Dans ce projet nous nous focaliserons sur les traitements d'ignifugation, condition *sine qua non* pour étendre l'utilisation des fibres naturelles à de nouvelles applications.

Comme cela a déjà été dit, les composites à matrice polymère sont de plus en plus utilisés, y compris dans des secteurs industriels à forte valeur ajoutée, comme l'automobile, l'aéronautique et le bâtiment. Le remplacement des fibres de verre par des fibres naturelles est une tendance majeure du domaine, non seulement au niveau des laboratoires R&D mais aussi des industries les plus innovantes. Pour étendre les applications des renforts fibres naturelles à certaines de ces applications, il est nécessaire d'ignifuger les biocomposites. La stratégie la plus courante consiste à ajouter des retardateurs de flamme dans la matrice. Or cet ajout tend à augmenter considérablement la viscosité, ce qui peut être préjudiciable à la mise en œuvre. La seconde solution consiste à modifier le renfort fibres naturelles pour l'ignifuger, voire l'utiliser comme réservoir de retardateurs de flamme (RF), qui pourront être libérés et participer à l'ignifugation de la matrice lors de l'incendie, permettant ainsi de réduire le taux d'ignifugeant à incorporer dans la matrice et donc de limiter leur impact sur les propriétés mécaniques. Cette dernière approche, en cours d'étude au sein du C2MA (projet FERIA) offrirait un avantage réel aux renforts en fibres naturelles poreuses, dans lesquelles il est possible d'incorporer des quantités importantes de retardateurs de flamme (jusqu'à 20% en masse environ) (Sonnier et al., 2015).

Pour qu'un feu se déclenche et se propage il faut réunir 3 éléments : une source de chaleur, un combustible et un comburant. La Figure 7 illustre ce triangle de feu. Le combustible est constitué des gaz carbonés produits lors de la pyrolyse du matériau. L'oxygène présent dans l'atmosphère réagit exothermiquement avec le gaz combustible (combustion). L'énergie ainsi libérée permet d'entretenir le cycle, c'est-à-dire de porter les matériaux environnants à leur température de pyrolyse pour alimenter la flamme.

L'ajout d'un RF (ignifugeant) doit empêcher ou même supprimer le processus de combustion, donc de perturber le triangle de feu décrit précédemment. Selon sa nature, un retardateur de flamme peut agir chimiquement (réaction dans la phase gazeuse, réaction dans la phase solide) et/ou physiquement (refroidissement, formation d'une couche protectrice, dilution). Il perturbe une ou plusieurs étapes particulières du processus, par exemple pendant la diffusion de la chaleur (formation d'une couche barrière, réaction endothermique consommant l'énergie apportée au matériau), la production de gaz combustibles (promotion du carbonnement), ou la combustion (inhibition des réactions d'oxydation en phase gazeuse)..



**Figure 7. Triangle de feu pour qu'une combustion ait lieu**

Il a été rapporté dans la littérature que les fibres naturelles peuvent être modifiées par divers traitements avec ou sans couplage chimique. De nombreuses méthodes ont été étudiées telles que l'utilisation de rayonnements ionisants (irradiation gamma ou par faisceau d'électrons), le rayonnement UV, le traitement corona, le plasma, silanisation (condensation entre les hydroxyles de la cellulose et des silanols), phosphorylation (réaction avec des acides phosphoriques), etc... afin d'initier un couplage chimique après absorption ou adsorption des retardateurs de flamme.

Pour des préoccupations environnementales, la recherche s'est focalisée depuis quelques années sur l'utilisation de RF à base de phosphore en remplacement des RF halogénés. Le RF phosphorés peuvent agir lors d'une combustion en phase condensée ou en phase gazeuse. Leur présence peut conduire à une diminution de la stabilité thermique mais favorise significativement la carbonisation, réduisant ainsi la quantité d'énergie libérée. Cette stratégie est particulièrement efficace avec les matériaux ligno-cellulosiques, qui contiennent de nombreuses fonctions hydroxyles. Les travaux menés au C2MA par certains participants du projet (R. El Hage et R. Sonnier) montrent qu'un taux de phosphore d'environ 1% massique suffit à rendre le tissu auto-extinguible selon un test préliminaire non normé, et que la nature exacte de la molécule importe peu, le taux de P greffé étant le paramètre majeur (Sonnier et al., 2015 ; Teixeira et al., 2018 ; Hajj et al., 2018).

Le greffage de RF porteurs d'une fonction acide phosphorique peut être réalisé dans des conditions relativement douces (80°C) sur les groupements phénols de la lignine (Dorez et al. 2014). Cependant, cette stratégie ne permet pas d'atteindre des taux de greffage dans des fibres pauvres en lignine ou dont la lignine serait peu accessible. Dans ce cas un greffage sur la cellulose (présente en grande quantité) doit être visé. La phosphorylation de la cellulose par un chlorure de phosphonyle sur des fibres de coton permet d'atteindre un taux de phosphore de 2.5 % en utilisant le diméthylformamide (DMF) comme solvant et en

réalisant la réaction à 160 °C pendant 4h (Horrocks et Zhang, 2001). L'utilisation d'un temps et d'une température élevée (4h, 160°C) pour atteindre un tel taux de greffage conduit cependant à une dégradation des fibres naturelles. Le greffage est beaucoup moins efficace pour des températures plus faibles (greffage massique de 0,5% à 120 °C et absence de phosphorylation à 90 °C).

Le greffage par rayonnements ionisants (basé sur des mécanismes radicalaires, ne faisant pas intervenir les fonctions hydroxyles de la cellulose) s'est révélé plus pertinent car un taux de greffage plus élevé peut être atteint pour des doses relativement peu élevées, donc peu impactantes pour la cellulose. C'est ce qu'ont montré Hajj et al. dans une récente étude, en comparant le greffage de RF phosphorés sur des tissus de lin par des méthodes chimiques (conditions douce et sévère) et une méthode par irradiation par faisceau d'électrons (Hajj et al., 2018)

Alors que la modification chimique des fibres est basée sur la réaction des motifs hydroxyles de surface avec un agent électrophile, la performance de cette approche par dérivatisation est limitée par l'accessibilité relativement faible des groupes OH à la surface des fibres. En effet ces fonctions sont engagées dans des réseaux inter- et intra-moléculaires et sont rendues en grande partie inaccessibles par la présence de lignine. Des prétraitements sont généralement décrits pour améliorer les procédés de greffage comme le broyage ou le traitement à la soude. Il a été montré récemment que l'explosion à la vapeur était un procédé particulièrement performant pour accroître la surface spécifique d'une fibre et l'accessibilité de ses fonctions OH. Cette approche a été décrite par Lei et al (2015) pour l'optimisation du greffage d'acrylamide par copolymérisation à la surface de fibres de bambou. Ainsi les traitements décrits précédemment basés sur les réactions de condensation d'acide phosphorique avec les phénols de la lignine ou les fonctions hydroxyles de la cellulose permettraient d'atteindre des taux de greffage plus élevés et/ou dans des conditions plus douces.

Selon une approche plus originale, il est également envisageable de mettre à profit l'étape d'étuvage (ou de cuisson) du procédé d'explosion à la vapeur pour réaliser le greffage de réactifs électrophiles à la surface de la fibre lignocellulosique. Un exemple a été décrit récemment par Yanhong et al (2017). Ces auteurs ont démontré le greffage de polyéthylène glycol sur de la lignine durant un traitement par explosion à la vapeur réalisé à 180°C et 200°C durant 20 mn. L'étape d'étuvage, généralement réalisée à des températures de l'ordre de 170°C à 210°C durant quelques minutes, est par exemple compatible avec les conditions de greffage de réactifs phosphorés décrits dans la littérature pour la fonctionnalisation de fibres cellulosiques. (Blanchard et al., 2003)

Pour tenter de valider cette approche, des travaux préliminaires menés sur budget propres sont actuellement en cours dans le cadre d'une collaboration entre les partenaires du présent projet (stage de Master de Maria Moussa, mars-juillet 2018). Ces travaux, menés sur le chanvre, donnent des premiers résultats prometteurs. Ils tendraient à valider l'hypothèse de départ qui considère que le procédé d'explosion à la vapeur pourrait non seulement permettre un défibrage et une modification de la composition de la fibre (délignification) mais également un greffage de groupements fonctionnels pouvant conférer à la fibre des propriétés avancées. En cas de résultats positifs avérés, ces travaux pourraient être menés à courts termes à un dépôt de brevet.

## APPROCHE / METHODOLOGIE

L'objectif du présent projet est de combiner en une seule étape ou 2 étapes, un prétraitement d'explosion à la vapeur accompagné d'un greffage in-situ ou ex-situ de molécules phosphorées afin de rendre les fibres ininflammables. Les procédés et les méthodes retenues sont tous extrapolables à l'échelles pilote et industrielle. L'un des points forts sera également de comparer différents procédés de modification de surface des renforts en vue de conférer les propriétés ignifuges ciblées. Pour cela le projet sera articulé en 5 tâches.

### **Tâche 0 Gestion du projet**

Compte tenu du caractère pluridisciplinaire et de la distance entre les différents sites, une attention particulière sera donnée à la gouvernance du projet. Sont prévues des visioconférences régulières, des rapports écrits et présentations orales du doctorant au minimum tous les semestres et plus si nécessaire, une réunion en présentielle (1 sur chacun des sites Alès, Beyrouth et la soutenance de thèse à Nancy (voir diagramme de Gantt). Compte tenu du sujet applicatif et des retombées prévisibles, un accord de consortium sera établi au cours de la première année.

### **Tâche 1 Procédé d'affinage et de défibrillation**

#### **Sous tâche 1.1. Affinage**

Les matières premières de l'étude seront le chanvre technique et la sciure de bois. Le procédé d'explosion à la vapeur sera utilisé pour dissocier les fibres végétales. Les paramètres de l'étude seront :

- La pré-imprégnation de la matière végétale à température ambiante avant traitement. Cette imprégnation est effectuée soit avec de l'eau, soit en présence d'un réactif basique ou acide. Une imprégnation basique est généralement préconisée pour une meilleure défibrillation, ces conditions favorisant la délignification de la fibre.
- La température du traitement (généralement entre 170°C et 220°C).
- La durée de la phase d'étuvage du procédé (de l'ordre de la minute, généralement entre 2 et 15 mn).

Ces deux derniers paramètres (T et t) influent sur la sévérité du traitement qui va principalement affecter l'hydrolyse des hémicelluloses et également de la lignine lors d'une imprégnation basique. La température (et donc la pression en vapeur d'eau saturée) aura un impact sur l'étape de décompression explosive et sur les forces de cisaillement imposées au matériau. Les conditions réactionnelles seront établies en fonction de la matière première et de l'effet recherché sur la composition de la fibre produite.

#### **Sous tâche 1.2. Blanchiment**

Une délignification (ou blanchiment) sera envisagée pour certains lots de façon à réduire les teneurs en lignine des fibres. Des procédés respectueux de l'environnement sans chlore seront privilégiés.

#### **Sous tâche 1.3. Post traitement**

Des séquences d'explosions à la vapeur successives seront réalisées de façon à produire des micro-fibres présentant des surfaces spécifiques élevées et assurant une accessibilité des groupements hydroxyles importante.



## Tâche 2 Fonctionnalisation des fibres

### Sous tâche 2.1. Procédés chimiques

Les fibres exposées seront fonctionnalisées à titre comparatif par des procédés chimiques en conditions douces et en conditions sévères en se basant sur la littérature en présence d'une solution d'urée et de réactif phosphoré. Cependant, des solvants verts et respectueux de l'environnement (ex. eau, éthanol) seront utilisés. Les greffages en « conditions douces » seront réalisés à l'université Libanaise (LCPM), celles en « conditions sévères » ( $T > 100\text{ °C}$ , sous pression) à l'Université de Lorraine. L'intérêt de ce traitement serait de montrer la possibilité de phosphorylation des fibres naturelles en utilisant des solvants verts (eau, éthanol) en remplacement du DMF.

### Sous tâche 2.2. Procédés physiques

La fonctionnalisation physique par radiogreffage (irradiation 50 kG) sera étudiée au centre des matériaux des mines d'Alès (partenaire) en raison de son expertise dans le domaine ainsi que de ses liens privilégiés avec la société Ionisos (chez qui les campagnes d'irradiation seront effectuées). Un autre traitement physique (Plasma) sera envisagé à l'Université Libanaise (LCPM) où un réacteur à plasma est en cours de mise en place. Le mode opératoire suivi pour les 2 méthodes est décrit par la Figure 8.

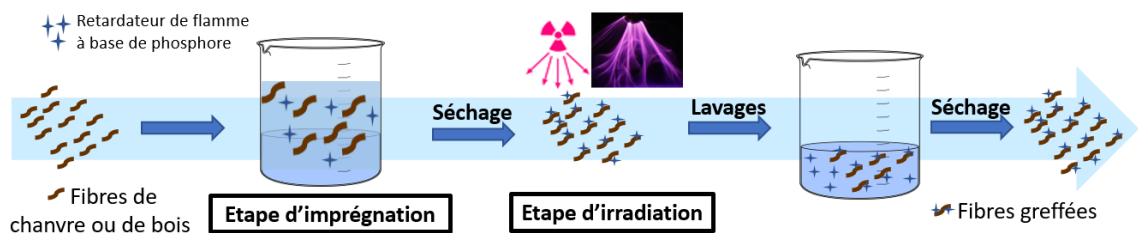


Figure 8. Greffages physiques

### Sous tâche 2.3. Explosion à la vapeur

La fonctionnalisation des fibres par explosion à la vapeur sera expérimentée dans cette sous tâche selon un protocole en cours d'étude au LERMAB. Les fibres (blanchies ou non) sont imprégnées dans une solution d'urée et de réactif phosphoré (exemple acide étidronique ou phosphorique) puis placées dans le réacteur d'explosion à la vapeur (Figure 9). Le greffage des fibres est réalisé durant l'étape d'étuvage, les fibres affinées et modifiées étant récupérées après la détente explosive.

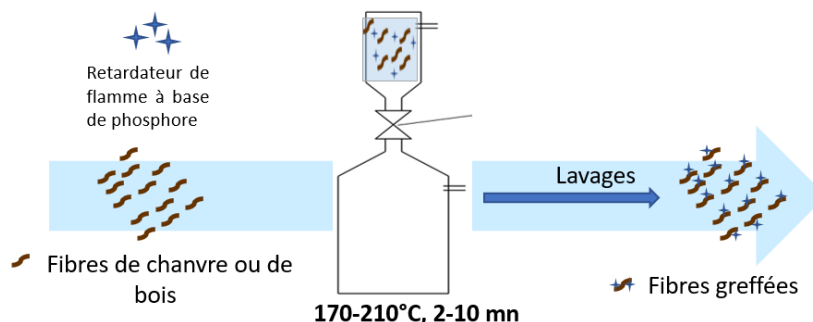


Figure 9. Greffage par explosion à la vapeur

### **Tâche 3 Application composite**

#### **Sous tâche 3.1 Préparation des composites**

Les renforts ignifugés dans cette étude seront incorporés dans différentes matrices polymères pour des applications « composite » dans différents secteurs. Des composites 100% biosourcés thermoplastiques à base de poly(acide lactique) (PLA) seront préparés. Des matrices thermodurcissables seront également sélectionnées, (ex. alginate de sodium ou polyester insaturé), dont la réticulation peut être réalisée à température ambiante ou modérée, afin d'éviter une dégradation des propriétés mécaniques des fibres. La préparation des composites, sera réalisée à l'Université Libanaise (LCPM) et au C2MA (partenaire). Neolife interviendra également en incorporant certains renforts préparés dans ces produits (composite polyoléfine à taux de fibres de bois supérieur à 50% massique).

#### **Sous tâche 3.2 Caractérisation des composites**

Les propriétés des composites (morphologie, propriétés mécaniques) seront caractérisées à l'aide de différents équipements partagés par les partenaires.

Le comportement thermique et au feu sera étudié plus en détails au C2MA en s'appuyant sur les mêmes équipements utilisés pour la caractérisation des fibres, ainsi que sur des tests métiers adaptés selon le secteur d'activité visé.

Dans ce contexte, dans le cas des matériaux préparés par Neolife et destinés aux applications de bardage, le C2MA s'appuiera sur son expérience et le logiciel ConeTools pour prédire les performances des matériaux au test SBI (Single Burning Item, test de référence pour le classement de la réaction au feu dans le domaine du bâtiment) à partir des essais en calorimétrie à cône. Cette approche a déjà été éprouvée et offre la possibilité de réduire significativement le coût de réalisation de pré-tests en réalisant une première évaluation/sélection des matériaux.

L'objectif sera de relier la performance ignifuge du composite à celle des fibres ainsi qu'au taux de renfort, c'est-à-dire d'évaluer la possibilité d'ignifuger le composite en ne modifiant que le renfort (approche déjà en cours au C2MA).

### **Tâche 4 Caractérisation des fibres**

La caractérisation des fibres avant et après traitement sera effectuée selon des procédures parfaitement maîtrisées par les partenaires (caractérisations chimiques, morphologiques et mécaniques). L'objectif général est de relier l'impact des conditions du traitement par explosion vapeur aux caractéristiques des fibres (notamment accessibilité des fonctions hydroxyles)

#### **Sous tâche 4.1 Caractérisation chimique**

La composition chimique des fibres sera établie à partir de méthodes normalisées :

- Détermination de la composition en cellulose/hémicellulose-pectines/lignine. Ces analyses seront réalisées sur la base d'une hydrolyse acide suivie d'une analyse gravimétrique de la lignine et d'une analyse des sucres simples par chromatographie ionique ; le dosage spécifique des pectines sera réalisé par une méthode spectroscopique,
- Dosage du calcium et du phosphore, du silicium par spectrométrie à plasma à couplage inductif et /ou méthodes spectroscopiques
- Le degré de polymérisation de la cellulose sera déterminé par chromatographie d'exclusion stérique et sa cristallinité par diffraction des rayons X.

#### **Sous tâche 4.2 Caractérisation morphologique**

Elle sera réalisée sur une population représentative de chaque lot de fibres. La morphologie des fibres (avant et après affinage) sera établie par microscopie électronique (distribution de diamètres, de longueurs).

### Sous tâche 4.3 Caractérisation mécanique

La résistance mécanique de la fibre (la force et l'allongement à la traction et son module) sera analysée.

### Sous tâche 4.4 Caractérisation du comportement au feu des fibres

Le comportement thermique et au feu des fibres sera étudié au C2MA à l'échelle matière (analyse thermogravimétrique, microcalorimétrie de combustion) et à l'échelle matériau (indice limite d'oxygène, calorimétrie à cône), en s'appuyant également sur les techniques de couplage disponibles (pyrolyse couplé chromatographie gaz et spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée au calorimètre à cône, au microcalorimètre de combustion et à l'analyse thermogravimétrique). L'objectif sera à ce stade de relier le comportement au feu des fibres au taux de phosphore greffé et à la nature des molécules greffées et de comparer l'efficacité des différents traitements envisagés.

## PROGRAMME / ECHEANCIER PREVISIONNEL

Sous tâche	Année 1				Année 2				Année 3			
0												
1.1	x	X	X	x	x	x	x	x				
1.2			X	x	x	x	x					
1.3			X	x			x	x				
2.1	x	X			x	x						
2.2		X	X	x	x	x	x	x				
2.3			X	x			x	x				
3.1					x	x	x	x	x	x		
3.2						x	x	x	x	x	x	x
4.1		X	X	x	x	x	x	x	x	x	x	
4.2			X	x			x	x			x	
4.3				x	x	x	x	x	x	x	x	
4.4							x	x			x	x

Liban

France

Liban

France

Liban

France

 Réunion

 Visioconférence

 Soutenance de thèse

## MOYENS CONSACRES / COLLABORATIONS ENVISAGEES

Le LERMAB (Université de Lorraine) mettra à disposition ses équipements de prétraitement (explosion vapeur, réacteurs) et d'analyse. Le co-financement des travaux de recherche (dépenses de fonctionnement et petits équipement, missions) sera assuré sur fond propre du laboratoire. Le LERMAB a une expérience et une reconnaissance internationale dans le domaine du prétraitement et de l'analyse de la biomasse. Directeur de thèse : Pr N Brosse, 52 ans, h factor 27, >100 publications, 15 directions de thèse au total.

Le LCPM (Laboratoire de chimie physique des Matériaux, univ. Libanaise) mettra à disposition ses compétences et équipements. Il possède une expertise dans le domaine des isolants biosourcés par thermocompression et/ou ignifugation des fibres naturelles (méthodes chimiques et traitement Plasma). Ces travaux ont fait l'objet de 4 brevets d'invention en collaboration de l'Ecole des Mines d'Alès et le cabinet d'étude Parisien « Greenpile » (Bert et al. 2015, Lacroix et al. 2016, 2017a,b). Co-directeur de thèse Libanais : Pr Roland EL HAGE.

Le C2MA (Ecole des mines d'Alès, centre des Matériaux des Mines d'Alès, MC HDR Rodolphe Sonnier) mettra à disposition du projet l'ensemble de ces moyens de mise en œuvre et de caractérisation (préparation des composites thermoplastiques, caractérisation du comportement au feu des fibres ainsi que des composites). L'ignifugation est l'une des thématiques de recherche majeures du C2MA, pour laquelle le laboratoire est reconnu internationalement. Il apportera plus spécifiquement son expérience dans le domaine de l'ignifugation des fibres naturelles et des biocomposites, sur lesquels il a accès ses travaux depuis quelques années (thèses de Gaëlle Dorez et Raymond Hajj, projet FUI BIONICOMP, projet FERIA).

Neolife est une entreprise de la région lyonnaise dont l'ambition est de « réinventer le bois » en proposant des composites bois-plastique pour diverses applications (platelage pour terrasse, bardage). Les produits de Neolife contiennent des quantités élevées de fibres de bois et doivent répondre à un cahier des charges exigeant, avec en particulier des performances ignifuges. Neolife sera prête à examiner les résultats du projet et à réaliser des essais d'incorporation des fibres préparées dans ses propres produits.

### Budget prévisionnel

Partenaires	Salaire	Fonctionnement	Missions
Univ. Lorraine	45,2 k€ (ADEME)	15 k€ (fonds propres)	AAP Cèdre 2019 (Programme Hubert Curien). <b>Demandé</b>
Univ. Libanaise	18 K€ (univ Libanaise)*	6 k€**	
Ecole des Mines	-	15k€	

\*Salaire du doctorant pendant son séjour au Liban (demi-bourse **demandée** auprès de l'Université Libanaise).

\*\*LCMP 6k€ **acquis (fond propre)**

### BIBLIOGRAPHIE SELECTIVE

Blanchard et al, Phosphorylation of Cellulose with Some Phosphonic Acid Derivatives, *Textile Res. J.*, 73(1) 22-26, 2003.

BERT C., HAMDANI-DEVARENNES S., EL HAGE Roland, Patent 2015 - Composition aqueuse ignifuge

Institut national de la propriété industrielle, FR3011245

Dorez G et al., Use of Py-GC/MS and PCFC to characterize the surface modification of flax fibres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 122–130, 2014.

Hajj et al., Grafting of phosphorus flame retardants on flax fabrics: Comparison between two routes, *Polymer Degradation and Stability*, 147 (2018), 25-34

Horrocks AR and Zhang S, Enhancing polymer char formation by reaction with phosphorylated polyols . 1 . *Cellulose, Polymer*, vol. 42, pp. 8025–8033, 2001.

LACROIX P., BERGERET A., CORN S., LACOSTE C., EL HAGE Roland, Patent 2016-Bio-composite hybride S2P, Institut national de la propriété industrielle, FR 3030538-A1

LACROIX P., BERGERET A., CORN S., EL HAGE Roland, LACOSTE C., Patent 2017a- BMH - BIO-MATERIAU HYBRIDE

Institut national de la propriété industrielle, FR3052780

LACROIX P., BERGERET A., EL HAGE Roland, LACOSTE C., Patent 2017b- BIO-MATERIAU HYBRIDE 'BMH'

Institut national de la propriété industrielle, FR3052781

Sauvageon et al, Toward the cottonisation of hemp fibers by steam explosion - Part 1 - Defibrillation and morphological characterization, *Textile Research Journal* 2017 doi.org/10.1177/0040517517697644

Sonnier R, Towards Bio-based Flame-Retardant Polymers, Springer Briefs, 2018

Sonnier et al., Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds, *Sonnier et al., European Polymer Journal*, 68 (2015), 313-325

Sonnier et al., Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds, *European Polymer Journal*, 68 (2015), 313-325

Teixeira et al., Radiation-grafting of flame retardants on flax fabrics – A comparison between different flame-retardant structures, *Radiation Physics and Chemistry*, 145 (2018), 135-142