

MATÉRIAUX NANOCOMPOSITES À BASE DE WHISKERS DE CELLULOSE DU PALMIER DATTIER

NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON DATE PALM TREE CELLULOSE WHISKERS

Abdelkader BENDAHOU,^{a,b} Hamid KADDAMI,^b Mustapha RAIHANE,^b Youssef HABIBI^a
et Alain DUFRESNE*^a

^a Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, Institut National Polytechnique de Grenoble (EFG-INPG), BP 65,
38402 Saint-Martin d'Hères Cedex, France

^b Université Cadi Ayyad, Laboratoire de Chimie Bioorganique et Macromoléculaire, FST Guéliz, Avenue Abdelkrim Khattabi - BP
549 40000 Marrakech, Morocco

Reçu le 25 Mars, 2009

Cellulose nanocrystals were extracted from rachis of the date palm tree (*Phoenix L dactylifera*) and used as nanoreinforcement in natural rubber latex. Morphological, thermal and mechanical properties of these nanocomposites were determined. Our particular interest was the influence of the filler content on the mechanical properties of these materials, in both the linear and nonlinear ranges.

Des nanocristaux de cellulose préparés à partir de l'ulve du palmier dattier (*Phoenix L dactylifera*) ont été utilisés comme nanorenfort dans un latex de caoutchouc naturel. Ces matériaux nanocomposites ont été caractérisés en termes de morphologie, et propriétés thermiques et mécaniques. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence du taux de charge sur les propriétés mécaniques de ces matériaux.

INTRODUCTION

Le palmier dattier (*Phoenix L dactylifera*.) est un arbre tropical qui appartient à la famille de plamae (*Arecaceae*). Il joue un rôle écologique essentiel dans les pays Arabes. Il est extrêmement utile dans le contrôle de la désertification en créant un microclimat qui empêche la dégradation à long terme des environnements écologiquement faibles. D'autre part, l'exploitation des dattes, fruit du palmier dattier, représente un soutien économique important des populations indigènes.¹ En effet, le rendement moyen de la production des dattes est important, il varie entre 18 et 50 kg par arbre.

L'ulve du palmier dattier (*Phoenix L dactylifera*) a été utilisée dans ce travail comme source originale de cellulose. Les nanocristaux de cellulose sont obtenus à partir de la cellulose native par une hydrolyse acide, qui élimine les parties amorphes. Les particules résultantes sont des monocristaux ou whiskers de cellulose de taille nanométrique. Il est bien établi que la taille des

nanocristaux de cellulose dépend de la source de matériaux avec des longueurs variables selon l'origine de la cellulose. Par exemple cette longueur est de l'ordre de 100 et 1000 nm pour le coton et le tunicier, respectivement.² L'utilisation du palmier comme source de cellulose, nous permettra d'obtenir de nouvelles dimensions de nanoparticule, d'élargir la gamme des applications potentielles et d'augmenter l'approvisionnement en nanorenforts cellulosiques utilisables dans le domaine des nanocomposites.

Le caoutchouc naturel (NR) a été choisi comme matrice pour deux raisons importantes : i) C'est un polymère naturel, ii) il est disponible sous forme de latex. Le noir de carbone est l'agent de renfort le plus utilisé dans l'industrie du caoutchouc. Durant les deux dernières décennies, les recherches ont été concentrées sur le développement d'autres agents de renfort pour remplacer le noir de carbone dans les composés à base de caoutchouc. En fait, en raison de son origine (pétrole), le noir de carbone est source de pollution et donne au caoutchouc une

* Auteur pour le corespondance : Alain.Dufresne@efpg.inpg.fr

couleur noire. Le kaolin et la silice ont été également employés comme agents de renfort mais leurs propriétés de renforcement sont inférieures à celles obtenues avec le noir de carbone. Plus récemment, une variété d'argile a été employée pour obtenir des nanocomposites peu communs en exploitant la capacité des couches de silicate d'argile modifiée ou non à être dispersée dans des matrices de polymère. Dans cette étude, l'effet de renfort de nanocristaux de cellulose extraits du palmier dattier sur le caoutchouc naturel est évalué.

EXPERIMENTALE

Matériaux

L'étude de la composition chimique de l'ulve du palmier dattier (*Phoenix L. dactylifera*) a été rapportée dans un travail antérieur.³ Les whiskers de cellulose ont été extraits à partir de l'ulve du palmier dattier selon un protocole présenté dans le schéma 1 et qui est inspiré des travaux de Wise *et al.*⁴ et Marchessault *et al.*⁵

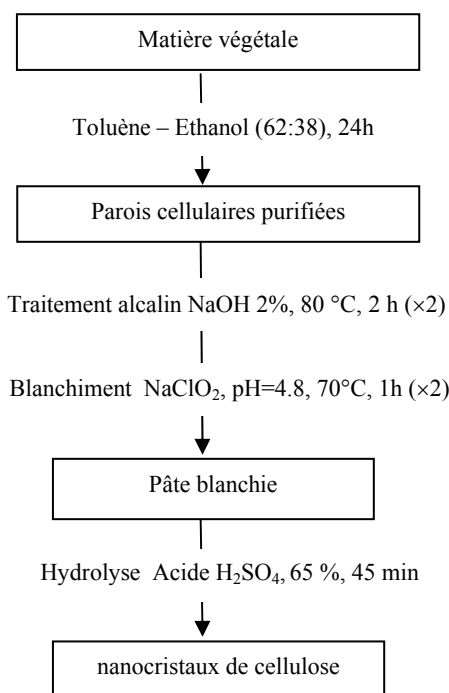


Schéma 1 : Extraction des nanocristaux de la cellulose d'ulve du palmier dattier.

Le caoutchouc naturel (NR) a été fourni sous forme de latex par la société Michelin (Clermont Ferrand, France). Il contient des particules sphériques avec un diamètre moyen de l'ordre de 1 μm et sa concentration massique est d'environ 50 % en poids. La densité de NR sec ρ_{NR} , est d'environ 1 g.cm^{-3} et elle contient plus de 98% de cis-1,4-polyisoprène.

Préparation des films Nanocomposites

Les films nanocomposites se présentent sous la forme de films de caoutchouc naturel (NR) renforcés par différents pourcentages de whiskers de cellulose issues d'ulve du palmier dattier. Le protocole que nous avons suivi est présenté dans le schéma 2 ci-dessous :

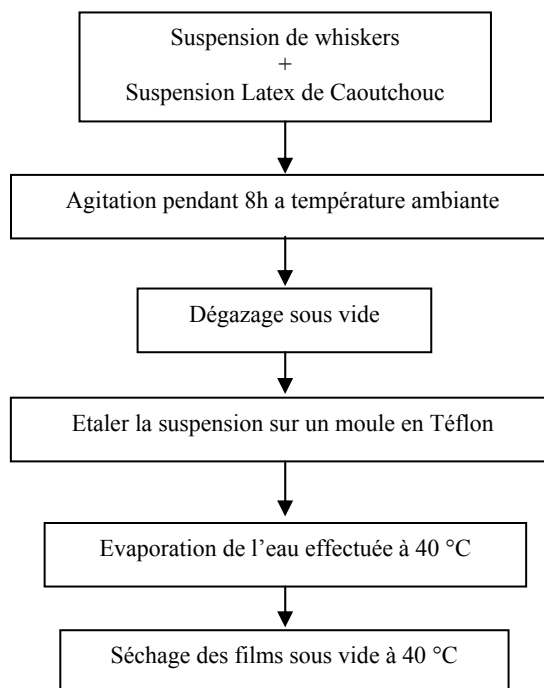


Schéma 2 : élaboration des films nanocomposites à base de caoutchouc naturel renforcés par des nanocristaux de cellulose issus du palmier dattier.

Le latex de caoutchouc naturel et la suspension aqueuse de nanocristaux de cellulose sont mélangés pour obtenir des films secs d'environ 1 mm d'épaisseur. Les facteurs massiques de nanocristaux ont été variés de 0 à 15%. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 8h puis placé dans un rotavapor pour dégazage afin d'éviter la présence de bulles dans les films secs finaux. Le mélange est ensuite coulé dans une boîte de Pétri recouverte de Téflon et placée dans une étuve ventilée à 40°C pendant 2 à 3 jours selon la concentration du mélange. Les films secs subissent un séchage final à 40°C, pendant une nuit et sous vide. La dénomination des nanocomposites est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1

Dénomination et composition des films de caoutchouc naturel/nanocristaux de cellulose issus du palmier dattier.

Echantillon	Fraction massique de nanocristaux (%)
NR-W0%	0
NR-W1%	1
NR-W2,5%	2,5
NR-W5%	5
NR-W10%	10
NR-W15%	15

Méthodes de caractérisation des films

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour analyser la morphologie des films nanocomposites. Les analyses ont été faites à l'aide d'un microscope Abt-55. Les spécimens ont été trempés dans l'azote liquide, coupés, montés sur le porte échantillon, recouverts d'or et observés en appliquant une tension de 10kV.

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour caractériser les whiskers de cellulose. L'appareil utilisé est un Philips CM200 avec une tension d'accélération de 80kV. Les whiskers ont été déposés à partir d'une dispersion aqueuse sur une micro - grille (200 mesh) fournie par la société Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, USA. Ces whiskers ont été par la suite traités avec une solution d'acétate d'uranyle à 2% pour améliorer la résolution microscopique.

L'analyse calorimétrie différentielle (DSC) a été effectuée sur un appareil DSC Q100 (TA Instruments) muni d'un système manuel de refroidissement utilisant l'azote liquide. Les échantillons, de 4 à 7mg, ont été placés dans des creusets en aluminium hermétiquement fermés et caractérisés dans une gamme de température de -100°C à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ sous une atmosphère d'azote.

Les analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil DMA RSA3 de Rheometrics, avec un mode de sollicitation en traction. L'échantillon se présente sous la forme d'un parallélépipède avec des dimensions de l'ordre de 4 mm x 5mm x 1mm. Les essais ont été réalisés dans des conditions isochrones à 1 Hz et la température varie entre -100°C et 250°C avec une vitesse de montée en température de 2°C.min⁻¹.

Le comportement mécanique en traction a été étudié à l'aide d'un appareil DMA RSA3 de Rheometrics avec une cellule de charge de 100 N. Les expériences ont été réalisées à température ambiante, 25 °C, avec une vitesse de sollicitation de 50 mm.min⁻¹. Les dimensions d'échantillon étaient 10×5×1 mm³, et les résultats ont été ramenés à une moyenne sur cinq mesures.

RESULTATS ET DISCUSSION

Analyses morphologiques

La figure 1 montre la micrographie MET des whiskers du palmier dattier. La longueur et le diamètre moyens sont d'environ 260 nm et 6,1 nm, respectivement, correspondant à un facteur de forme de l'ordre de 43.

La morphologie des films composites a été caractérisée par MEB. La Figure 2 montre le faciès de rupture de la matrice NR non renforcée (figure 4-a) et des films nanocomposites renforcés avec 1; 5 et 15 % en poids de whiskers (figures 2b - d). La surface du film non renforcé de NR (figure 2a) est lisse et uniforme alors que celle des films nanocomposites montrent un aspect rugueux mettant en évidence des hétérogénéités pouvant correspondre à des zones riches et d'autres pauvres

en whiskers. La rugosité des faciès de rupture est d'autant plus prononcée que le taux de whiskers est important

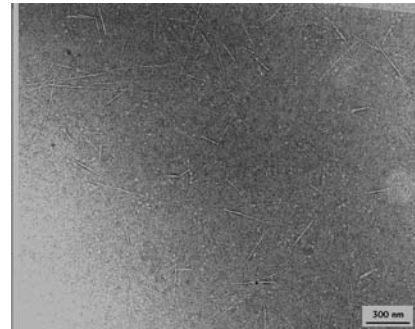


Fig. 1 – Observation TEM des whiskers de cellulose extraits du palmier dattier.

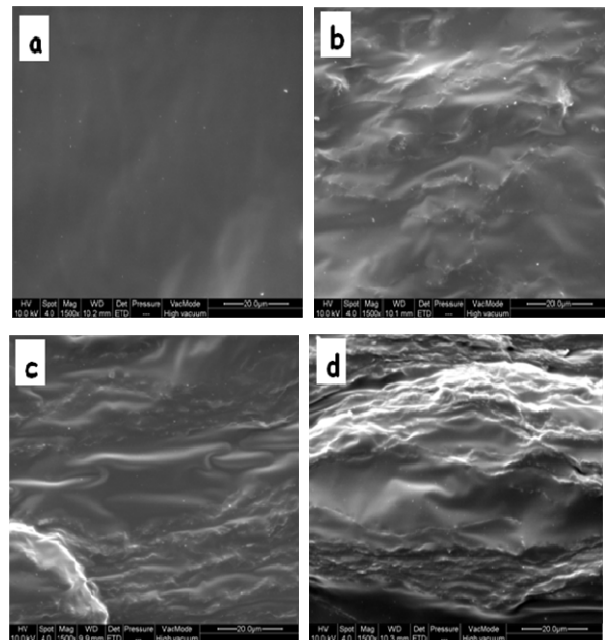


Figure 2. Micrographies MEB des faciès de rupture des films à base de NR: (a) non renforcé, et renforcé par (b) 1%, (c) 5% et (d) 15 % en poids de nanocristaux de cellulose.

Propriétés thermiques

L'analyse calorimétrie différentielle (DSC) a été réalisée afin d'étudier l'influence du taux de charge sur la température de transition vitreuse de la matrice. Pour chaque échantillon, deux balayages en température ont été effectués. La température de transition vitreuse a été caractérisée par les trois températures différentes dans les traces de DSC, c'est-à-dire (i) Tg₁, correspondant au début de la transition, (ii) Tg₂, à l'intersection de la droite de base initiale et de la droite passant par le point d'inflexion) et (iii) Tg₃, lorsque 50% de la transition est réalisé. Ces températures sont rassemblées dans le tableau 2. En comparant ces

résultats avec la matrice NR, la transition vitreuse augmente légèrement suite à l'introduction des whiskers de cellulose. Cependant cette augmentation de la température de transition vitreuse n'est pas significative, elle reste autour de -65°C pour les différentes fractions de nanocristaux dans le mélange.

Tableau 2

Valeurs des températures de transition vitreuse T_{g1} , T_{g2} et T_{g3} pour le caoutchouc naturel renforcé avec différentes fractions massiques de nanocristaux de cellulose issus des ulves du palmier dattier

Echantillon	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g3} ($^{\circ}\text{C}$)
NR-W0%	-66	-64	-61
NR-W2,5%	-66	-64	-61
NR-W5%	-65	-63	-60
NR-W10%	-65	-63	-61
NR-W15%	-65	-62	-59

Analyse mécanique dynamique

La figure 3 montre l'évolution du logarithme du module de conservation, E' , en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz.

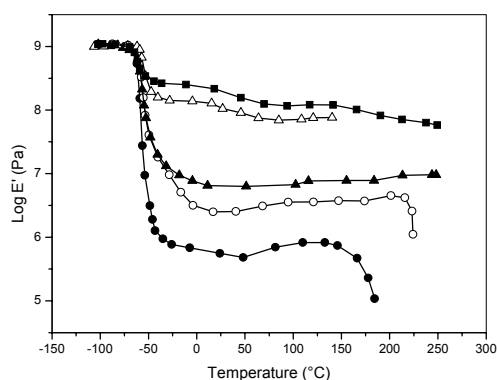


Fig. 3 – Evolution du logarithme du module de conservation, E' , en fonction de la température à 1Hz pour NR-W0 (●), NR-W2.5 (○), NR-W5 (▲), NR-W10 (Δ), and NR-W15 (■).

La courbe de $\text{log}(E')$ correspondant à la matrice non renforcée de NR est typique d'un thermoplastique amorphe ayant un poids moléculaire important. Pour une température inférieure à la température de transition vitreuse, NR est dans l'état vitreux et le module de conservation diminue légèrement avec la température mais reste aux environs de 1 GPa. Une diminution marquée de plus de 3 décades est observée autour de -52°C , correspondant à la relaxation principale associée à la transition vitreuse du matériau. Ensuite, le module atteint un plateau autour de 1 MPa, correspondant à l'état

caoutchoutique. Le large domaine de température de l'ordre de -40°C à 180°C de l'état caoutchoutique est attribué au haut poids moléculaire du polymère. Enfin, nous observons une chute de E' autour de 190°C , et l'appareil ne permet plus la mesure du module. Elle correspond à l'écoulement irréversible du matériau lié au désenchevêtrement des chaînes polymères. La présence de whiskers se traduit par un effet de renfort mécanique significatif à des températures supérieures à T_g . En effet, les modules de relaxation à température ambiante (25°C) des films nanocomposites contenant 2,5, 5, 10 et 15 % (tableau 2) sont de l'ordre de 2, 11, 163 et 363 MPa, respectivement. Cet effet de renfort élevé pourrait être assigné comme déjà rapporté à un phénomène de percolation mécanique des nanocristaux de cellulose qui forment un réseau rigide et continu de nanoparticules cellulosiques liées par liaison hydrogène.² Pour des bâtonnets avec un facteur de forme de 43, le seuil de percolation est de l'ordre de 1,6% en volume, soit 2,4% en poids en prenant 1 et $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour la densité du caoutchouc et de la cellulose, respectivement.

Tests de traction

Les propriétés mécaniques en traction (grande déformation) des matériaux NR/nanocristaux de cellulose ont été étudiées à température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$). Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la figure 4. Pour une teneur en nanocristaux de cellulose inférieure à 5 % en poids, les échantillons ont un comportement élastique non-linéaire correspondant à celui des polymères amorphes à une température $T > T_g$. Cependant, pour les nanocomposites ayant des teneurs en nanocristaux de cellulose de 7,5% en poids ou plus, le comportement mécanique est sensiblement différent. Les échantillons montrent un comportement fragile. On observe une augmentation de la contrainte à la rupture.

Les caractéristiques mécaniques déterminées à partir de ces expériences sont reportées dans le tableau 3. Comme on pouvait s'y attendre, la déformation à rupture diminue alors que la contrainte à rupture et le module de traction augmentent lorsque le pourcentage de nanocristaux de cellulose augmente dans le matériau. Ces évolutions mettent en évidence le phénomène de renfort mécanique apporté par les whiskers de cellulose au caoutchouc naturel.

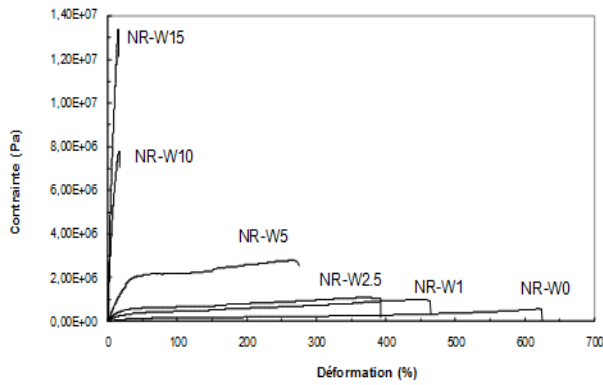


Fig. 4 – Courbes contrainte-déformation obtenues à partir des essais de traction ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). La notation des échantillons est reportée dans la figure.

Tableau 3

Propriétés mécaniques de nanocomposites NR/nanocristaux de cellulose obtenues à partir des essais de traction : contrainte à la rupture (σ_R), déformation à la rupture (ϵ_R) et module d'Young (E).

Echantillon	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)	E (MPa)
NR-W0%	592,8	7,25	0,5
NR-W1%	398,2	8,16	1,8
NR-W2,5%	374,6	10,9	3,3
NR-W5%	269,3	27,9	7,6
NR-W10%	16,1	77,4	114
NR-W15%	14,6	132	187

CONCLUSION

L'ulve de palmier dattier a été utilisée comme source pour préparer des nanocristaux ou whiskers de cellulose. L'observation des nanocristaux de cellulose issus des ulves du palmier dattier montre que ces derniers présentent un facteur de forme intéressant par rapport aux whiskers de cellulose extraits d'autres plantes étudiées dans la littérature. Les moyennes statistiques pour la longueur et le diamètre sont voisines de 260 nm et 6,1 nm, respectivement. Ce facteur de forme important, couplé au faible coût et à la disponibilité du

matériau de base, le palmier dattier, rendent ces whiskers particulièrement intéressants en tant que renfort pour les matériaux polymères.

Des films nanocomposites ont été préparés à partir de ces nanoparticules et de caoutchouc naturel comme matrice. Nous avons observé que les whiskers de cellulose extraits du palmier dattier conduisent à un effet de renfort élevé pour le caoutchouc naturel. Le module de traction et la contrainte à la rupture des films nanocomposites ont été augmentés de manière significative. D'autre part, l'étude des propriétés mécaniques a montré un changement significatif du comportement mécanique avec la teneur en nanocristaux de cellulose. En fait, nous avons observé une transition d'un comportement caoutchoutique pour les nanocomposites avec de faibles quantités de whiskers et un comportement fragile pour les nanocomposites avec des quantités plus élevées de nano-charges.

Remerciements : Les auteurs remercient le Centre National Marocain de la Recherche Technique et Scientifique (CNRST) pour son aide financière dans le cadre d'un programme PROTARS, le Centre Français National de la Recherche Scientifique (CNRS) dans le cadre d'un programme PICS (# 824), l'AUF (Projet de Coopération Scientifique Interuniversitaire) et le Ministère Français des Affaires Étrangères (programme Corus 6046).

RÉFÉRENCES

1. V. Goaman, J. Dunkley et C. King, "Flowering Plants of the World", London, B T Bastford Ltd., 1993.
2. M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin et A. Dufresne, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 612.
3. A. Bendahou, H. Kaddami, A. Dufresne et Y. Habibi, *Carbohydr. Polym.*, **2007**, *68*, 601.
4. L. E. Wise, M. Murphy et A. A. D'Addiecco, *Pap. Trad J.*, **1946**, *122*, 35.
5. R. H. Marchessault, F. F. Morehead et N. M. Walter, *Nature*, **1959**, *184*, 632.