



Vers des matériaux composites bio-sourcés ?

Enjeux en chimie et en procédés d'élaboration

Sandrine Hoppe, Alain Durand

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS - UL

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, UMR 7375 CNRS - UL

BIOPLASTIQUES : Polymères bio-sourcés – Mélanges de polymères
+
Additifs

BIOCOMPOSITES : Matrice thermoplastique / thermodurcissable
+
Renfort

Défi n°1 : Passer à des constituants d'origine non fossile (variabilité de la ressource, gamme de polymère accessible,..)

Défi n°2 : Bio et performants ? (contrôle de la structure, maîtrise des propriétés,..)

Défi n°3 : Fin de vie (biodégradabilité, recyclage, valorisation ...)

...

Quelles priorités ? Quelles compatibilités et quels antagonismes entre ces défis ?

BIOPLASTIQUES/BIOCOMPOSITES :

Performances  propriétés intrinsèques des matériaux
formulation des matériaux
procédés de mise en œuvre

Comment atteindre des propriétés comparables aux matériaux actuels ?

Les formulations actuelles sont-elles transposables ?

Faut-il adapter les procédés de mise en forme existants ?

 **Enjeux en chimie**

 **Enjeux en procédés**

Quelques exemples de polymères bio-sourcés et/ou biodégradables

les agro-polymères : polysaccharides, protéines

les polyesters : PLA, PLGA, PCL ...
PHA

les polyamides : PA11

les polyuréthanes : NIPU ...

Quelques exemples de défis en chimie

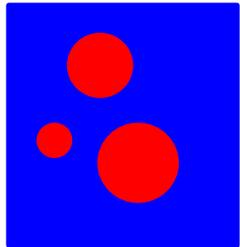
Conditions de synthèse des polymères

Elaboration de mélanges

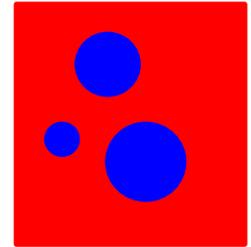
Conception et synthèse d'additifs adaptés

...

Exemple 1 : Les mélanges amidon/poly(acide lactique)

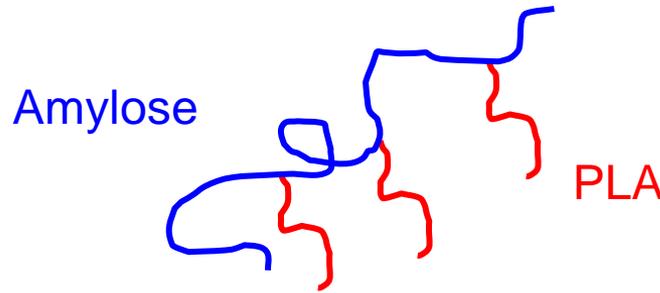


	Percolation threshold (% of polyester)	Full continuity region (% of polyester)
PWS/PLA	10–40	60–80
PWS/PCL	10–40	60–80
PWS/PBSA	10–25	40–80
PWS/PBAT	<10	40–80
PWS/PEA	<10	40–80

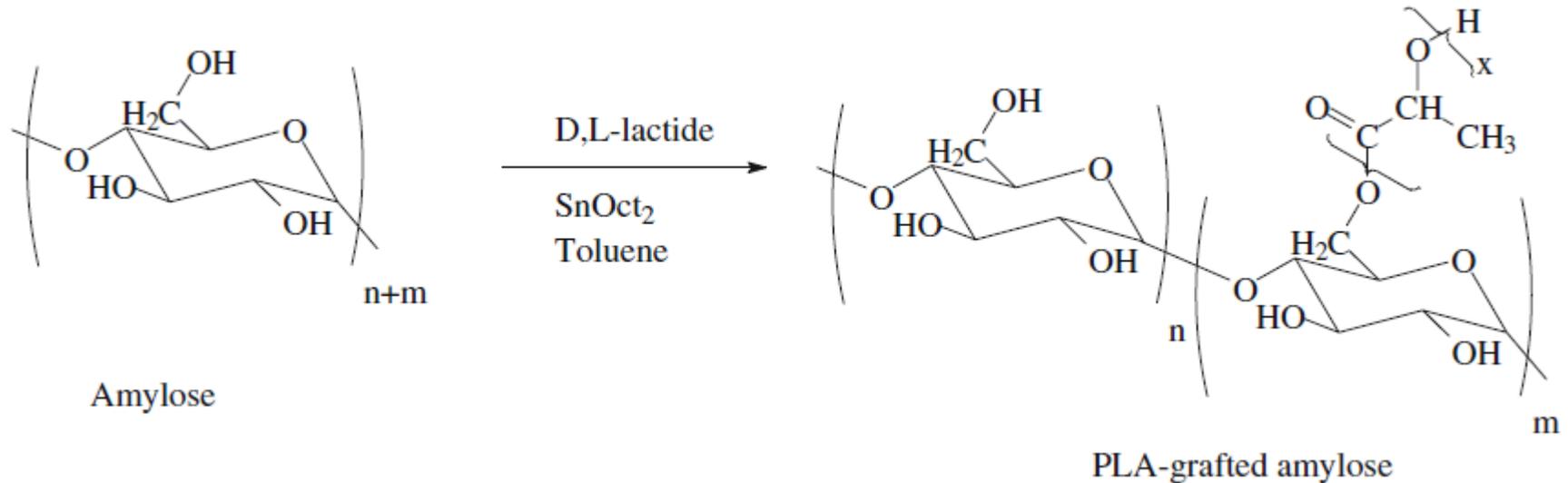


Jusqu'à 40 % de PLA : PLA dispersé dans une matrice d'amidon.
Au-delà de 80 % de PLA : amidon dispersé dans une matrice de PLA.

Exemple 1 : Des compatibilisants entièrement biodégradables polysaccharide/polyester avec une architecture de type « copolymère greffé »

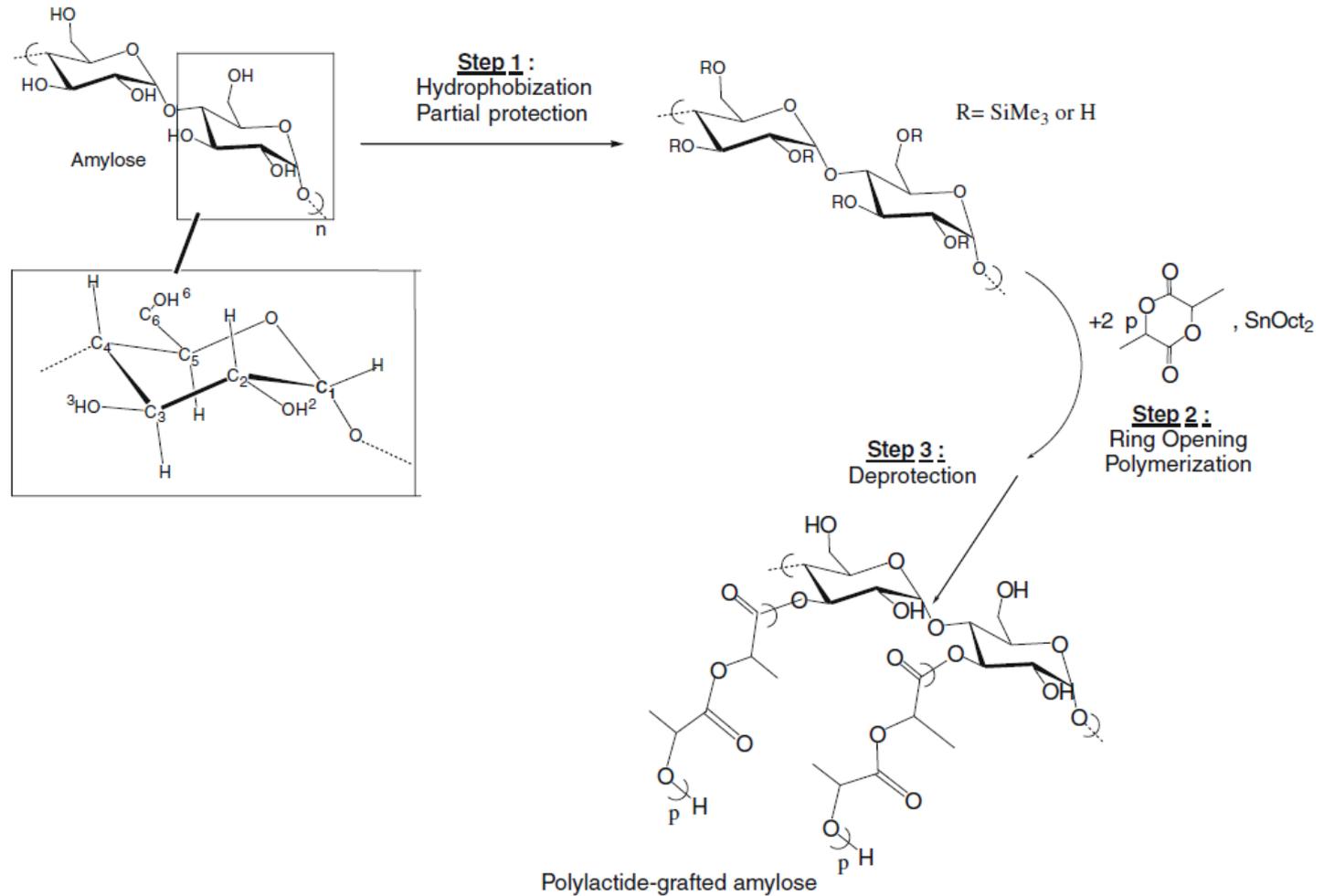


Paramètres structuraux : nombre et longueur des chaînes latérales.



Polymérisation des chaînes latérales en milieu hétérogène à partir des groupements hydroxyle de l'amylose.

Exemple 1 : Des compatibilisants entièrement biodégradables polysaccharide/polyester avec une architecture de type « copolymère greffé »



Polymérisation des chaînes latérales en milieu homogène à partir des groupements hydroxyle non protégés de l'amylose.

R. Ouhib, B. Renault, H. Mouaziz, C. Nouvel, E. Dellacherie, J.-L. Six, *Carbohydr. Polym.* (2009) 77:32-40

Exemple 1 : Des compatibilisants entièrement biodégradables polysaccharide/polyester avec une architecture de type « copolymère greffé »

	copolymère	Y	\overline{DP}_n	$\overline{Mn}_{\text{greffons}}$ (g/mol)	(F ^{PLA})
<i>Nombre élevé de greffons</i>	39y12DPn	39	12	864	68%
	30y28DPn	30	28	2016	79%
<i>Nombre faible de greffons</i>	12y35DPn	12	35	2520	66%
	18y55DPn	18	54,5	3924	82%

Y : nombre des greffons PLA pour 100 unités glucosidiques

\overline{DP}_n : degré de polymérisation moyen des greffons PLA

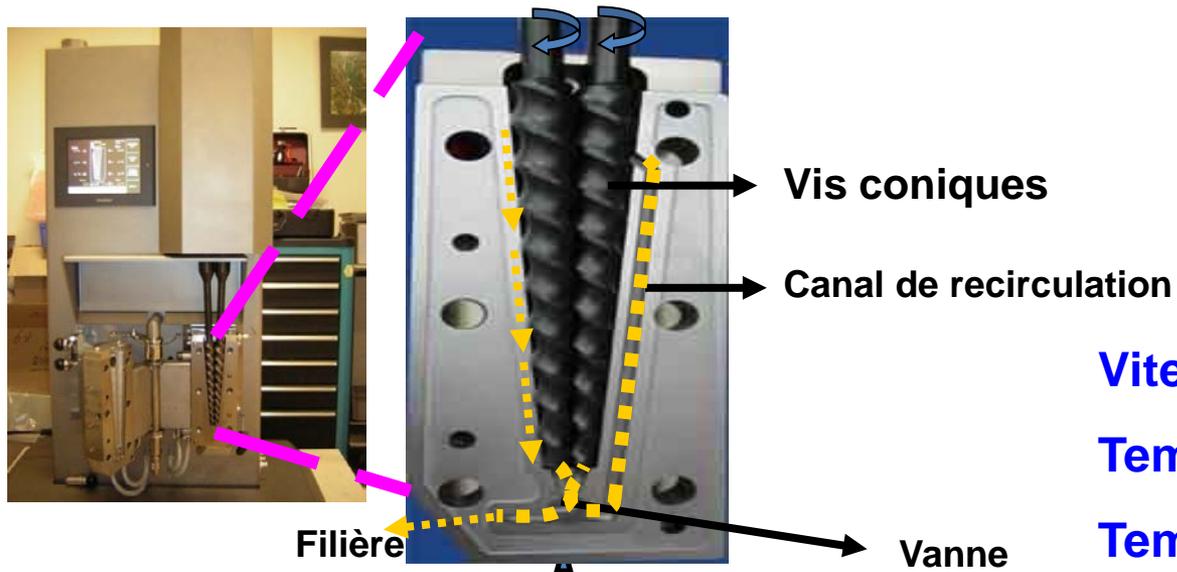
$\overline{Mn}_{\text{greffons}}$: masse molaire moyenne en nombre des greffons PLA

F_{PLA} : fraction massique de PLA dans le copolymère

Exemple 1 : Mélanges PLA/amidon plastifié compatibilisés

80% PLA
+
20% TPS (15% sorbitol/15%glycérol)
+
2% de compatibilisant

Micro-compoundeur: Extrudeuse bi-vis DSM Xplore



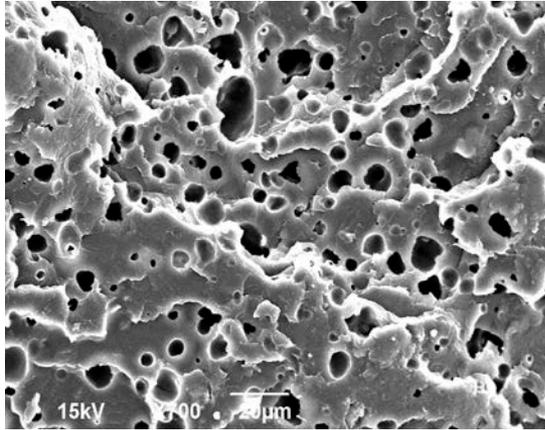
Vitesse de rotation : 60 tours/min

Temps de séjour : 5 minutes

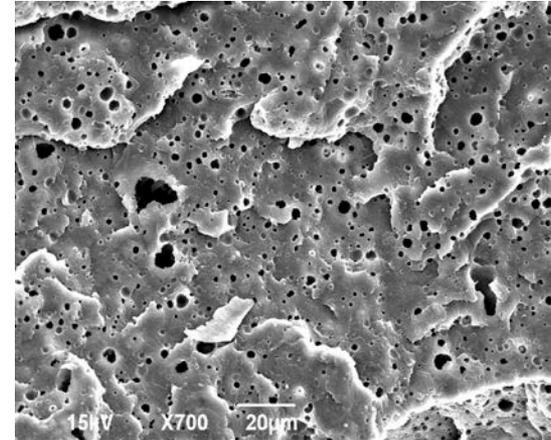
Température : 165°C

Influence de la structure du compatibilisant sur la morphologie

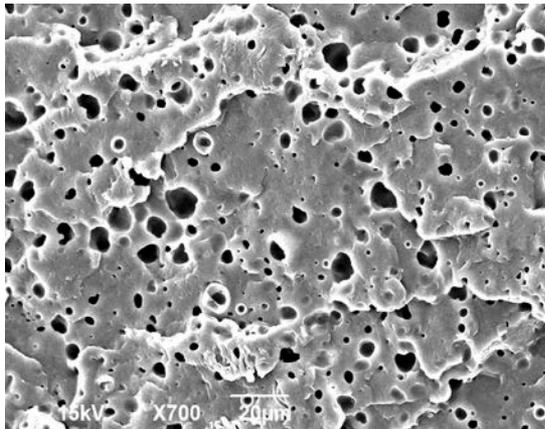
12y35DPn



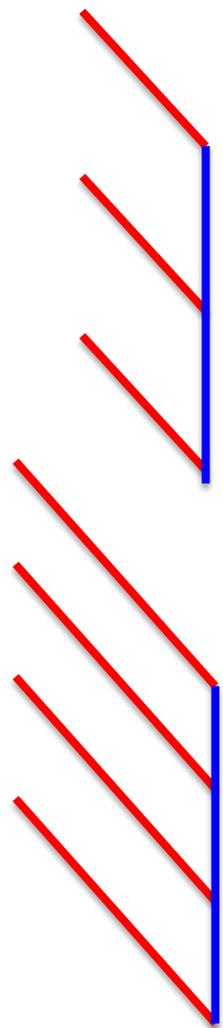
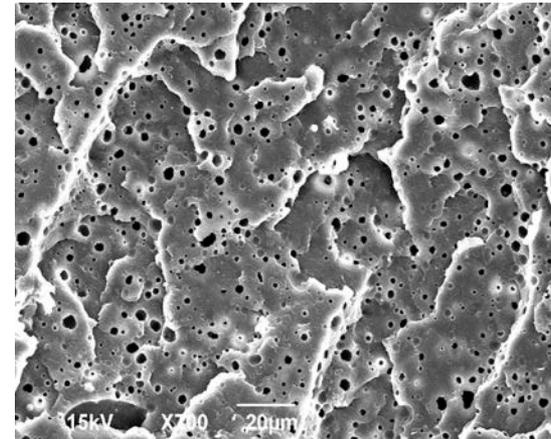
30y28DPn



18y55DPn

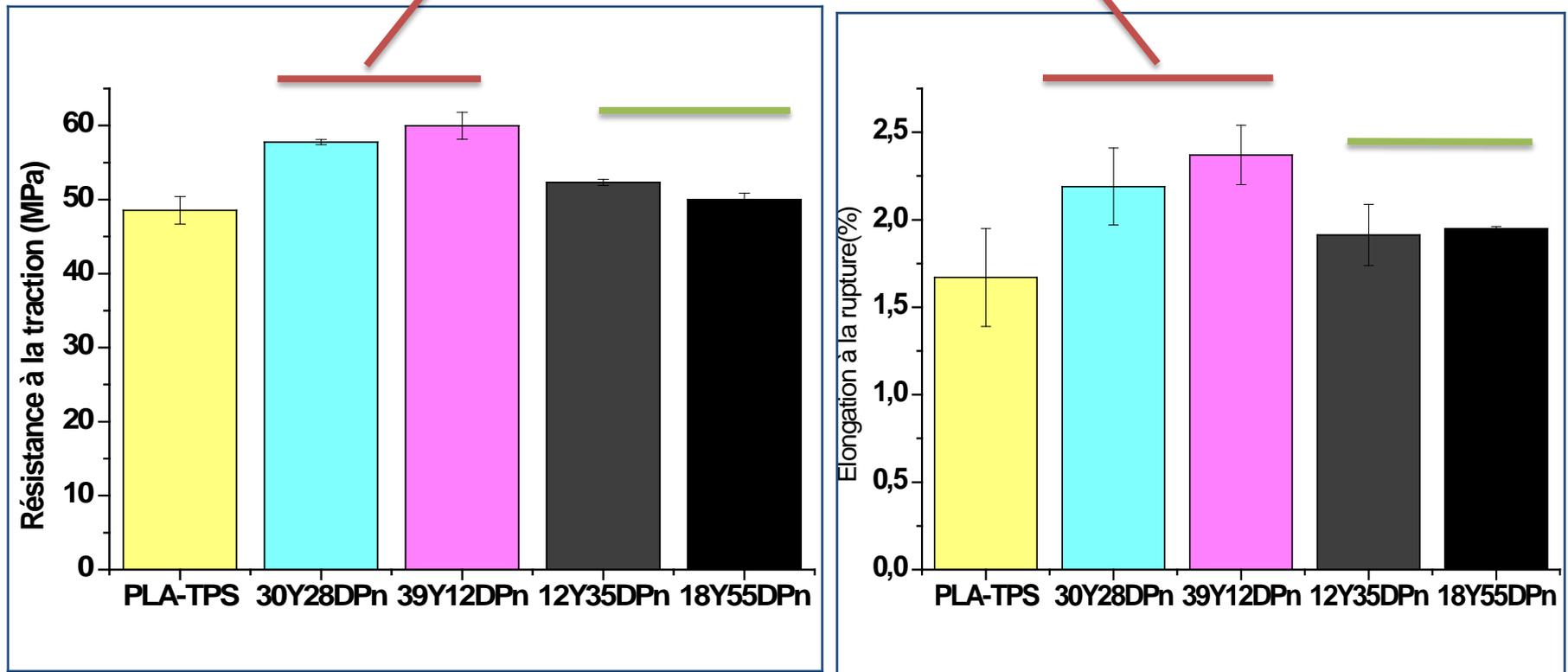


39y12DPn



Influence de la structure du compatibilisant sur les propriétés mécaniques

nombre plus élevé de chaînes latérales



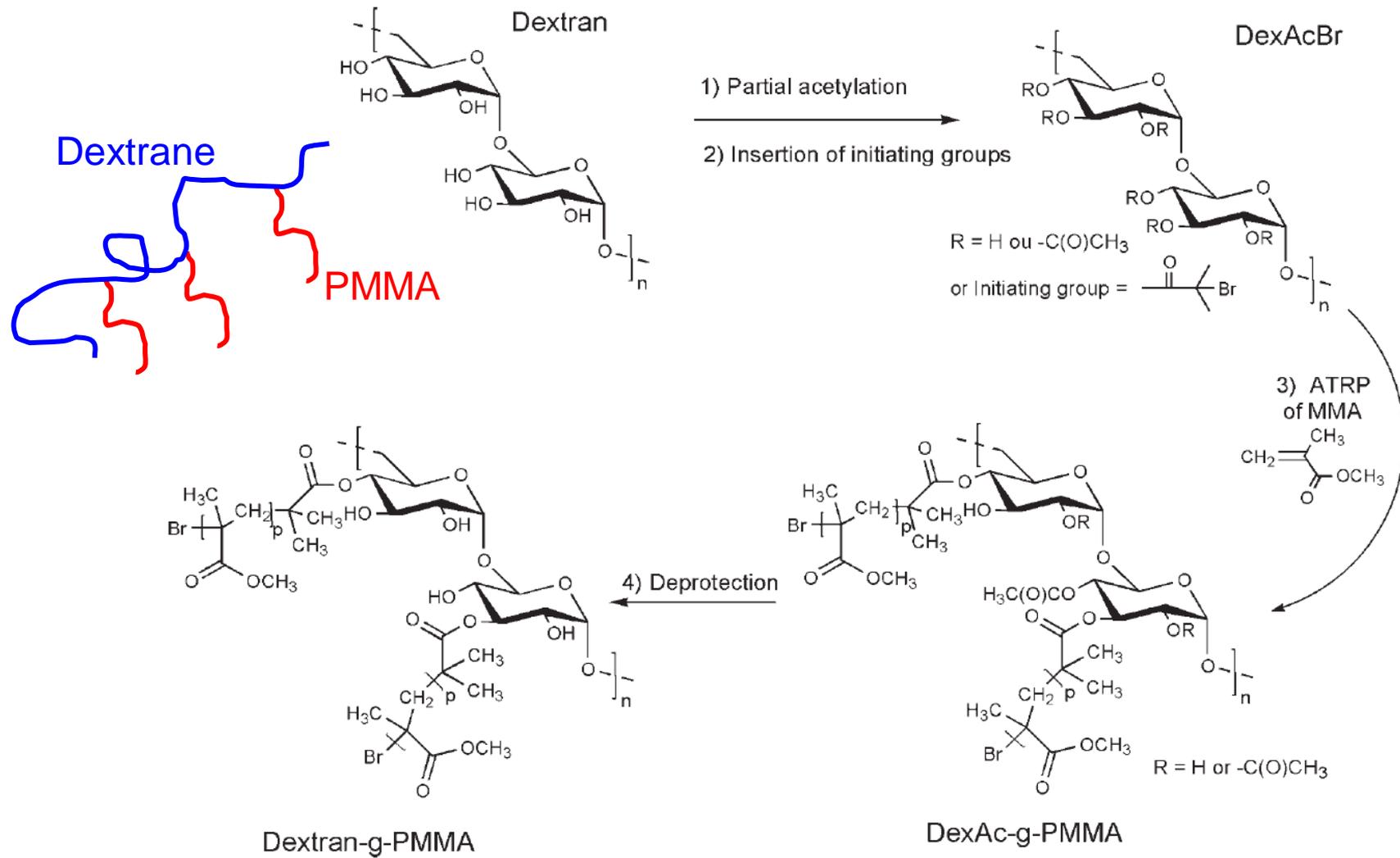
Influence du temps de mélange sur la morphologie. Rôle de la structure du compatibilisant ?

Masses molaires + élevées → Diffusion plus lente

Concentration (%)	Temps de mélange (min)	D_n (µm)	D_v (µm)
5	5	7,6	10,1
5	10	7,3	10,6
10	5	5,3	9,4
10	10	5,1	9,9

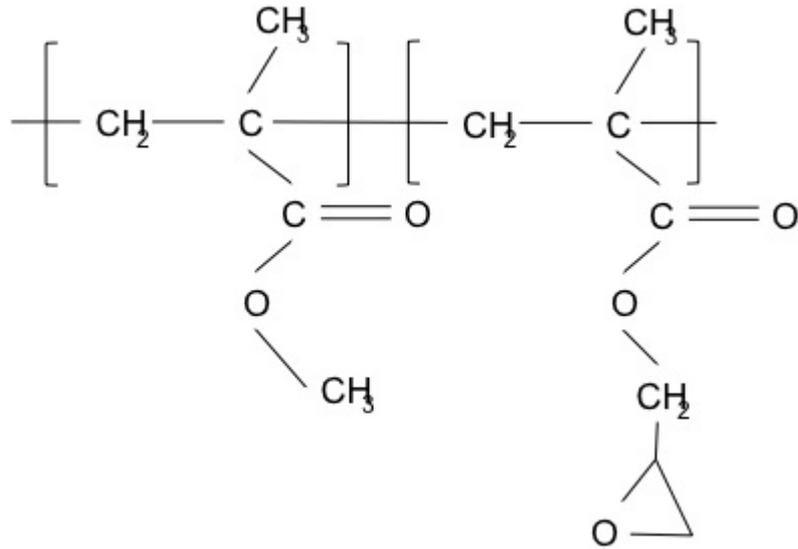
**Influence de la durée d'extrusion et la concentration de copolymère
18y55DPn sur la taille des particules de la phase dispersée**

Exemple 2 : Des compatibilisants partiellement bio-sourcés.

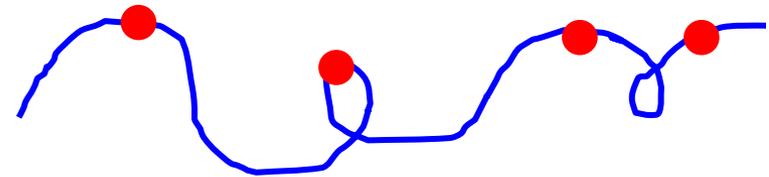


L. Dupayage, M. Save, E. Dellacherie, C. Nouvel, J.-L. Six, *J. Polym. Sci. A* (2008) 46:7606-7620

Exemple 3 : Des matériaux nanostructurés partiellement bio-sourcés.
 Greffage de polyesters issus de corps gras avec du poly(méthacrylate de méthyle)



Copolymère MMA-co-GMA
 Possède des groupements fonctionnels réactifs répartis au sein des chaînes



R = H ou OH

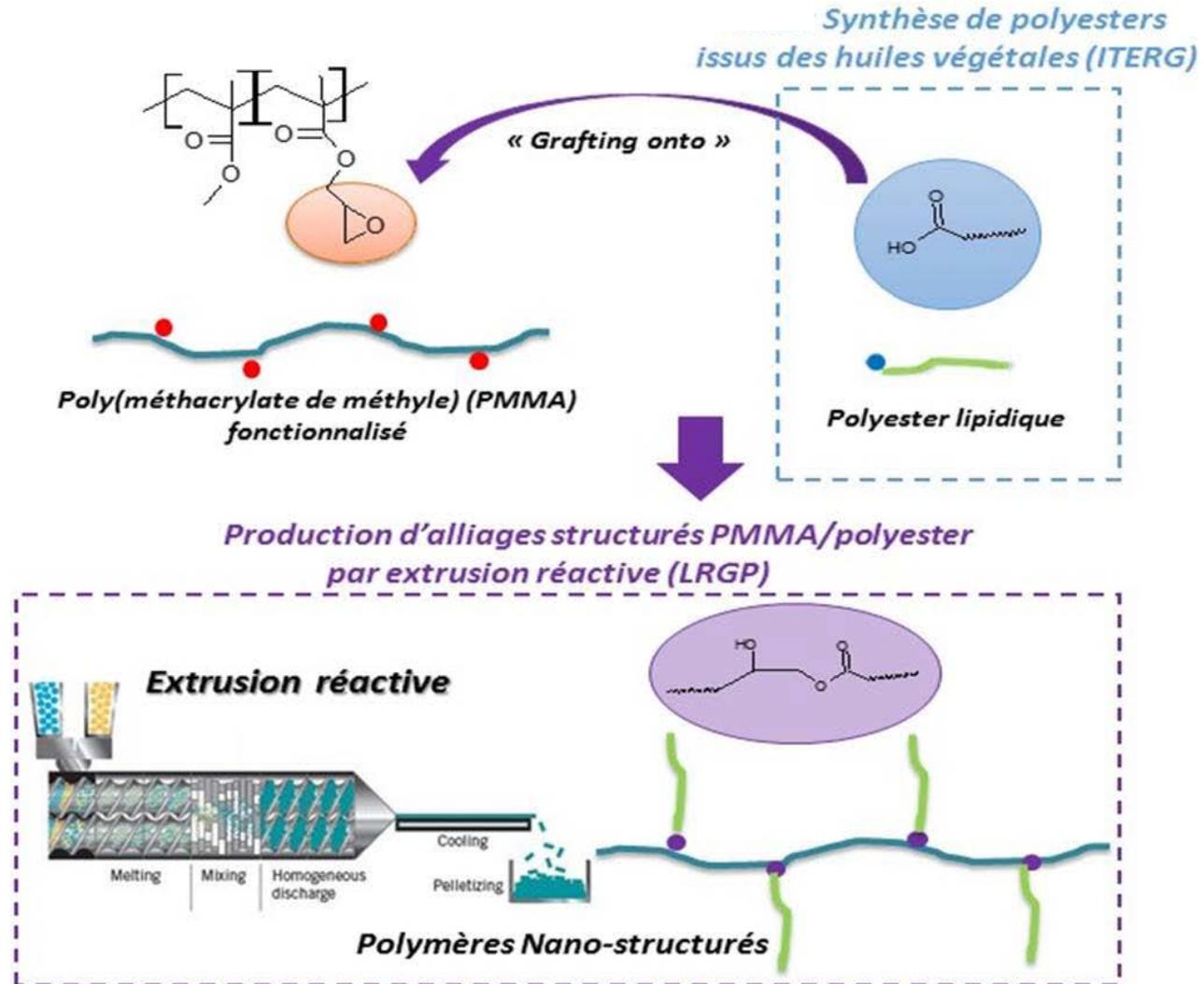


Polyester lipidique P15-002
 (estolide d'acide 12-hydroxystéarique)

Possède des fonctions réactives aux extrémités de chaînes

Exemple 3 : Des matériaux nanostructurés partiellement bio-sourcés

Greffage de polyesters issus de corps gras avec du poly(méthacrylate de méthyle)



CONDITIONS OPÉRATOIRE DE MISE EN ŒUVRE

PLASTIQUES BIO-SOURCES

CHARGES NATURELLES



Sensibilité

- à l'humidité,
- à la température,
- au cisaillement



Mise en œuvre optimale :

Connaissance approfondie
du comportement
thermique, rhéologique ,...

Cas de la lignine :

Programme de température

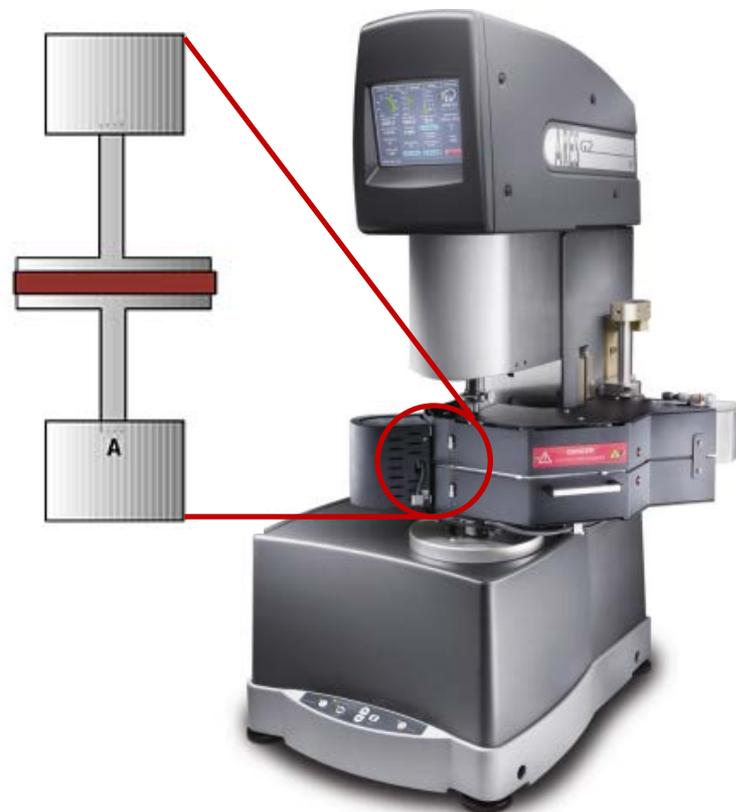
- Température Initiale = 20°C
- Temperature Finale = 400°C
- Vitesse de chauffe= 5°C/min



Protobind1000

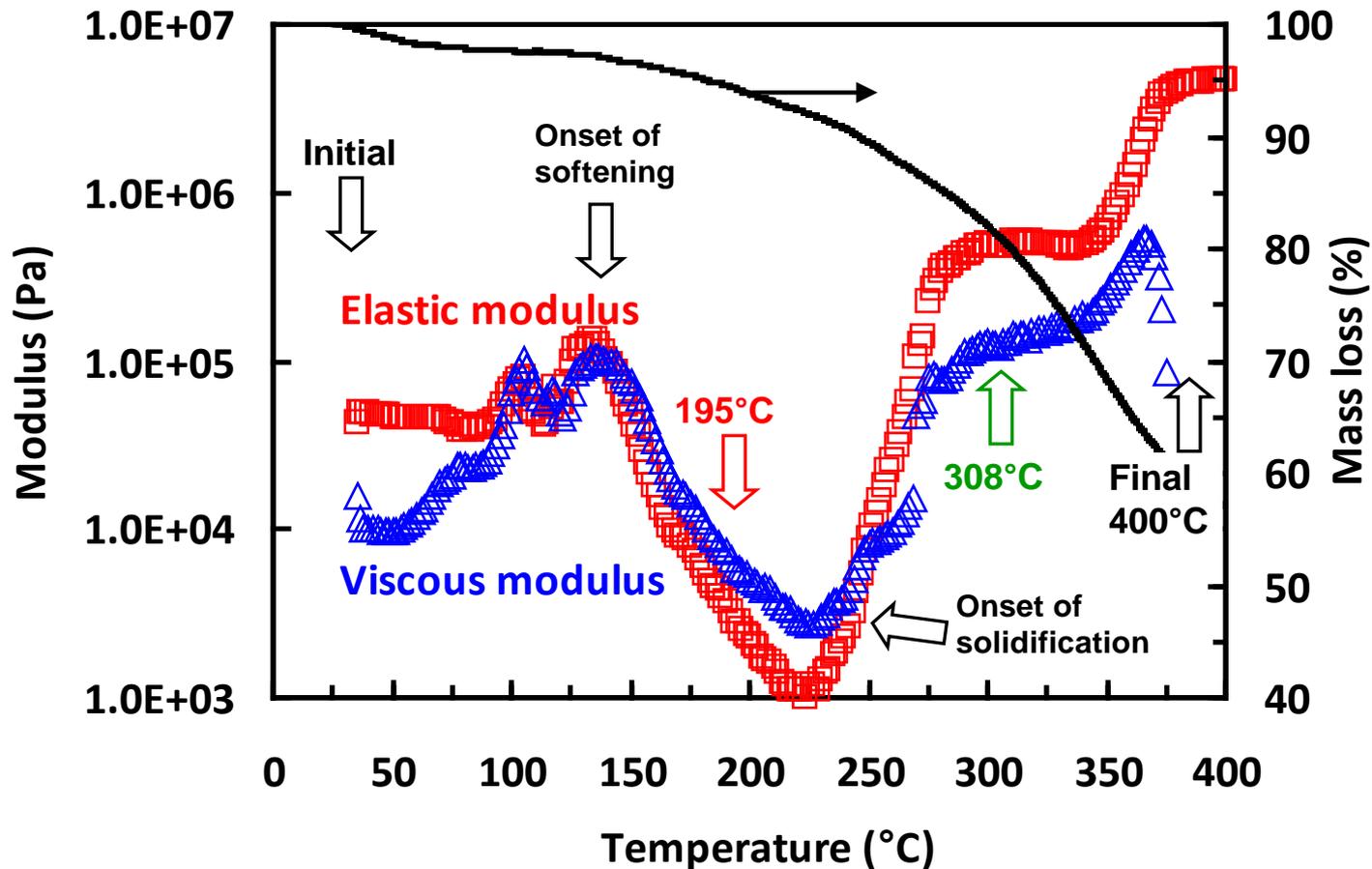


Lignin pellets



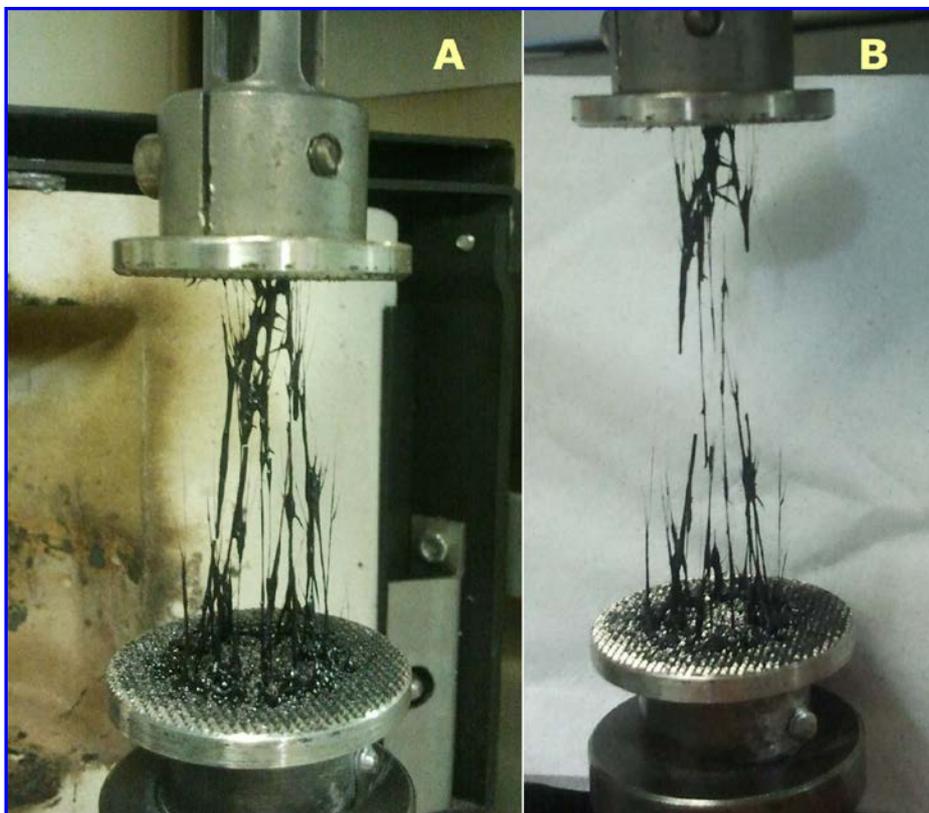
ARES G2 Rheometer

Signature rhéologique de la pyrolyse de la lignine



$195^{\circ}C$ - Mid point temperature of the softening region

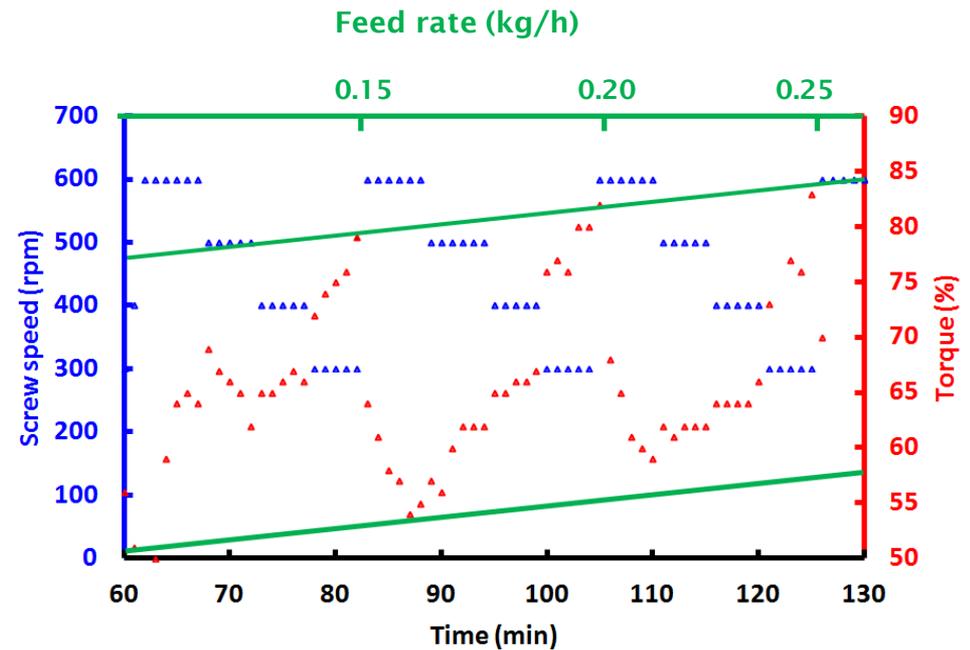
$308^{\circ}C$ - Mid point temperature of the solidification region



A 200°C, la lignine est collante, principalement visqueuse avec un comportement similaire à un “hot caramel”

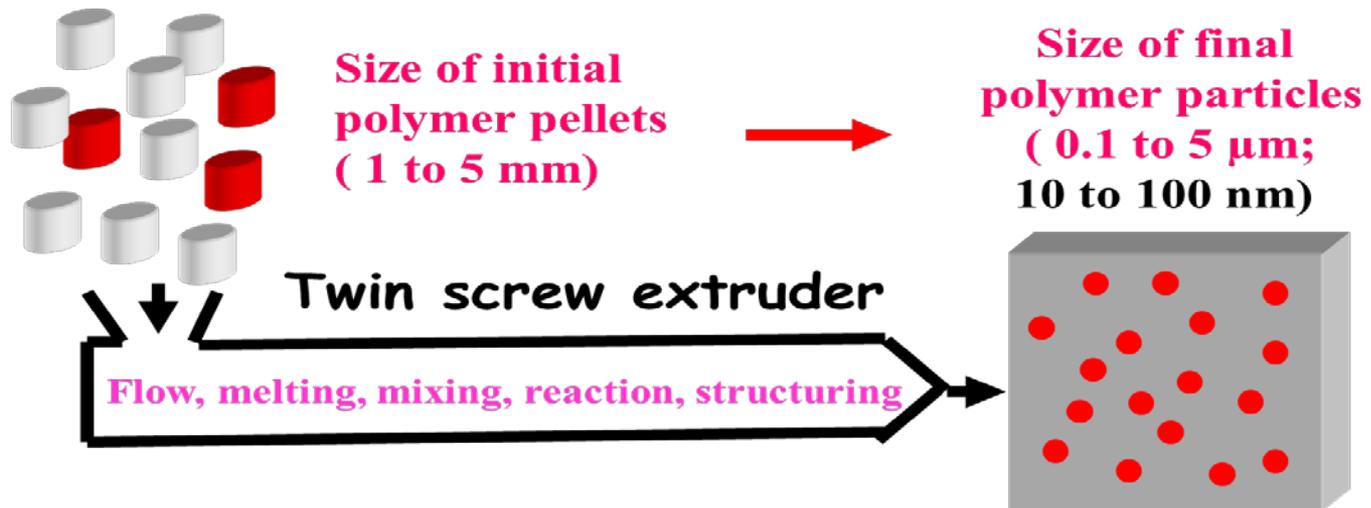
Dufour et al., *Energy Fuels* 2012, 26, 6432-6441.

COMPORTEMENT DE LA LIGNINE EN EXTRUDEUSE BI-VIS

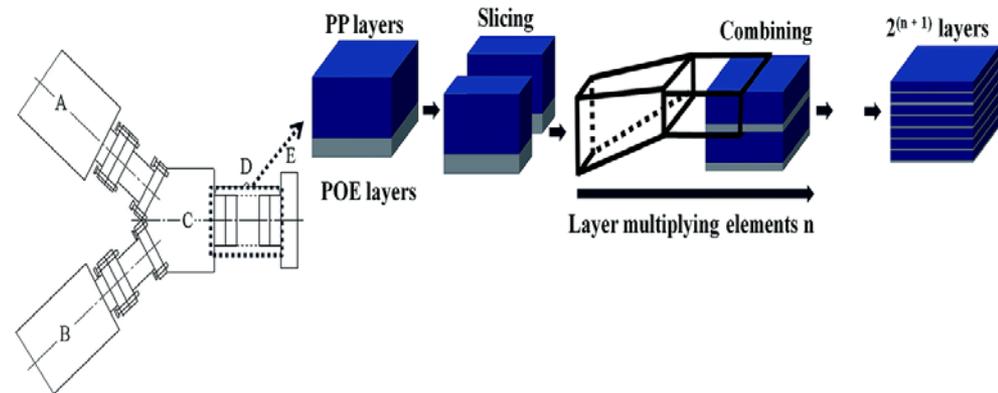
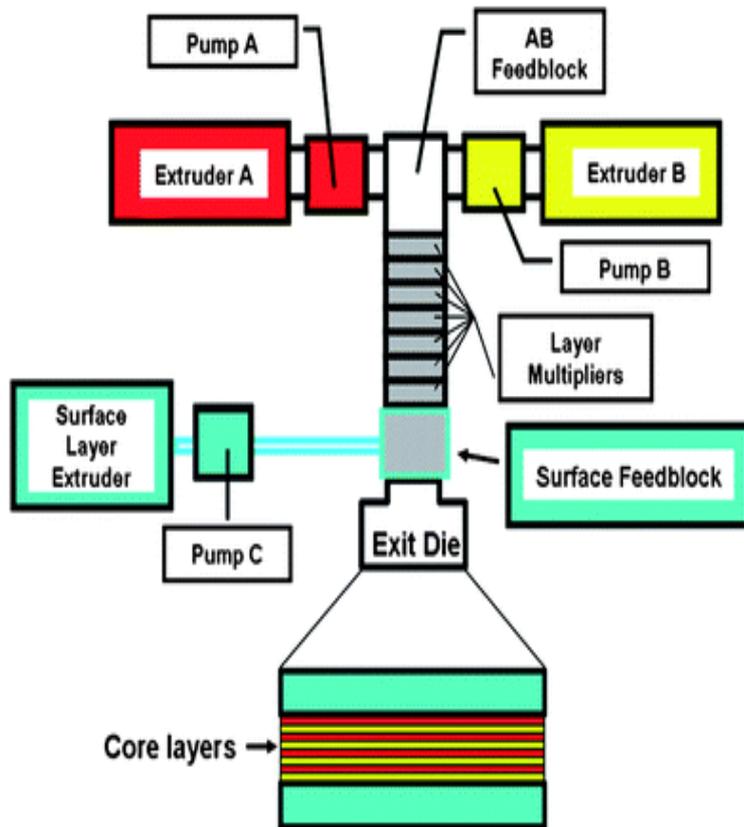


**Fenêtre opératoire d'extrusion
étroite mais possible**

Mélange PLA/AMIDON



Extrusion avancée : Co-extrusion multiplication de couches

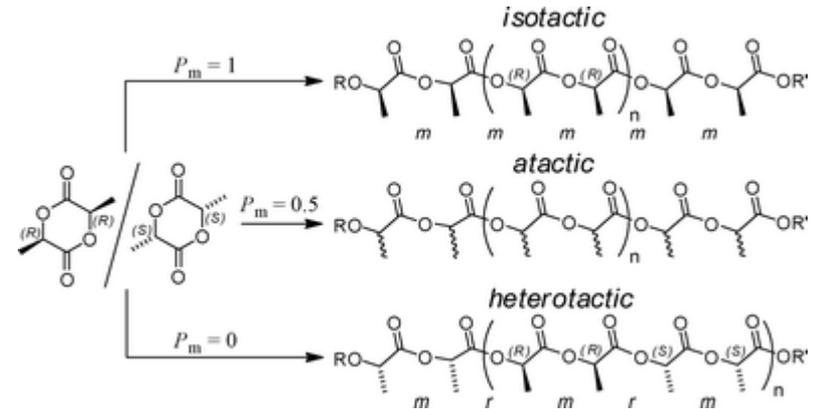


PERFORMANCE DES BIOPLASTIQUES : Maîtrise de la structure

Application au PLA (Polyacide lactique)

2 stéréo isomères

avantage : une large gamme de PLA : PLLA, PDLA, copolymère de Lactide L et D, stéréo-complexes de PLA, ...



Nouvelles structures avec confinement du polymère à l'échelle nanométrique :

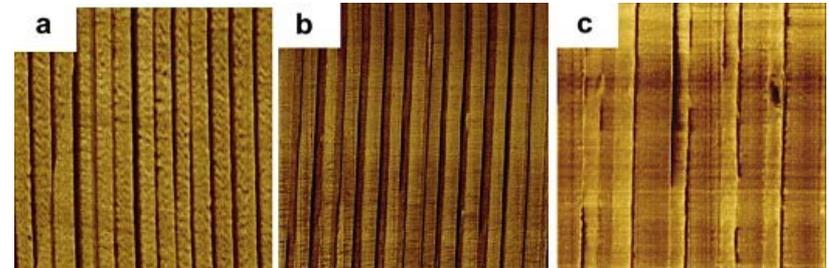
→ structures cristallines orientées

Amélioration significative

Propriétés barrières aux gaz et aux COV améliorées

Propriétés thermiques, propriétés thermique:

AFM images de films co-extrudés multi-couches



L'épaisseur des couches est de 85 ± 13 , 122 ± 15 and 304 ± 20 nm, respectivement

Conclusion

L'obtention de matériaux bio-sourcés et/ou biodégradables est à l'origine de défis en chimie et en génie des procédés.

Une approche multi-échelle combinant différentes expertises est opportune et même nécessaire.

Le cas des mélanges de polymères (partiellement) bio-sourcés est particulièrement illustratif.

MERCI DE VOTRE ATTENTION !