

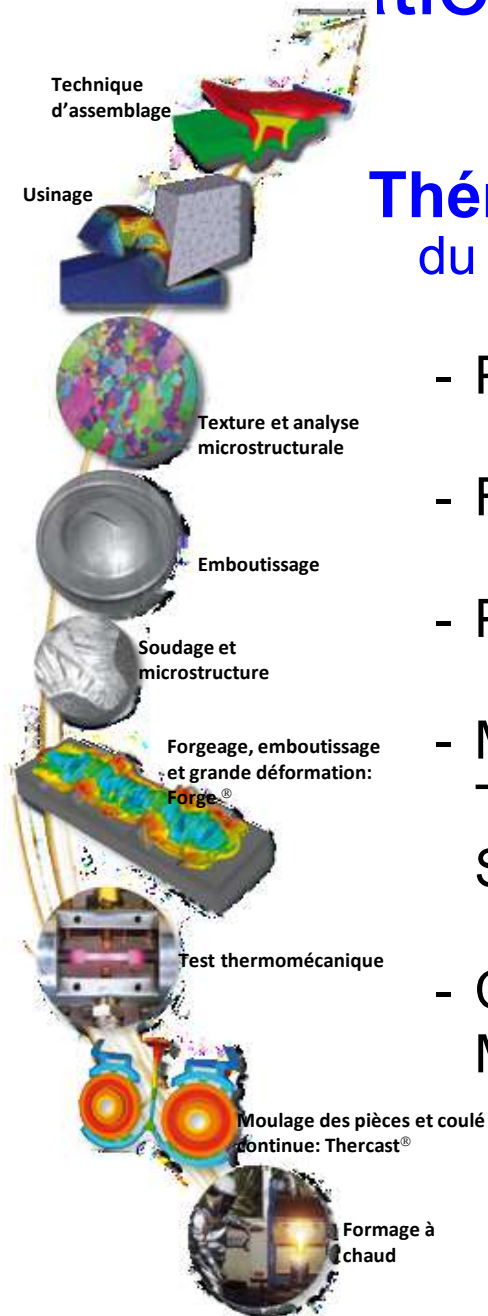


Etude morphologique de matériaux biosourcés en vue d'applications industrielles

T.BUDTOVA; S. JACOMET

Thématiques pluridisciplinaires du procédé aux propriétés finales

- Polymères et Composites
- Frottement, Usure et Surfaces
- Physique des Métaux
- Modélisation Mécanique, Thermomécanique, Simulation Numérique
- Calcul Intensif et Mathématiques Appliquées



Adhésion



Essai Mécanique



Moulage par Soufflage



Simulation d'injection de polymère REM3D®



Moulage par injection



Mélange et extrusion XimeX®, Ludovic®



Comportement d'écoulement



Structure des matériaux



Pole Polymères-composites: axes de recherche

- **Elaboration**

- Synthèse modification
- Formulation et mélanges

- **Mise en forme**

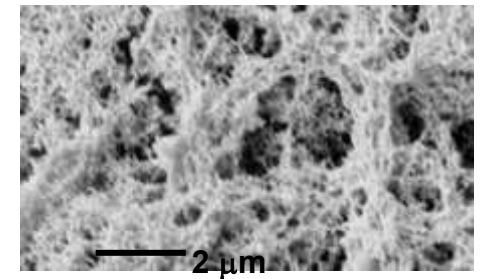
- Solutions
- Semi-solide
- Fondu
- Solides



- **Structures macro - micro – nano**

- **Propriétés d'usages**

- Thermiques
- Électriques
- Développement durable/environnement...



Contexte de la valorisation de la biomasse

- L'industrie des matières plastiques doit faire face a une **diminution des ressources pétrolières**
- prise de conscience des populations de l'impact des matériaux plastiques sur notre environnement (dégagement de CO2) – **concept de développement durable**



Ainsi les politiques actuelles se basent sur trois grands principes

- le respect de l'environnement et des hommes
- la réduction des déchets et des matières polluantes
- le remplacement partiel ou total des dérivés pétrochimiques par des ressources renouvelables et la création de nouveaux matériaux

Les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel.

- **Chaire Bioplastiques** avec 5 partenaires industriels (Responsable: T. Budtova) créée en novembre 2008: c'est une chaires industrielles et d'enseignement de MINES ParisTech



- **Projets ANR: Carbocel et Nanocel** en collaboration avec le centre PERSEE de Mines ParisTech

Missions

- Développer des matériaux biosourcés innovants avec une haute valeur ajoutée pour de nouvelles applications
- Développer des procédés innovants et plus respectueux de l'environnement



European Polysaccharide
Network Of Excellence



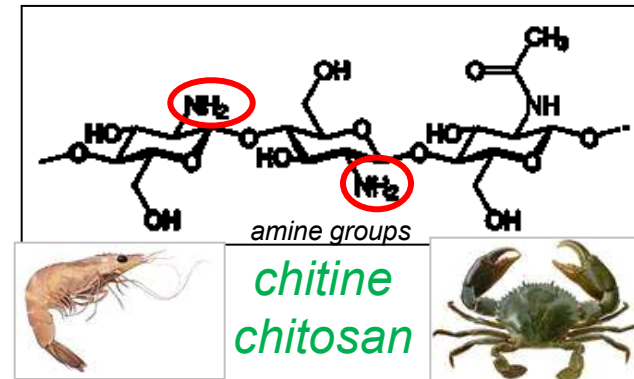
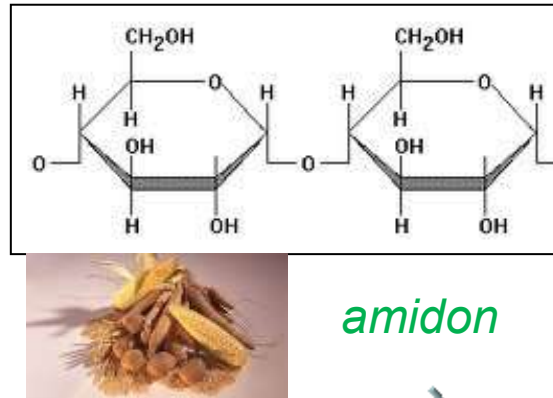
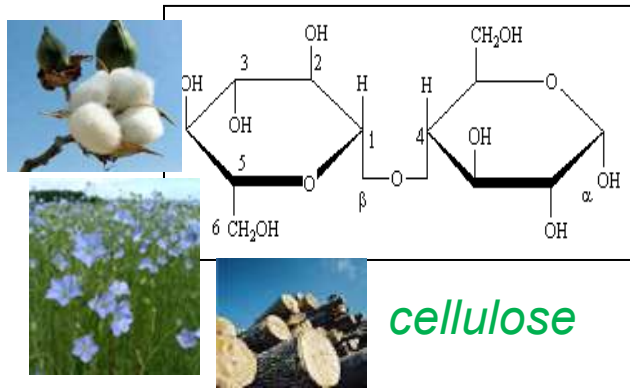
Quels sont ils ces matériaux ?

Issus de la Biomasse, ils sont abondants dans la nature



Polysaccharides

Composés de plusieurs molécules de glucose



Bio-Aerogels

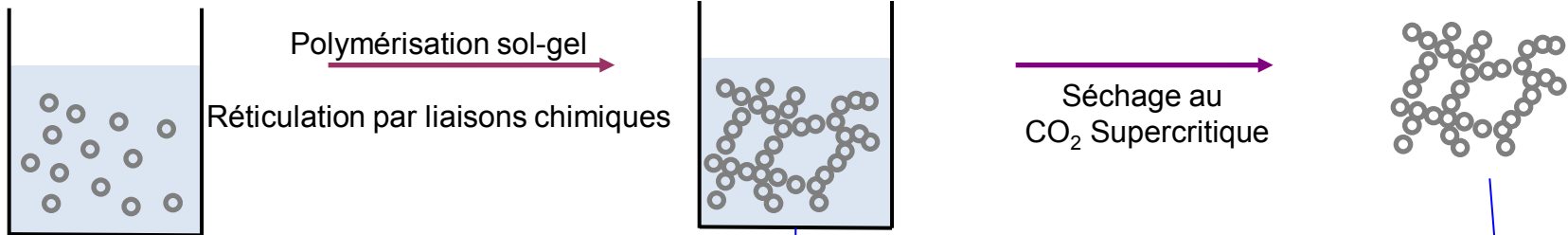
Associent la science des aérogels et des polysaccharides

Bio-polymères

Issus de cellulose modifiée chimiquement, mélangée et mise en forme par les procédés classiques

Aérogels

Matériaux **ultra légers et extrêmement poreux** (nano-structurés) connus depuis les années 1930



Particules dispersées dans une solution colloïdale

Aérogels « classiques »

- silice
- resorcinol-formaldehyde
- TiO₂
- Oxydes de lanthanide

Fragiles ou toxiques

Applications: "matériaux de l'espace vide"

- Isolation thermique: $\sim 0.015 \text{ W}/(\text{m.K}) < \text{air}$
- matrices pour catalyse
- pyrolyses: carbones pour batteries, membranes de piles à combustible
- « exotique » applications dans l'espace collecteur de poussière d'étoiles, etc



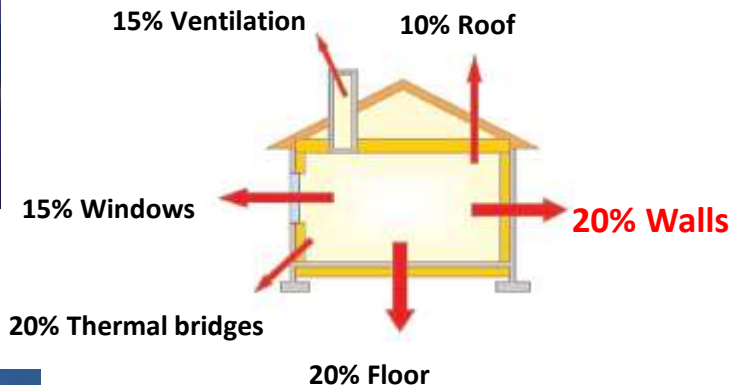
Photo: N, Diascon



Photo: R.Gavillon



Isolation thermique



Emissions de CO2:	20%
Efficacité énergétique	20%

Laine de roche
Polystyrène expansé
Aérogel de silice
Panneau isolant (vide)

Épaisseur (cm)
16
14
6
3



Matrice poreuses cellulosiques « super-isolant »

- Grande dispersion de la taille des pores
- Ajuster la morphologie pour obtenir une structure de nano pores

Elargir vers d'autres polysaccharides

- Mise en forme et Étude des aérogels de pectine
- Hybride : pectine/silice

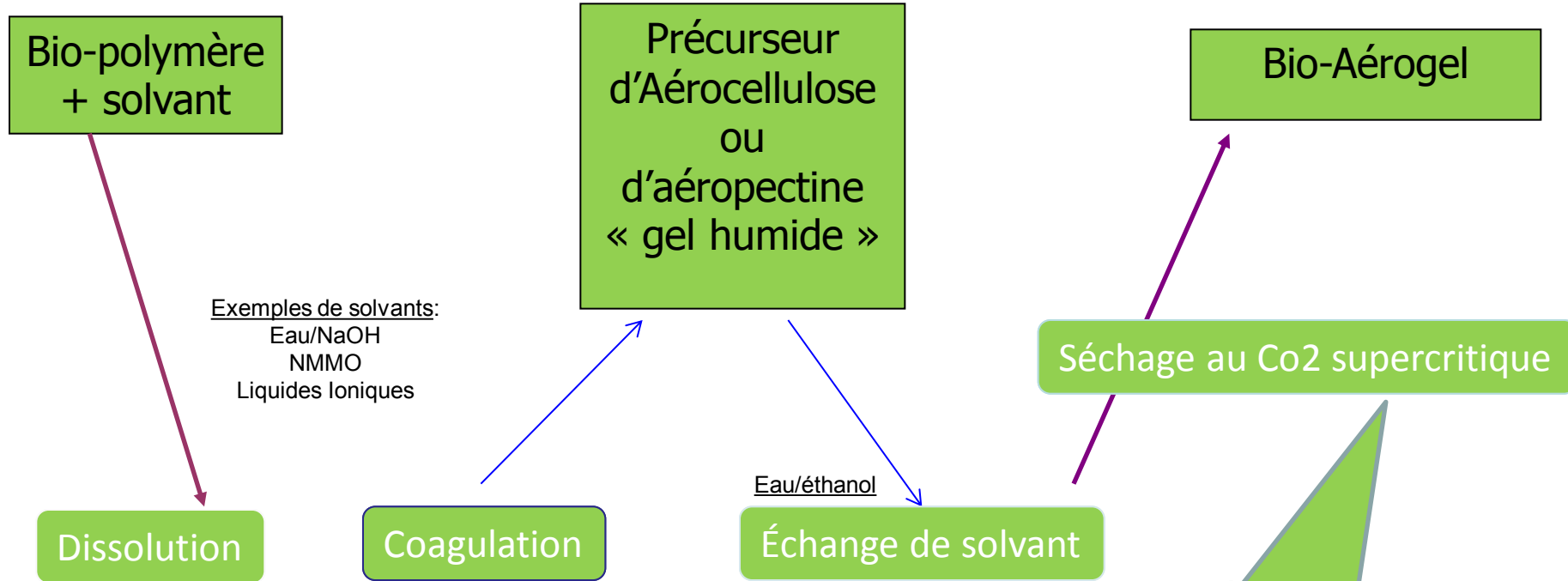


Cyrielle RUDAZ: « Aérogels à base de cellulose et de pectine - vers leur nano structuration »; 06/12/2013

Bio-Aérogels

« bilan carbone » plus favorable

Solvants verts



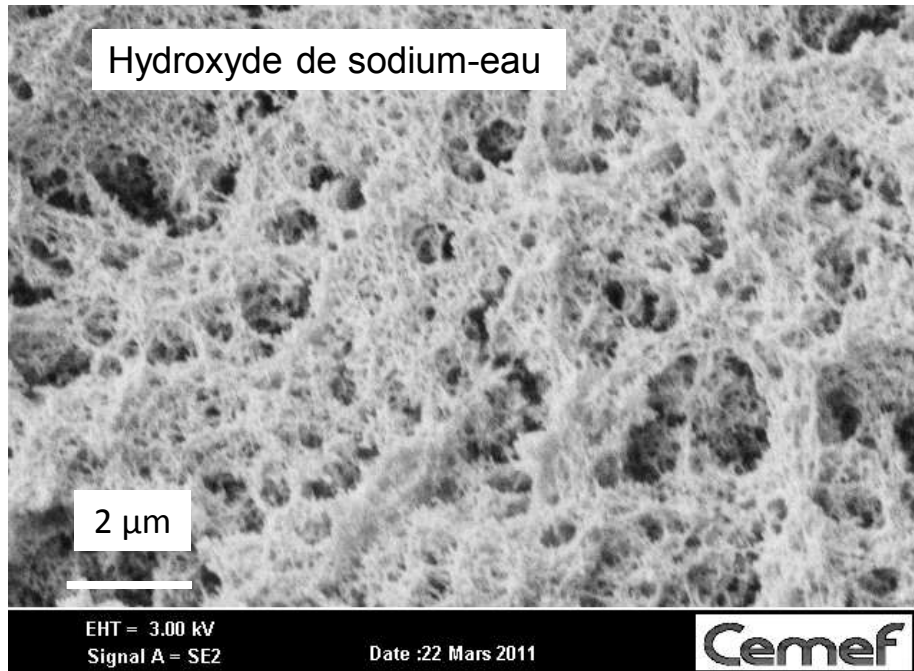
Il n'y a pas de réticulation chimique seulement coagulation

→ On peut obtenir des formes géométriques très diverses.

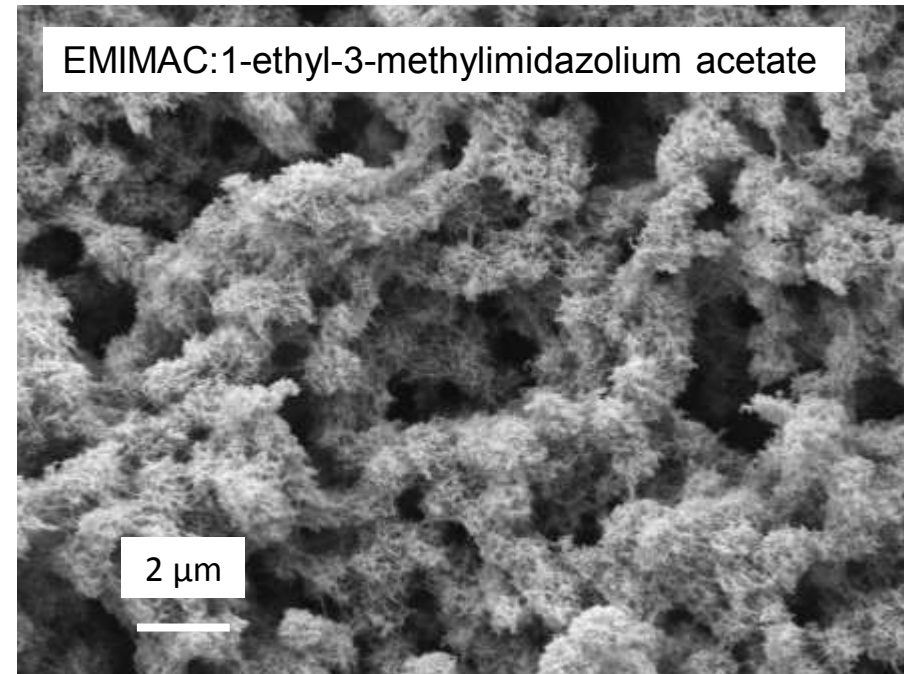


- garder les pores ouverts
- Taille nano ou micro
- Densité de pores élevée

Aérocellulose: influence du solvant sur la morphologie



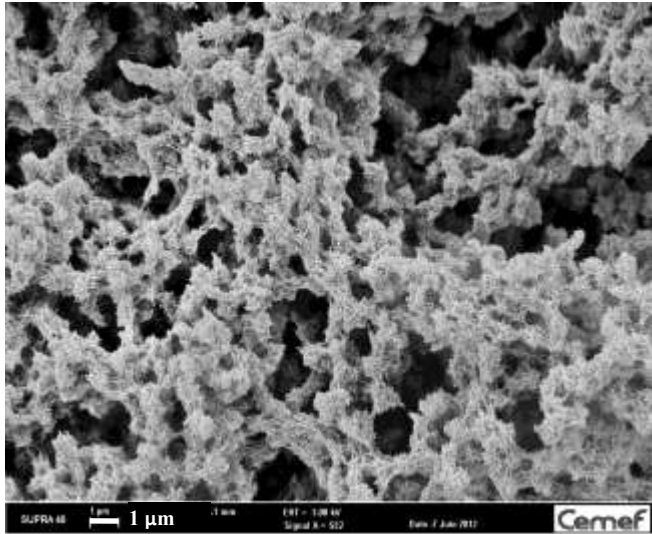
8% de cellulose / NaOH- eau
parois fibreuses



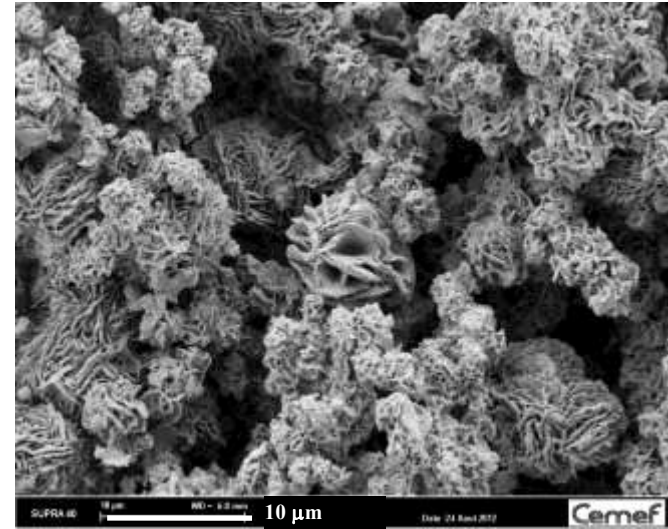
25% de cellulose/Liquides ioniques
globulaire – perles polues

Morphologies différentes mais $10\text{nm} < \text{pores} < \text{quelques } \mu\text{m}$

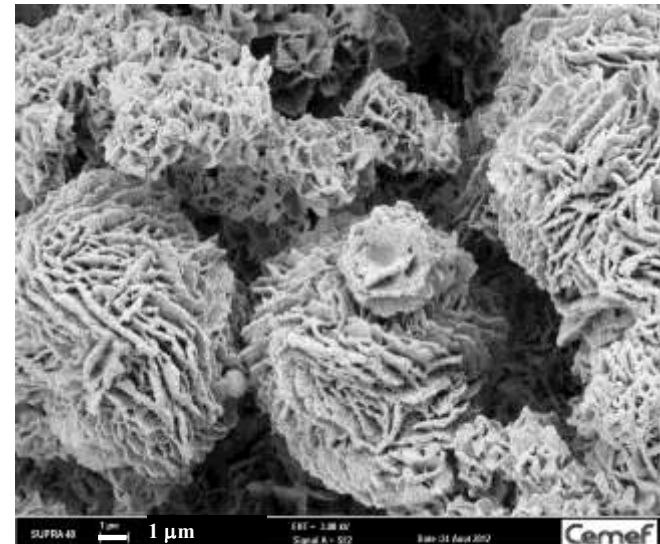
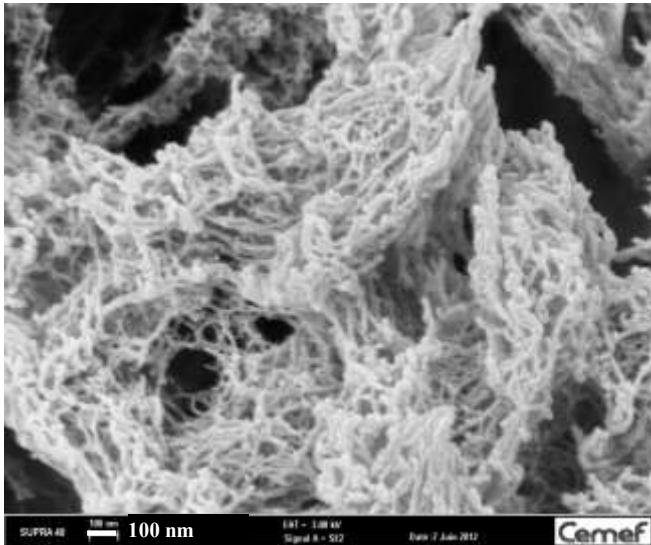
La Morphologie varie avec la qualité hydrophile ou hydrophobe



Aérocellulose, densité 0.15 g/cm³



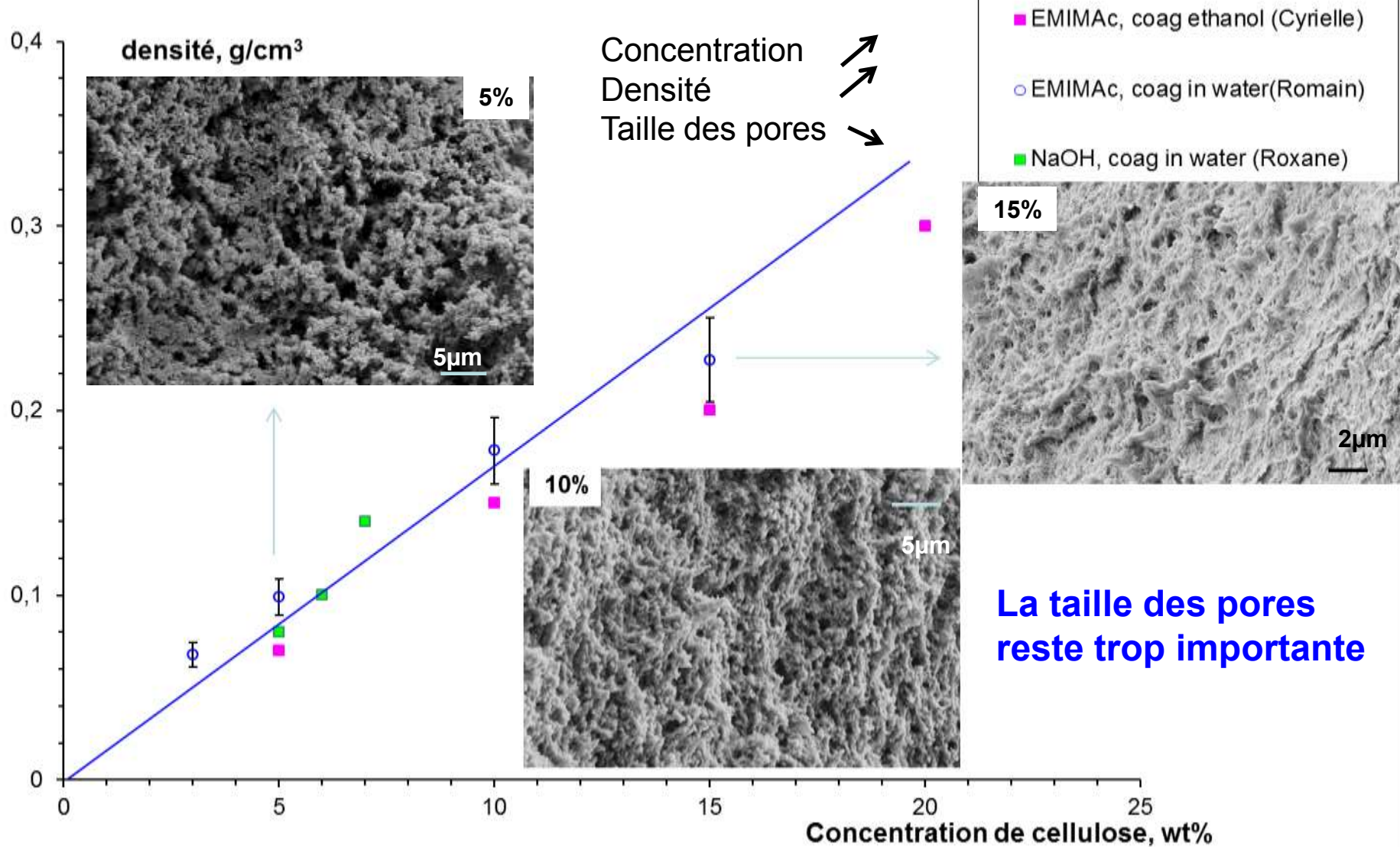
Aérocellulose hydrophobe, densité 0.14 g/cm³



Matériaux hydrophile qu'il faut rendre hydrophobe pour certaines applications

Aérogel de cellulose

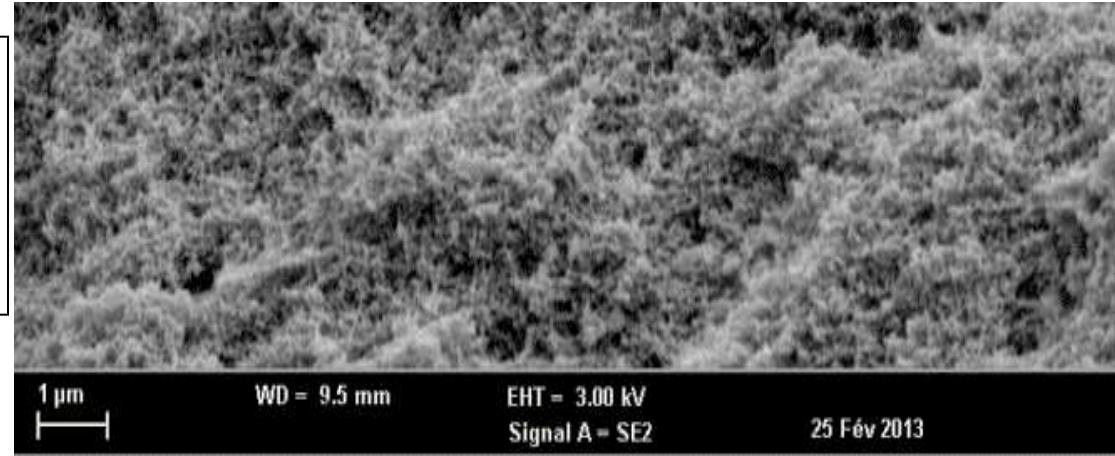
concentration / morphologie / taille des pores



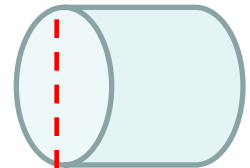
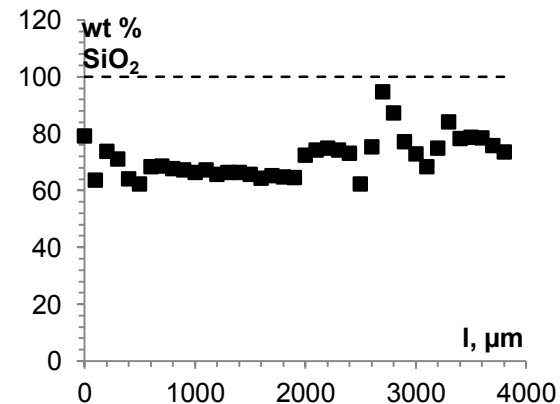
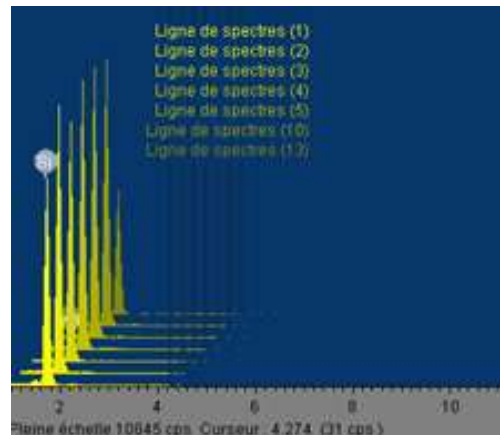
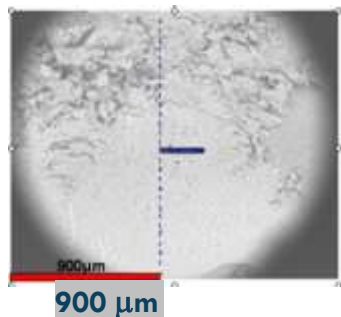
aérocellulose imprégnée par la silice

Aerocellulose n'est pas un super-isolant thermique (pores micrométriques)

Imprégnation d'aérocellulose par le sol de silice et **formation d'aérogel de silice dans les pores d'aérocellulose**
 $\rho=0,156 \text{ g/cm}^3$

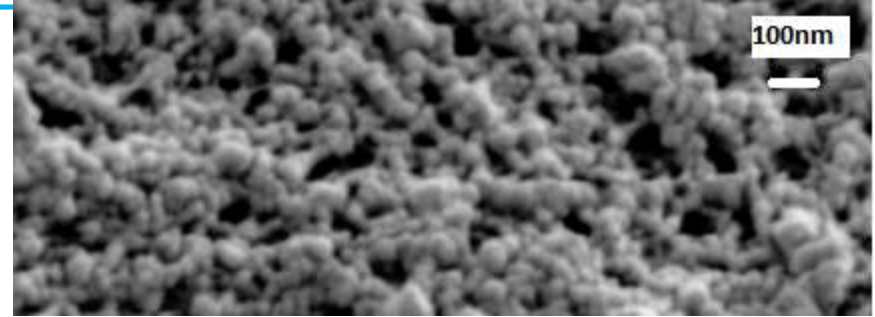
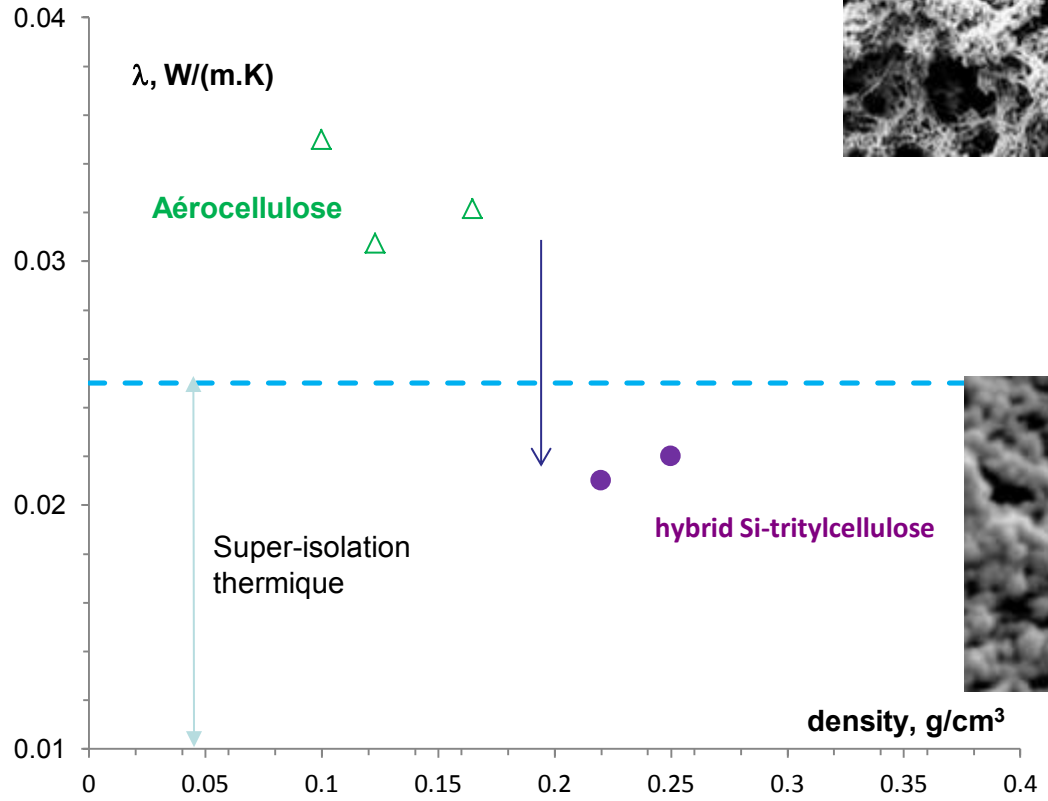
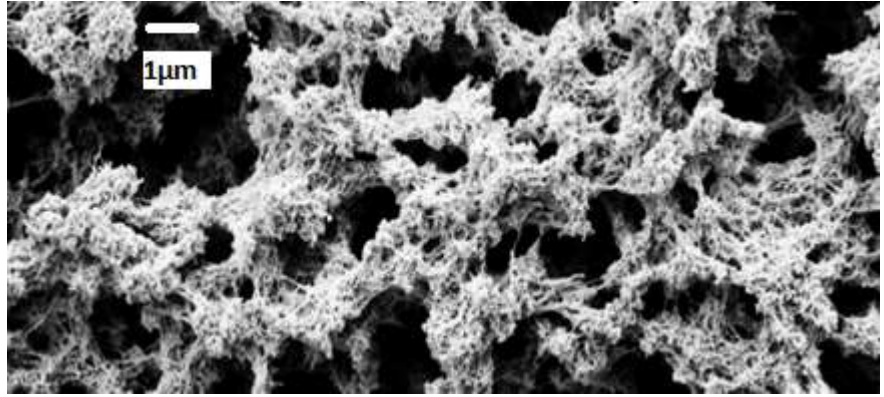


On vérifie que l'imprégnation est homogène dans le volume de l'échantillon par analyse EDS



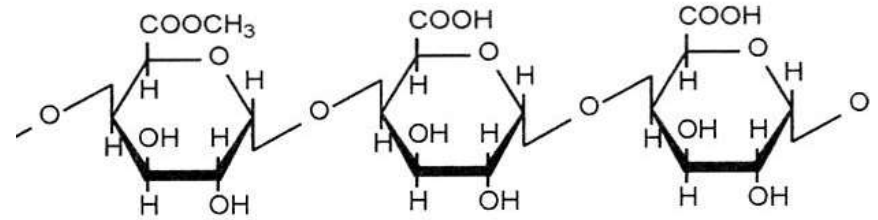
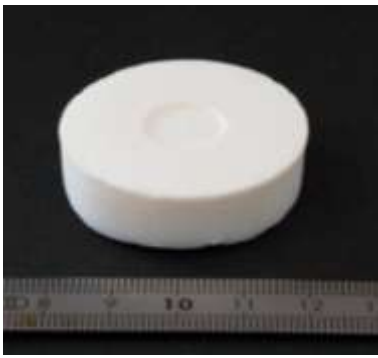
Aérogel de cellulose: conductivité thermique

aérocellulose:
 $\rho=0,080 \text{ g/cm}^3$;
Surface spécifique = 200 m^2/g



Hybride d'aérogel de silice dans matrice de cellulose
Surface spécifique = 700-800 m^2/g

Aéropectine

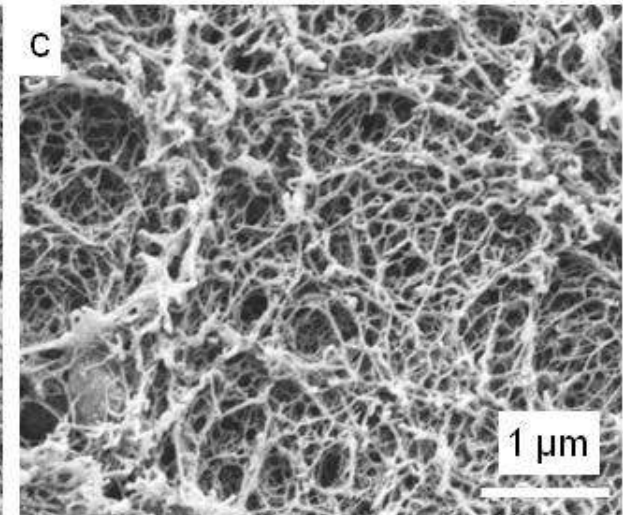
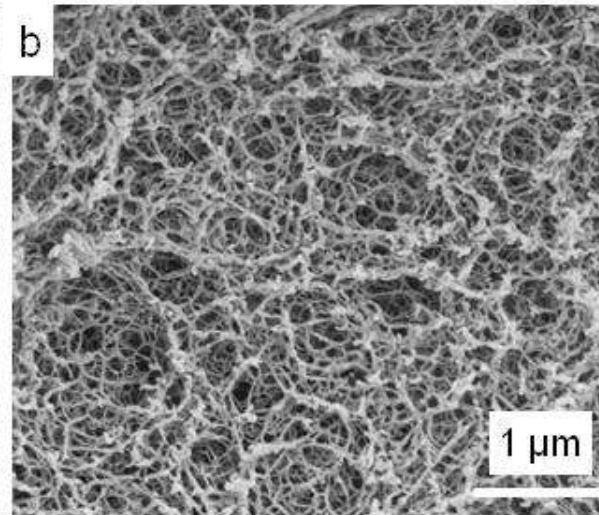
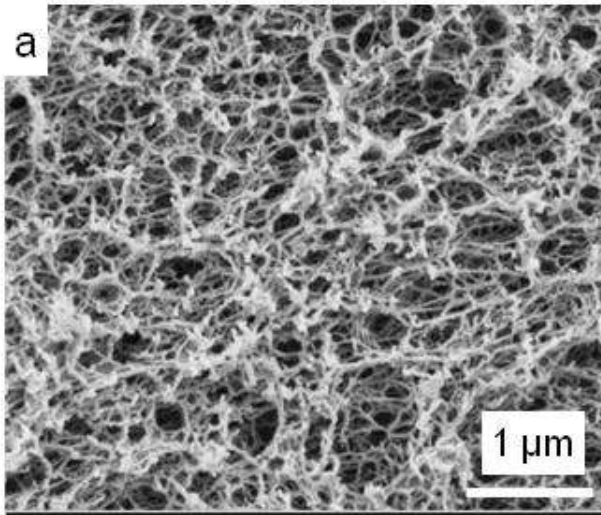


3_{wt}% citrus



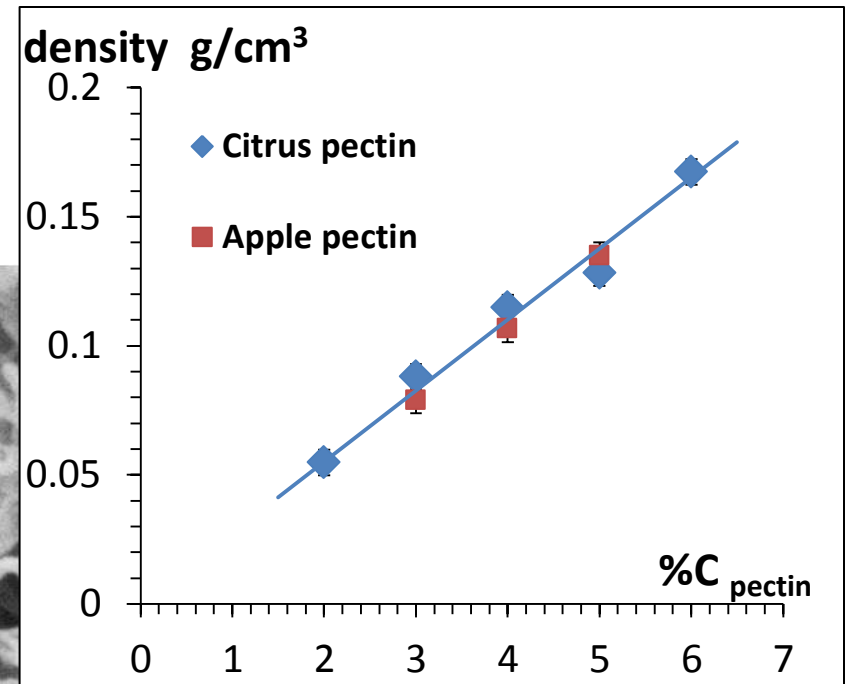
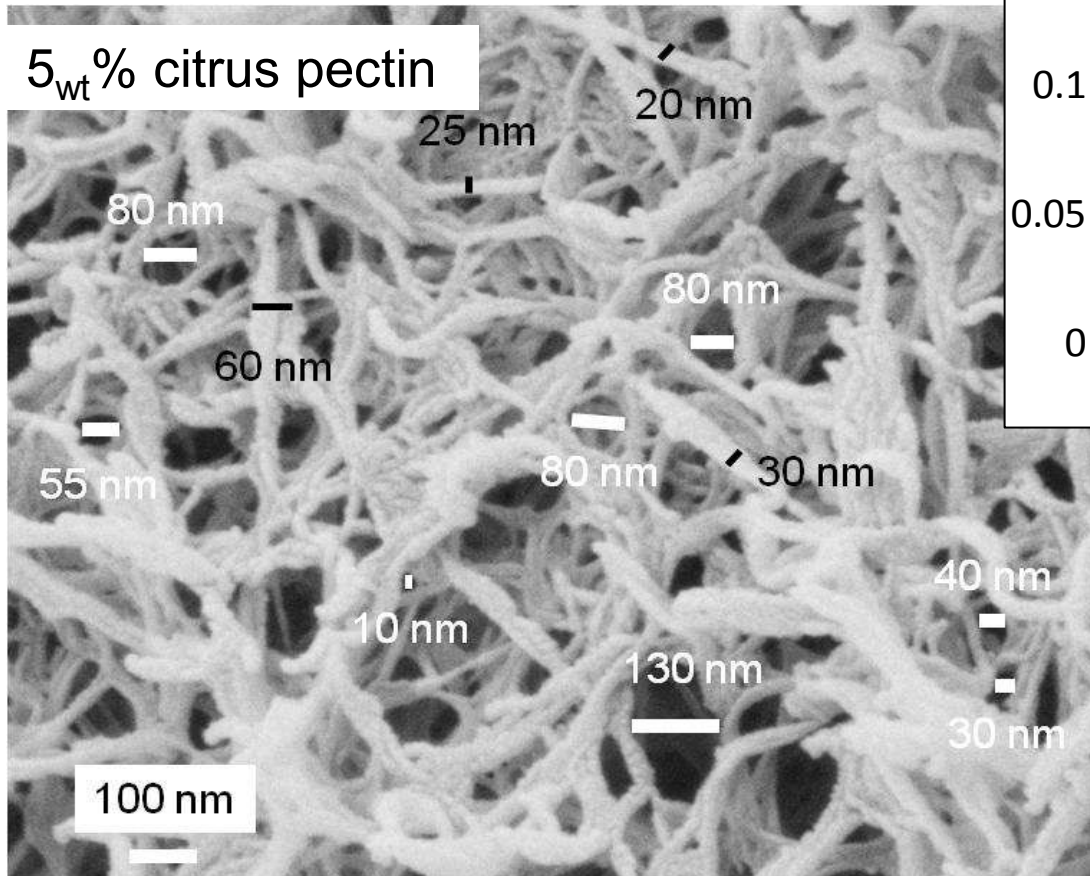
5_{wt}% citrus

3% apple



Aéropectine

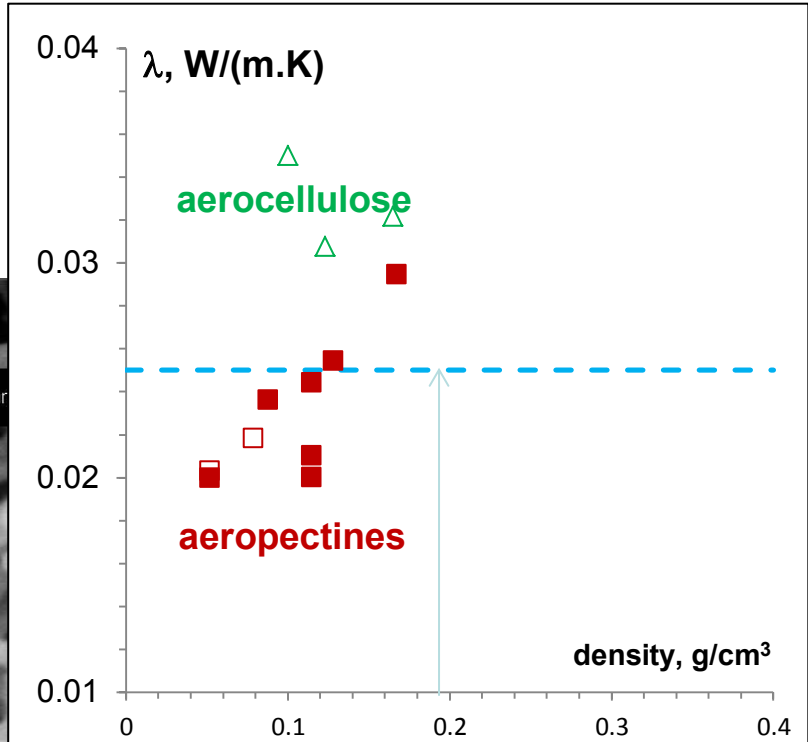
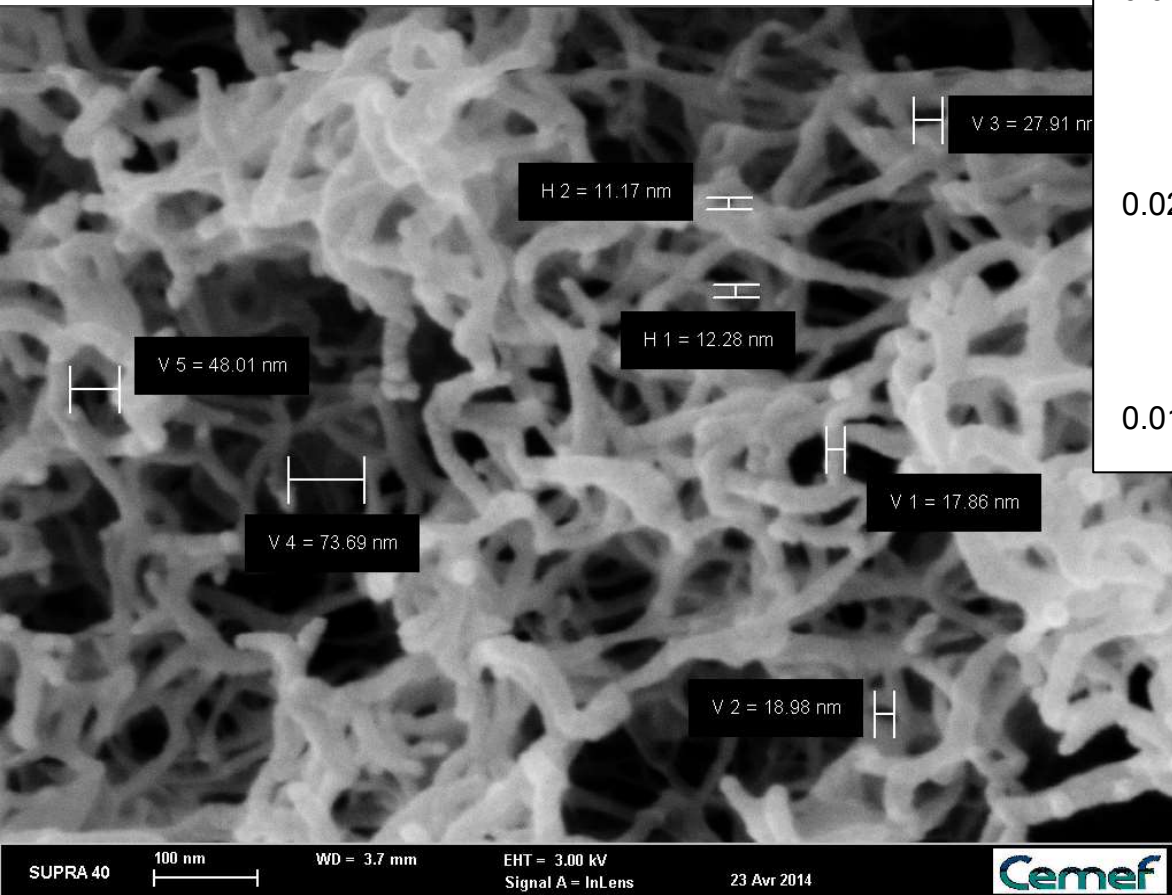
concentration / morphologie / taille des pores



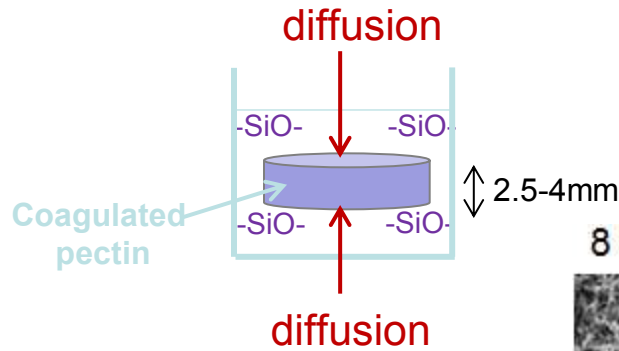
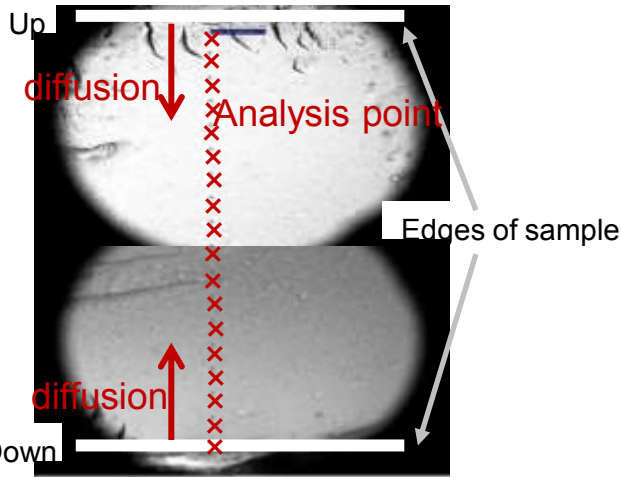
Taille de pores:
quelques nm à 150 nm
Épaisseur des parois: 10-30 nm

Aéropectine: conductivité thermique

L'aéropectine a les propriétés d'un super isolant thermique



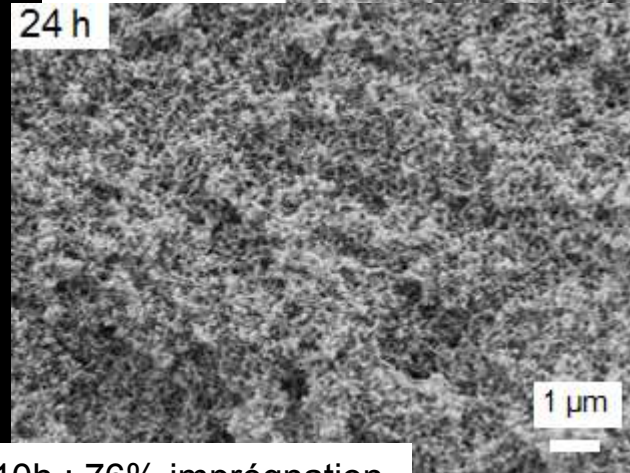
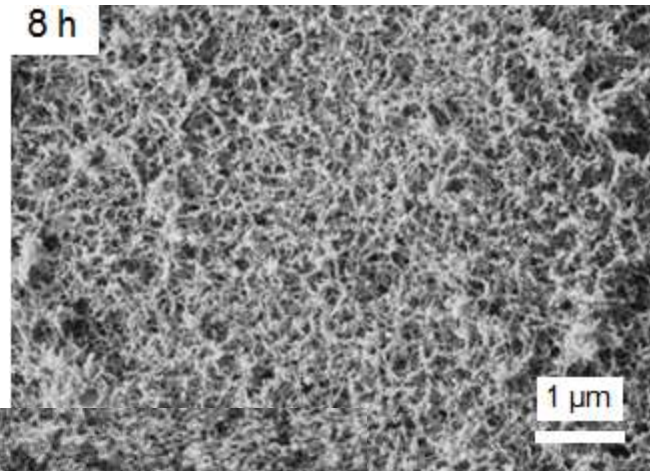
Diffusion de la silice dans un aérogel de pectine



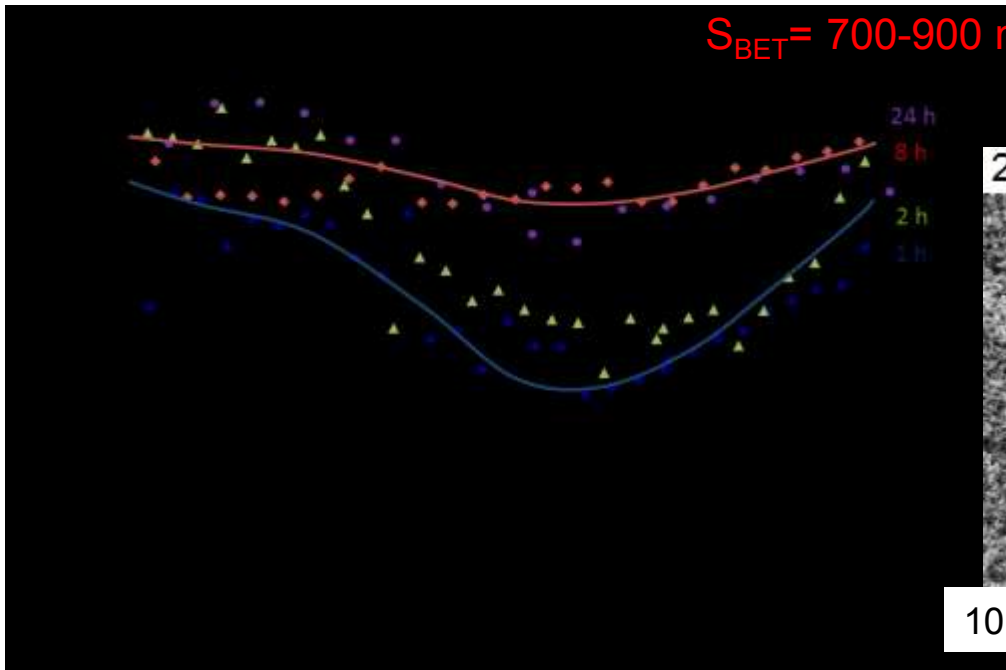
3% de SiO dans la matrice de pectine

Hybride d'aérogel de silice dans matrice de pectine

$S_{BET} = 700-900 \text{ m}^2/\text{g}$



10h : 76% imprégnation



Cyrille Rudaz

Les Bio-polymères

La cellulose est modifiée chimiquement pour pouvoir être mélangée et mise en forme par les procédés classiques de thermoformage (extrusion, injection)



Ester de Cellulose

Cellulose acetate butyrate: **CAB**



- Bonne rigidité
- Bonne transparence
- Bonne propriétés mécaniques
- Facile à assembler mais fragile , **ne résiste pas au choc**



Les Bio-polymères

Avant l'arrivée des plastiques pétrochimiques:

- Braconnot, 1833: Coton + Acide nitrique : Nitrocellulose
- Goodyear, 1839: Sève d'hévéa + Soufre : Caoutchouc vulcanisé
- Schutzenberger, 1865: Coton + Anhydride acétique : Acétate de cellulose

Propriétés des esters de cellulose:

Transparence; Rigidité; Anti-staticité; Imprimabilité; Filabilité; Toucher agréable

Applications industrielles en forte croissance (1900-1950):

- Film photographique



- Vernis pour ailes d'avion



- Fil textile



- Premiers plastiques moulés



Les Bio-polymères redeviennent intéressants...

➤ Potentiel des bioplastiques:

- Bilan carbone plus favorable
- Meilleure biocompatibilité
- Propriétés inédites
- Origine renouvelable
- Faible couplage avec le marché du brut
- Bonne image auprès du public

➤ Potentiel technique de remplacement: $\approx 90\%$

Renaissance avec de nouvelles applications après avoir « travailler » le matériau pour le rendre ductile

Par des **mélanges** (à l'état fondu) avec un autre polymère : le polyéthylène.

- bien dispersé en « petites gouttes $D < 1\mu\text{m}$ »,
- très rapprochées (espacements de $\sim 100\text{nm}$),
- bonne adhésion inter-faciale



d'augmenter considérablement la résilience du matériau.

Remarque: aucune littérature sur ce sujet  Thèse de François BESSON

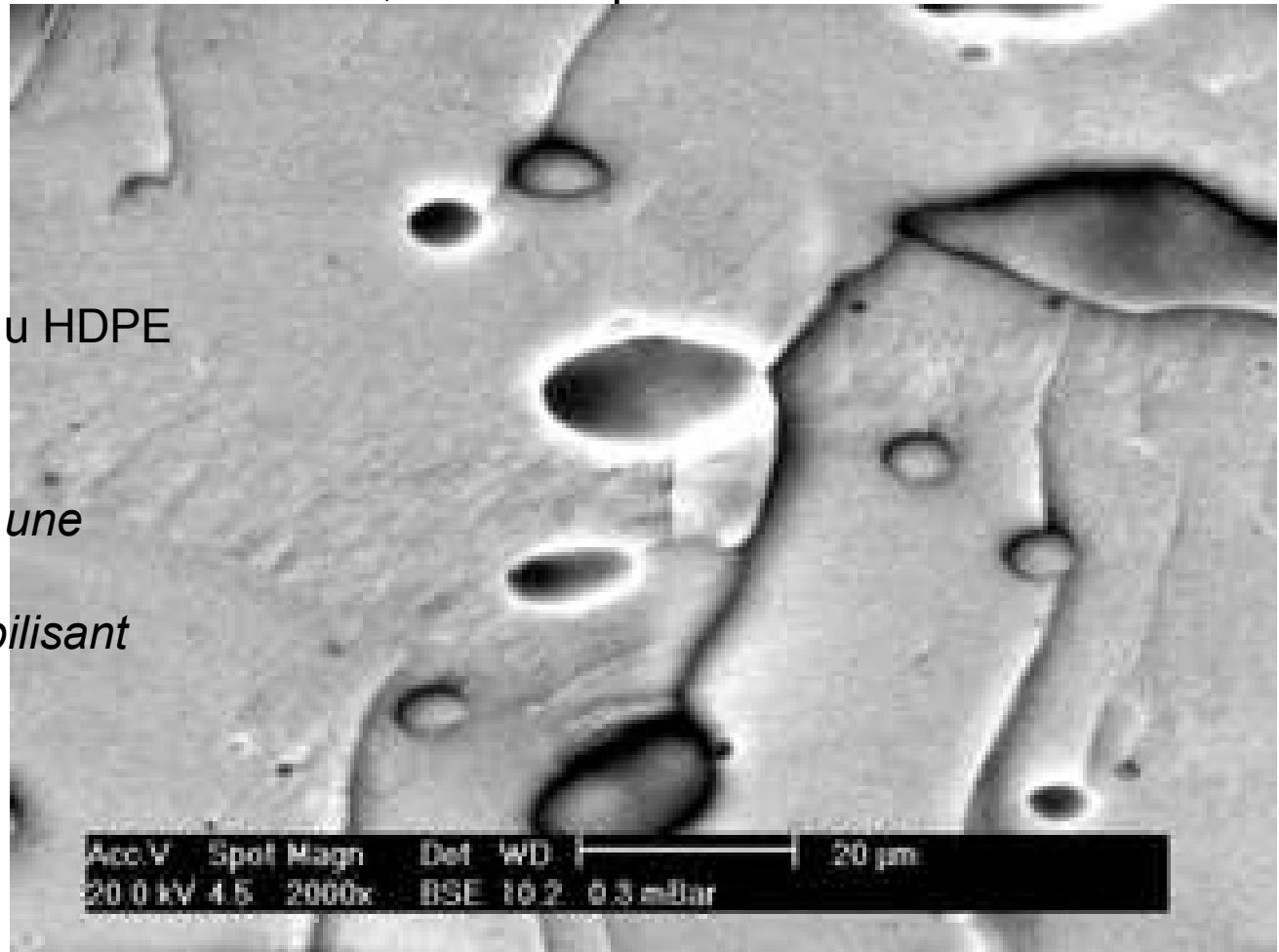
Mélange: Ester de Cellulose/ Polyoléfine

Mauvais résultat

CAB + HDPE, non compatibles

CAB:PE = 85:15

- Mauvaise dispersion du HDPE dans la matrice CAB
 - Mauvaise adhésion
- ⇒ 1) trouver un PE avec une viscosité plus faible
2) ajouter un compatibilisant



Optimisation des Mélanges

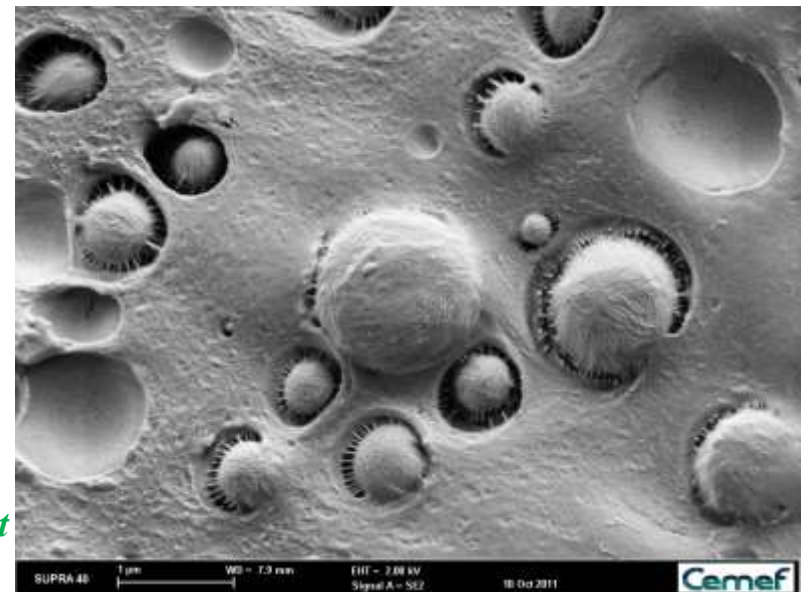
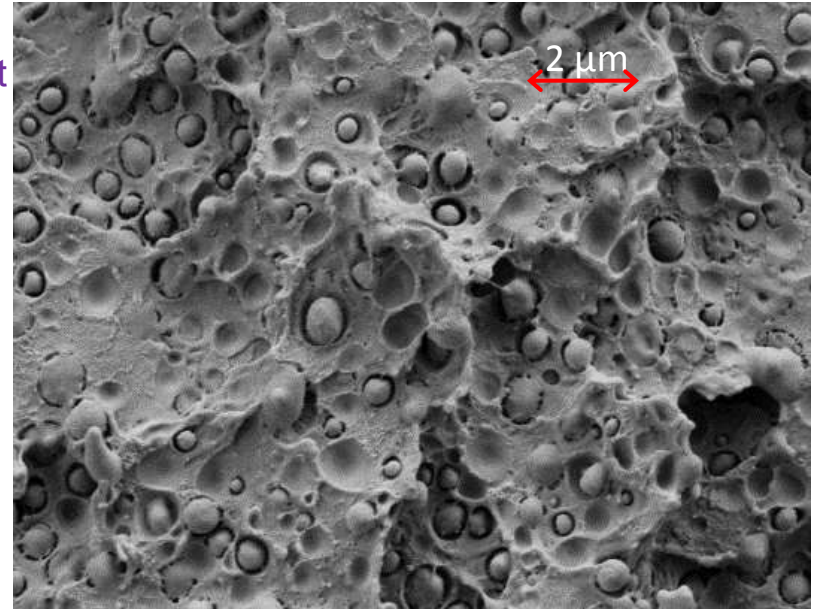
10_v%PEhd Eraclene + compatibilisant

- utilisation de compatibilisants
- autres grades de PE (plus “fluide”)
- Ajout d’un copolymère PE-MA pour diminuer la tension interfaciale

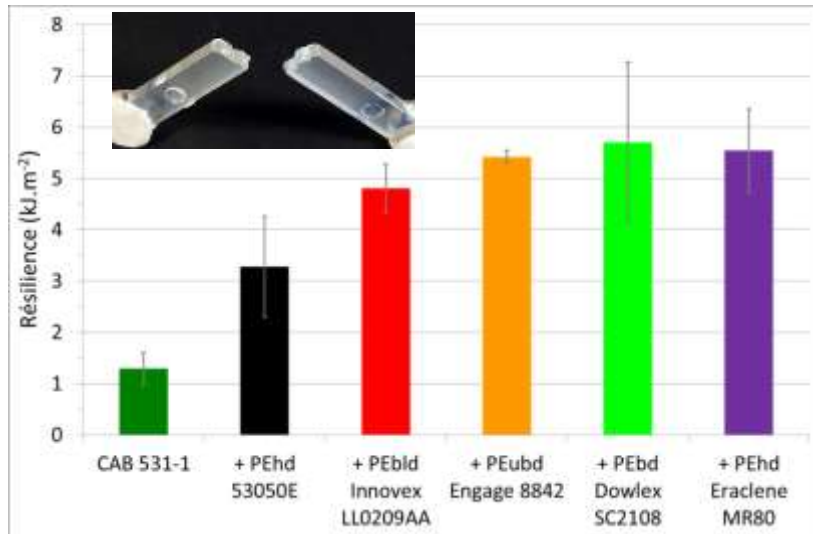


- Bonne adhésion et bonne dispersion
- La taille des particules dispersée n’est pas toujours < 1 µm
- Distance entre les particules est encore trop importante

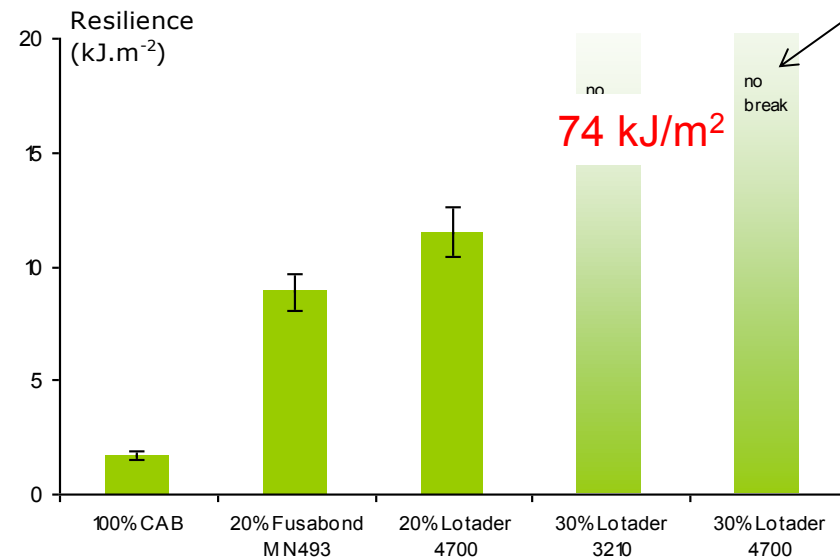
Dowlex SC2108 + compatibilisant



Essais de choc Charpy

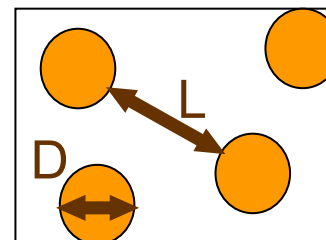


En améliorant l'adhésion et la dispersion du PE dans la matrice en CAB on multiplie par 5 la résilience du matériau



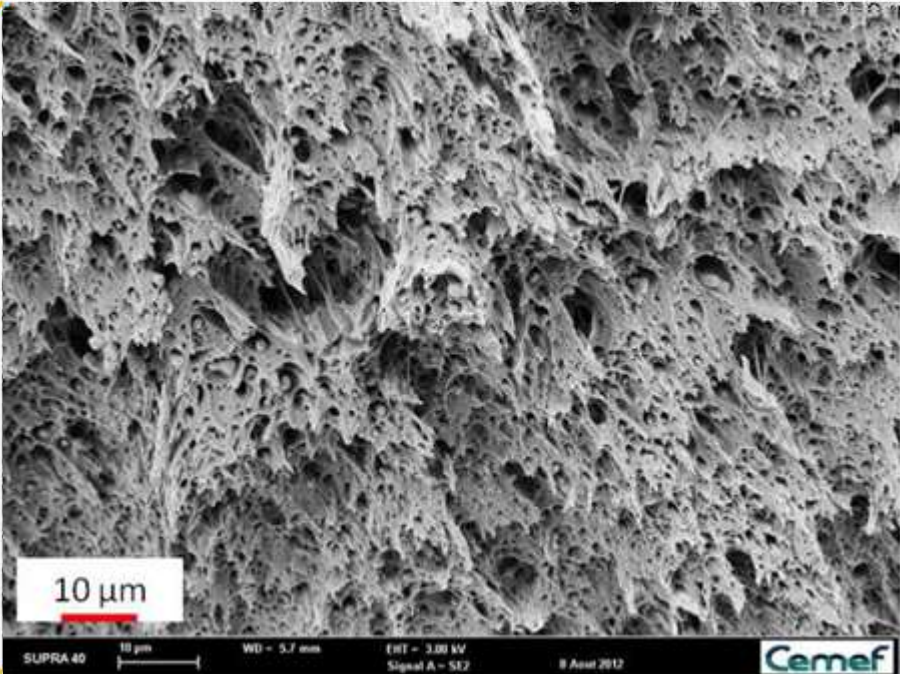
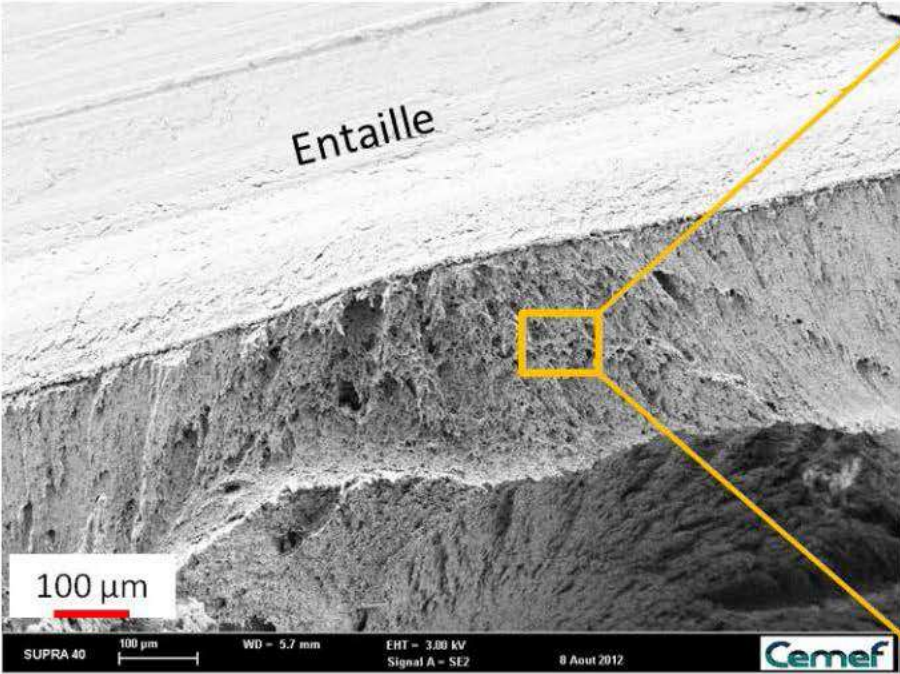
La mise en forme par extrusion:

- améliore encore la morphologie (meilleure dispersion et taille plus petite),
- La résilience est multipliée par plus d'un facteur 10



$D \approx 0.9 \mu\text{m}$
 $L \approx 300\text{-}400 \text{ nm}$

Morphologie des faciès de rupture



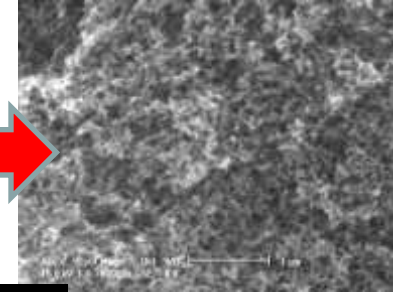
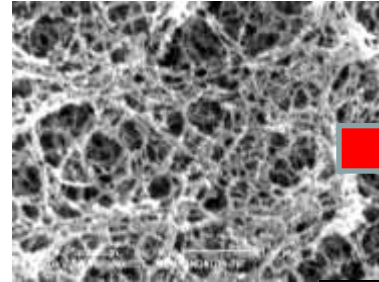
Conclusion

- Bio aérogels

Après pyrolyse :
Application dans le domaine de la conversion et du stockage d'énergie, comme électrode de pile primaire ou de supraconducteur.



Super isolation



- Bio polymères

Cellulose Acétate Butyrate



objets usages divers



- Autre polymère Bio-sourcé

le PolyLActide (PLA)



domaine bio-médical
matériaux bio dégradables
implants des os, sutures...



Remerciements



Bio-aerogels

- Projet EU FP6 « Aerocell »
thèse **Roxane Gavillon** « Preparation et caracterisation de materiaux cellulosiques ultra poreux », 2007
- Projet ANR « Carbocell »
thèse **Romain Sescousse** « Nouveaux matériaux cellulosiques ultra-poreux et leurs carbones à partir de solvants verts », 2010
- Projet ANR « Nanocel »
thèse **Cyrielle Rudaz** « Aérogels à base de cellulose et pectine : Vers leur nano-structuration », 2013
- Projet Ademe « Silica-cell »
post-doc **Georg Pour**, 2012



Bioplastiques

Chaire Bioplastiques: Arkema, l'Oreal, Nestle, PSA, Schneider Electric



- thèse **François Besson** « Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique », 2013
- thèse **Thibaut Gerard** « Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) », 2013
- + trois autres thèses sur les polymères biosourcés: composites avec des fibres végétales et mélanges ternaires

100 millions de tonnes de plastique sont produits par an
10% finissent dans les mers.
50 à 1 000 ans le temps de dégradation de ces déchets.





Merci de votre attention

tatiana.budtova@mines-paristech.fr

SUPRA 40

1 μ m



WD = 6.1 mm

EHT = 3.00 kV

Signal A = SE2

22 Nov 2011

Cemef