

NOS CONTRIBUTEURS



Marie France Lacrampe
Enseignant-chercheur,
IMT Lille Douai (Nord)



Patricia Krawczak
Enseignant-chercheur,
IMT Lille Douai (Nord)



Jérémie Soulestin
Enseignant-chercheur,
IMT Lille Douai (Nord)



Christophe Kimmerlin
Doctorant, IMT Lille Douai
(Nord)

1 - Structure des fibres de lin, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

Extrusion assistée eau appliquée au recyclage des biocomposites

ÉCONOMIE CIRCULAIRE IMT Lille Douai cherche à optimiser le recyclage des agro-composites grâce à un procédé inédit de compoundage permettant de désodoriser, d'améliorer la dispersion des renforts végétaux et de limiter la dégradation des composants biosourcés thermosensibles.

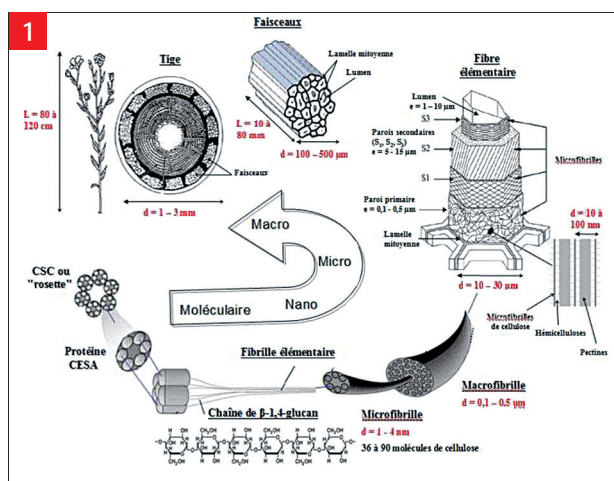
Les composites à matrice polymère répondent aux enjeux environnementaux actuels en ce sens qu'ils permettent, de par leurs bonnes propriétés spécifiques (i.e. performance rapportée à la masse), un allègement significatif des structures par rapport aux matériaux de construction traditionnels. Par rapport aux fibres de verre, l'utilisation de renforts végétaux permet d'accentuer encore cet avantage tout en limitant la pression sur les ressources fossiles. Les applications intégrant des biocomposites (associant des fibres végétales avec des polymères biosourcés ou non) se multiplient de ce fait, et même si ces derniers ne constituent encore qu'une très faible part du marché des composites, il est crucial de se préoccuper de la gestion de leur fin de vie, donc de leur recyclage.

Dégradation du renfort et de la matrice lors du recyclage mécanique

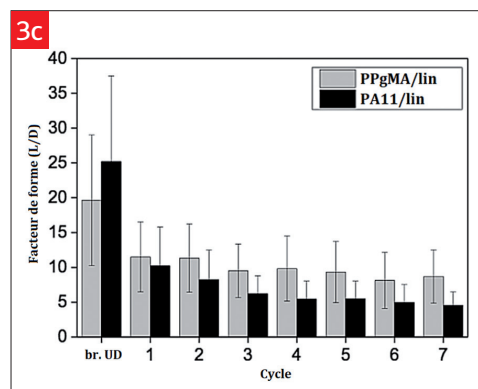
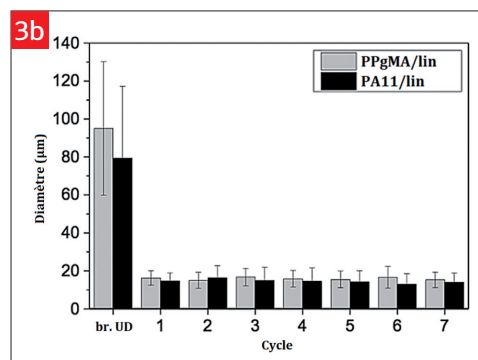
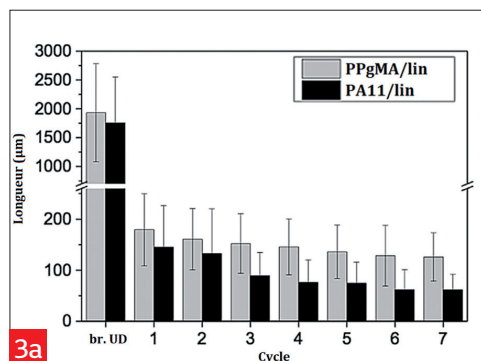
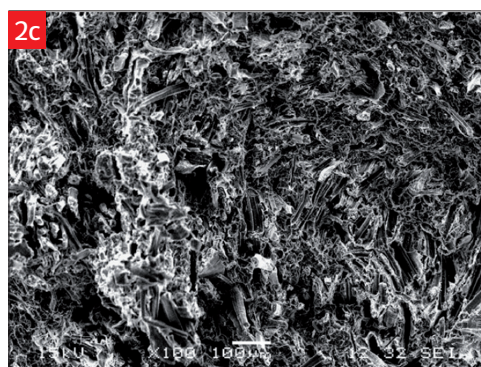
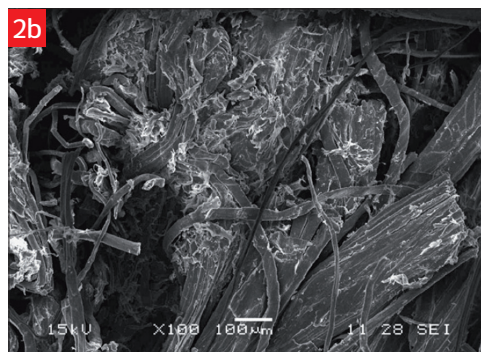
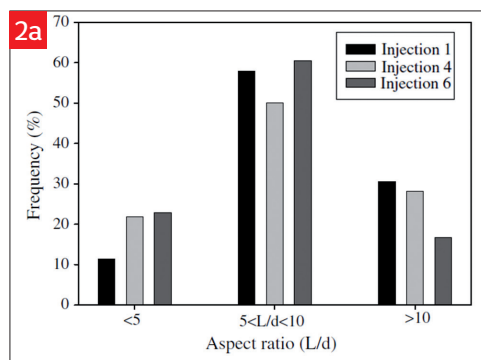
Le recyclage mécanique, par broyage puis re-compoundage, des composites à fibres de verre ou de carbone, s'accompagne d'une dégradation bien connue des performances mécaniques résiduelles des compounds. En effet, à chaque cycle de compoundage ou de mise en forme, la longueur des fibres est diminuée, alors que le diamètre reste constant, réduisant systématiquement le rapport de forme longueur/diamètre du renfort et donc les performances mécaniques du composite.

Le recyclage mécanique des biocomposites peut s'avérer moins pénalisant. Ce comportement singulier est directement lié à celui des fibres végétales et à leur structure interne. En effet, celle-ci est complexe, hétérogène, et une fibre végétale peut s'apparenter à un microcomposite (Figure 1) [1]. La

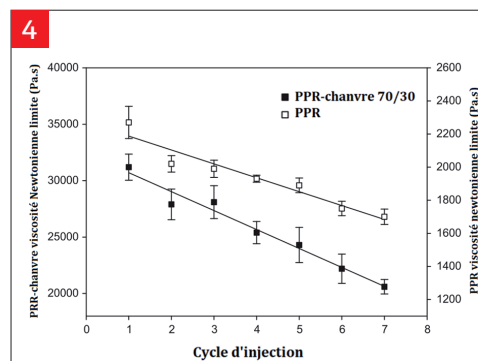
nature hétérogène de ces fibres naturelles induit des mécanismes de dégradation du renfort plus complexes que ceux bien maîtrisés des fibres homogènes telles que les fibres de verre. À l'origine, le renfort végétal est organisé en faisceaux constitués de fibres. À chaque étape d'extrusion ou d'injection, sous l'action des contraintes mécaniques induites par le cisaillement dans la (les) vis et/ou l'outillage, la longueur des fibres est réduite, mais, en même temps, les mèches sont désassemblées en structures de diamètre plus faible, jusqu'à la fibre individuelle. En conséquence, le rapport de forme n'est pas nécessairement réduit, voire, dans certains cas peut augmenter dans des proportions importantes, jusqu'à 70 % (Figure 2), et induire une augmentation de la rigidité et de la résistance en traction [2], au moins sur les premiers cycles de recyclage [3]. Par ailleurs, cette modification de la structure fibreuse entraîne une augmentation de la surface de contact fibre/matrice, du transfert de charge fibre/matrice, ce qui peut également contribuer à l'augmentation de la



Les composites à matrice polymère répondent aux enjeux environnementaux actuels en ce sens qu'ils permettent un allégement significatif des structures.



résistance. Ces mécanismes de dégradation du renfort se cumulent à chaque cycle de transformation, jusqu'à l'atteinte d'un diamètre et d'une longueur limites au-delà desquels les performances mécaniques n'augmentent plus, voire peuvent être réduites, du fait de la dégradation de la matrice. Ainsi, le recyclage mécanique des biocomposites peut se révéler intéressant, au moins sur un nombre limité de cycles de re-transformation (Figure 3, cas du PPgMA/lin par exemple).



2 - Effet du nombre de cycles de mise en forme par injection sur la structure du renfort dans un composite PLLA/20 wt % de fibres de lin - Évolution du rapport de forme du renfort (a) et faciès de rupture après une injection (b) et 6 injections (c).

3 - Évolution de la morphologie des fibres dans les composites PA11/59 wt % lin et PPgMA/61 wt % lin (a), longueur (b), diamètre (c), facteur de forme ; gr. UD correspond au composite unidirectionnel à fibres continues initial.

4 - Évolution de la viscosité Newtonienne avec le nombre de cycles de recyclage mécanique pour du PP recyclé et un composite PP/30 wt % chanvre.

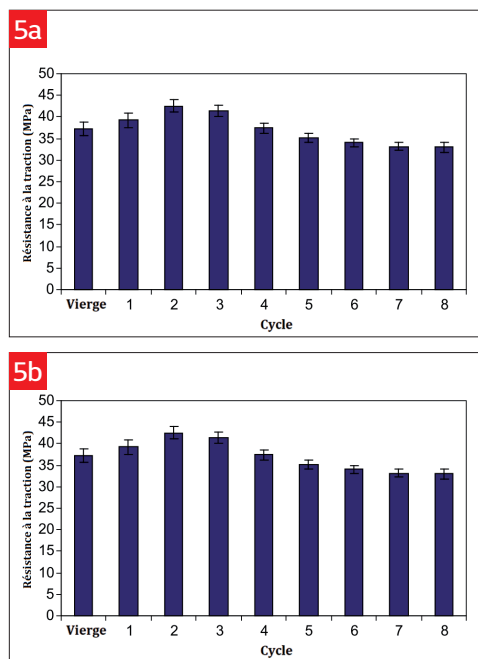
5 - Évolution des propriétés de résistance et de module d'Young en traction, en fonction du nombre de cycles de recyclage mécanique d'un composite PP/50 wt % fibres de bois.

ZOOM sur COMPOSENS

Projet Interreg V
France-Wallonie-Flandres

Partenaires : Certech (B), Univ. Liège – Gembloux AgroBioTech (B), Valbiom (B), INRA (F), CRITT MDTs (F) et Armines – IMT Lille Douai (F).

Objectif : développer des matériaux composites polymère-bois ou fibres naturelles performants à faible impact environnemental.



Le recyclage mécanique d'un composite tend également à diminuer la viscosité du compound recyclé du fait de plusieurs mécanismes de dégradation intervenant conjointement (Figure 4) [4]. Outre l'évolution du facteur de forme des fibres aux premiers cycles de broyage/compoundage/mise en forme, évoquée plus haut, un autre mécanisme majeur est en effet la dégradation thermomécanique de la matrice par scission de chaînes. Ce phénomène réduit ainsi la masse moléculaire et induit une mobilité accrue des chaînes de polymère à l'état fondu.

Ainsi, dans le cas de biocomposites à matrice polyoléfine, les dégradations de propriétés mécaniques induites par le recyclage sont modérées (Figure 5). Dans les cas les plus défavorables, la rigidité est soit constante, soit légèrement réduite en raison de la dégradation de la matrice sur une dizaine de cycles de recyclage mécanique. Dans les cas les plus favorables, la rigidité augmente sur les premiers cycles de recyclage [5].

Parce que le recyclage mécanique des biocomposites n'entraîne pas systématiquement une réduction du facteur de forme du renfort, il peut être techniquement intéressant, au moins sur

un nombre limité de cycles de re-transformation. Pour augmenter ce nombre de cycles admissibles, on peut imaginer limiter également la dégradation thermique du renfort et de la matrice, par exemple en utilisant un procédé de compoundage assisté eau.

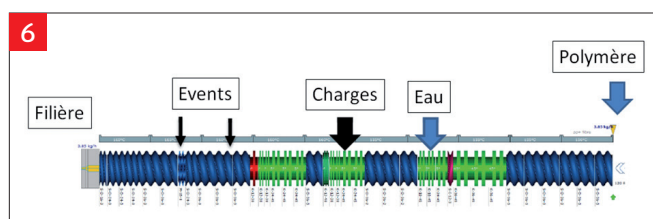
Intérêt de l'extrusion assistée eau pour le recyclage mécanique

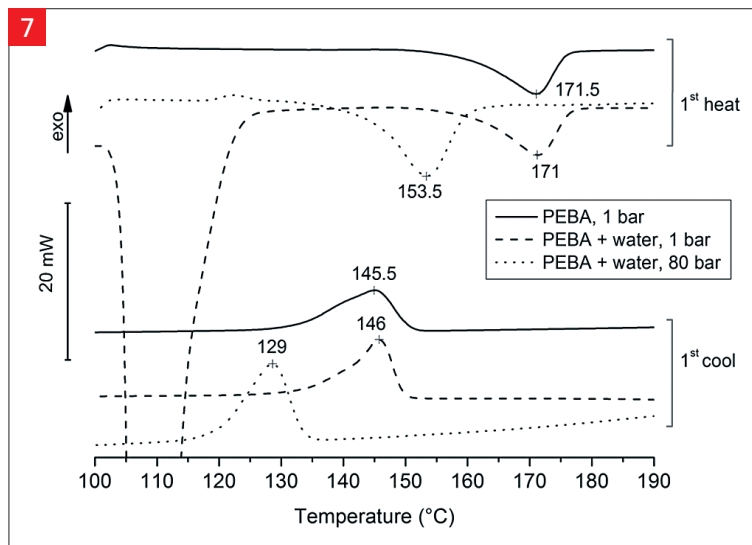
L'extrusion assistée eau est un procédé original de compoundage. Il utilise une extrudeuse bis-vis co-rotative classique, dans laquelle on injecte de l'eau sous pression à une position donnée du fourreau ; cette eau étant éliminée avant l'entrée dans la filière de granulation par un puits de dégazage. Pour que le procédé soit efficace, il est nécessaire d'adapter le profil de vis de façon à créer deux bouchons, via des éléments à pas inverse situés avant l'injection d'eau et avant le dégazage, pour créer une zone de pression élevée dans la vis et empêcher l'eau de remonter vers la trémie (Figure 6).

Dans certaines conditions de pression et de température, la viscosité du mélange polymère/eau est significativement réduite par rapport à celle du polymère seul. Ce procédé, introduit au début des années 1990, a été initialement développé dans le but de faciliter l'exfoliation de nanoparticules d'argile dans des matrices polyamides et d'optimiser les performances thermomécaniques des nanocomposites ainsi élaborés. L'intérêt du concept a été plus tard confirmé pour des nanocharges organomodifiées ou non et diverses matrices, mais également pour le compoundage de polymères thermosensibles [6, 7, 8]. En effet, pour certaines matrices polymères et dans certaines conditions de pression et de température, il a été montré que le mélange polymère/eau est monophasique (présence d'un seul pic de fusion et de cristallisation) et que les températures de fusion et de cristallisation du mélange peuvent être très significativement réduites par rapport à celle du polymère seul, de l'ordre de 15 à 20 °C par exemple pour le polyether bloc amide (Peba, figure 7) voire plus pour d'autres matrices. Il est alors possible d'extruder à des températures plus faibles, inaccessibles par un procédé d'extrusion traditionnel, limitant ainsi la dégradation thermique du matériau. Cet aspect a fait l'objet de brevets internationaux en 2016/17 [9].

Ce concept peut être appliqué au compoundage de biocomposites, en tirant profit des deux avantages précités. D'une part, l'injection d'eau dans l'extrudeuse peut permettre de réduire la viscosité du mélange polymère/fibres naturelles/eau par rapport à celle du

6 - Principe de l'extrusion assistée eau.





7 - Effet de l'injection d'eau lors de l'extrusion de polyéther bloc amide (Peba) sur les températures de fusion et de cristallisation.

ZOOM sur

RECY-COMPOSITE

Projet Interreg V
France-Walonie-Flandres

Partenaires : Certech (B), Centexbel VKC (B), CTP (B), Crepim (F) et Armines - IMT Lille Douai (F)

Objectif : proposer et valider des solutions techniques (recyclages mécanique, chimique et thermique) efficaces et économiquement viables pour le recyclage des composites, et en particulier des biocomposites.

mélange polymère/fibres, donc les contraintes mécaniques induites par l'extrusion, et ainsi de conserver un facteur de forme du renfort favorable pour un nombre accru de cycles de recyclage mécanique. D'autre part, elle peut conduire à réduire significativement les températures de mise en œuvre et donc de dégradation thermique du renfort et de la matrice. Dans les deux cas, on peut attendre une meilleure rétention de propriétés mécaniques du biocomposite au cours du recyclage. Cette voie est en cours de validation par l'IMT Lille Douai dans le cadre du projet Recy-Composite.

De plus, le compoundage et la mise en forme des bio-composites peuvent s'accompagner d'émissions d'odeurs et de composés organiques volatiles (COV) pénalisants pour les applications [10], dues à la dégradation thermique des constituants générant des néo-formés odorants. L'utilisation d'un système de compoundage assisté eau a démontré sa capacité à réduire ces émissions dans le cas de nanocomposites argile/Peba [11]. L'application de ce concept de réduction des émissions odorantes et de COV au cas des biocomposites est également en cours de validation à l'IMT Lille Douai, dans le cadre du projet Composens.

Conclusion et perspectives

En conclusion, le recyclage mécanique des biocomposites à fibres végétales peut être envisagé sans réduction drastique et pénalisante de performances mécaniques. Une conservation voire une amélioration sensible des propriétés peut même être escomptée du fait du comportement atypique des renforts végétaux dont le mécanisme de dégradation associe certes réduction

de longueur mais également de diamètre des faisceaux de fibres par défibrillation progressive, d'où augmentation potentielle favorable du rapport de forme.

La thermosensibilité pénalisante des renforts végétaux et de certaines matrices polymères biosourcées, génératrice d'émissions de composés néoformés odorants et d'une dégradation de performances thermomécaniques, peut quant à elle être corrigée en exploitant le potentiel avéré du procédé d'extrusion assistée eau, notamment ses capacités de désodorisation, d'amélioration de la dispersion des charges/fibres et d'abaissement de la température de compoundage permettant de maîtriser la cinétique de dégradation du renfort et de la matrice. ■

Références :

- [1] A. Le Duc, Comportement et rupture de fibres celluloses lors de leur compoundage avec une matrice polymère, Thèse de doctorat Mines ParisTech, Déc. 2013.
- [2] A. Le Duigou et al., Composites: Part A, 39, 1471-1478, 2008
- [3] C. Gourier et al, Polym. Degrad. Stab., 136, 1-9, 2017.
- [4] A. Bourmaud et al, Polym. Degrad. Stab., 96, 10, 1732-1739, 2011.
- [5] M.D.H. Beg et K.L. Pickering, Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf., 39 (7), 1091-1100, 2008.
- [6] F. Touchaleaume et al, Polym. Degrad. Stab., 96 (10), 1890-1900, 2011
- [7] F. Touchaleaume et al, EXPRESS Polym. Lett., 5 (12), 1085-1101, 2011
- [8] F. Touchaleaume, Elaboration de nanocomposites à matrice polypropylène chargée d'argile native, Thèse de doctorat, Univ. Lille 1/Mines Douai, Déc. 2010
- [9] Brevets FR 2969528, US 9579838 et JP 5957008
- [10] C. Courgneau et al., EXPRESS Polym. Lett., 7 (9), 787-804, 2013
- [11] C. Thouzeau et al, Polym. Degrad. Stab., 98 (2) 557-565, 2013