Moussage de biocomposites PLA-fibres végétales par des procédés assistés par CO_2 supercritique

Jennifer Andrea VILLAMIL[1,2], Martial SAUCEAU[1], Romain SESCOUSSE[1], Fabienne ESPITALIER[1], Nicolas le MOIGNE[2], Jean-Charles BENEZET[2]

Affiliation 1 : Centre RAPSODEE, IMT Mines Albi, Université de Toulouse, UMR CNRS 5302, 81013 Albi, France.

Affiliation 2 :C2MA, IMT Mines Ales, Université de Montpellier, 6 Avenue de Clavières, 30319 Ales Cedex, France.

Dans de nombreux domaines industriels, le développement de structures composites polymères poreuses et légères présente un grand intérêt en raison de leurs nombreux avantages par rapport à un solide massif de même composition. Ces structures moussées sont utilisées dans les industries du sport, de la pharmacie, de l'aéronautique et de l'emballage, par exemple. Les thermoplastiques pétrosourcés sont largement utilisés mais en raison de la raréfaction inexorable des ressources fossiles et des enjeux environnementaux actuels, les biopolymères (polymère biosourcé, biodégradable et/ou biocompatible) sont de plus en plus utilisés.

Il existe deux voies principales pour produire des mousses polymères en fonction de l'agent moussant utilisé, qui peut être chimique (CBA) ou physique (PBA). Les CBA sont capables de libérer un gaz lors de la décomposition thermique mais ils présentent certains inconvénients, parmi lesquels la nécessité de températures de traitement élevées, la rémanence de résidus solides dans la mousse et leur toxicité. Les PBA apparaissant comme une alternative à ces agents chimiques. Le CO_2 et le N_2 supercritiques sont les plus utilisés (Chauvet et al, 2017).

Le procédé de moussage de polymères assisté par fluide supercritique est très souvent effectué dans un autoclave, procédé discontinu (ou batch). Les échantillons sont saturés en gaz sous pression et leur moussage est réalisé en induisant une instabilité dans le système. La solubilité des gaz dans les polymères augmente avec la pression mais diminue avec la température. Par conséquent, l'instabilité peut être induite par une chute brutale de pression ou par une élévation de température provoquant ainsi le moussage du polymère. L'extrusion moussage est quant à lui un processus continu dans lequel le gaz injecté dans le fourreau de l'extrudeuse agit comme plastifiant et comme agent moussant lors de la détente en sortie de filière (Villamil Jiménez et al, 2020).

Cette technologie de moussage a été utilisée pour différents polymères, y compris les composites à base de PLA avec du CO_2 supercritique en tant qu'agent moussant. Les fibres de cellulose (Boissard et al,2012), de jute (Zafar et al, 2018) et la farine de bois (Neagu et al, 2012) ont été étudiés comme charges dans les mousses PLA. Les conditions opératoires, la nature et la teneur des charges ont une grande influence sur la morphologie, la texture et la structure finale de la mousse. En général, les charges modifient la cinétique de cristallisation et améliorent la résistance à l'état fondu du PLA. L'utilisation de charges permet d'obtenir des mousses dont le taux d'expansion est réduit par rapport aux mousses de PLA pur, augmentant ainsi la densité cellulaire et réduisant la taille des cellules.

Ce travail a pour but d'expliquer les effets de la taille, du rapport d'aspect et de la teneur en fibres de cellulose utilisées en tant que charges sur les caractéristiques des mousses de PLA. Celles-ci ont été obtenues par procédés assistés par CO_2 supercritique suivant les deux modes de mise en œuvre : en voie continue et discontinue. L'effet de ces deux voies sur les propriétés des mousses n'a encore jamais été étudié.

Matériels et méthodes

Des fibres de cellulose (Rettenmaier, France) de différents rapports d'aspect (longueur/diamètre) ont été mélangées avec du PLA par extrusion bi-vis co-rotative puis les mélanges ont été injectés sous forme de disques, pour être ensuite analysés et moussés. Une caractérisation complète des composites a été réalisée afin de comprendre l'effet des fibres sur les phénomènes de solidification et de cristallisation du PLA par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) isotherme et anisotherme, ainsi que des études microscopiques et rhéologiques. La taille et le rapport d'aspect des fibres initiaux et dans les composites ont été évalués par analyse d'image. Dans un premier temps, une étude du moussage du PLA pur a été réalisée dans une cellule optique (2198 0000, TOP INDUSTRIE). Des températures allant de 90 à 140 C et des pressions de 150 et 200 bar ont été testées. Le moussage des composites PLA / fibres de cellulose a ensuite été réalisé dans un réacteur de 0,5 L (unité SF 2x0,5

4158, Separex équipements France) pour des températures allant de 90 à 140 °C à une pression de 150 bar. Finalement, des pellets de composites extrudés ont été moussés par extrusion dans une extrudeuse monovis de diamètre 30 mm et de rapport longueur sur diamètre (L/D) 37 (Rheoscam, SCAMEX). Le taux de porosité et la cristallinité des échantillons ainsi moussés ont été évaluées.

Résultats

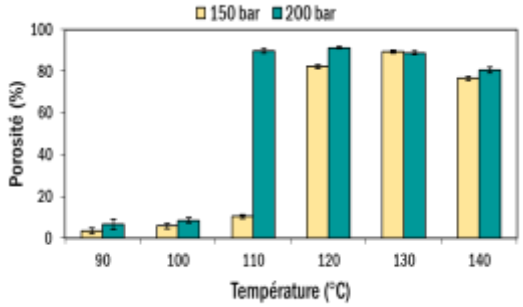

Figure 1. Taux de porosité des mousses de PLA.

La Figure 1 montre le taux de porosité des mousses PLA obtenues en mode discontinu pour les températures et pressions étudiées. On peut observer que la porosité augmente fortement au-delà d'un seuil de température (110°C), pour atteindre un maximum à 120°C. La pression jouent également un rôle important sur la morphologie des mousses PLA. Ainsi, à 150 bar, un taux de porosité élevé est atteint à partir de 120 °C, avec un maximum à 130°C, alors qu'à 110°C il faut atteindre une pression de 200 bar, pour atteindre un taux de porosité élevé. Les résultats obtenus en DSC montrent que les mousses produites à 110 °C ont un taux de cristallinité et une température de début de fusion très sensible au changement de pression de CO_2, tandis que les mousses produites aux autres températures présentent des valeurs similaires. Cela suggère qu'à 110 °C, un changement de pression de CO_2 affecte davantage le comportement rhéologique et de cristallisation du PLA, affectant par conséquent le taux de porosité de la mousse.

De manière générale, l'ajout des fibres et l'augmentation du rapport d'aspect diminue le taux de porosité pour toutes les températures étudiées. À une teneur de 30 %m de fibres, l'effet du rapport d'aspect devient plus marqué lorsque la température augmente. En effet, les fibres plus longues diminuent le taux de porosité des mousses. Ce résultat suggère que le réseau 3D formé par les fibres longues aux teneurs élevées réduit de manière importante le taux de porosité des mousses.

Les essais d'extrusion moussage sont sur le PLA pur et les composites PLA / Fibres végétales en cours de réalisation.

Conclusion

Ce travail montre la polyvalence du procédé de moussage discontinu utilisant du CO_2 supercritique comme agent moussant. La morphologie de la mousse peut être maîtrisée en modifiant la température et la pression du CO_2. Dans la littérature, cette étude montre que l'ajout de fibres peut également permettre de maîtriser la morphologie des mousses, notamment en modifiant leur teneur et leur rapport d'aspect. À ce stade, une bonne combinaison des conditions (T, P) du CO_2, de la teneur et du rapport d'aspect des fibres peut nous permettre d'obtenir la morphologie de mousse souhaitée avec des propriétés différentes de celles des mousses obtenues à partir de PLA pur. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes sur le développement et l'utilisation de mousses composites à morphologie contrôlée et montre l'intérêt des procédés de moussage assistés par CO_2 supercritique.

Références bibliographiques

Boissard CI, Bourban P-E, Plummer CJG, Neagu RC, Månson J-AE, Cellular biocomposites from polylactide and microfibrillated cellulose, *Journal of cellular plastics*, 2012, 48, 445–458.

Chauvet M, Sauceau M, Fages J., Extrusion assisted by supercritical CO_2: A review on its application to biopolymers*, Journal of supercritical Fluids,* 2017, 120 (2), 408-420.

Neagu R.C, Cuénoud M, Berthold F, Bourban P.-E, Gamstedt E.K, Lindström M, Månson, J.-A.E, The potential of wood fibers as reinforcement in cellular biopolymers, *Journal of cellular plastics*, 2012, 48,71–103.

Villamil Jiménez JA, Le Moigne N, Bénézet JC, Sauceau M, Sescousse R, Fages J. Foaming of PLA composites by supercritical fluid-assisted processes: A review, *Molecules*, 2020, 25, 3408.Zafar M.T, Kumar S, Singla R.K, Maiti S.N, Ghosh A.K, Surface treated jute fiber induced foam microstructure development in poly (lactic acid)/jute fiber biocomposites and their biodegradation behaviour, *Fibers and polymers*, 201,819, 648–659.