



**Département Technologie
des Polymères et Composites
& Ingénierie Mécanique**

Les matériaux polymères issus de ressources renouvelables

Dr. Jérémie SOULESTIN

Atelier Thématique

« Matériaux et Développement Durable »

5 juin 2009



CONTEXTE

- ✓ Le plastique fait partie du quotidien
- ✓ PE, PP, PVC, PS : plus de la moitié de la production mondiale de polymère de synthèse
- ✓ Une voiture contient en moyenne 10% en masse de plastique.

PROBLEMATIQUES

- ✓ Diminution des réserves de pétrole facilement accessibles (disponibilité, hausse du prix)
- ✓ Questions environnementales (gestion de fin de vie, consommation d'énergie, émission de CO₂)

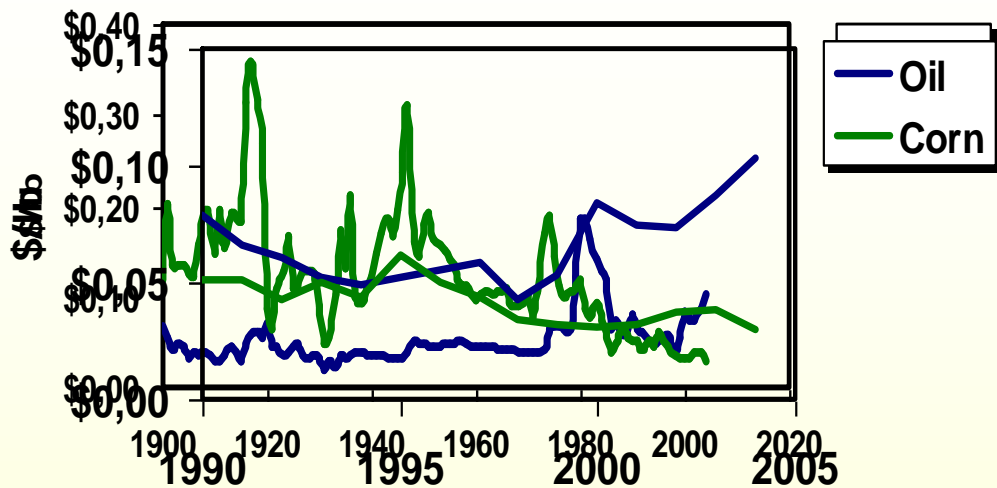


- ✓ Essor des matières plastiques a conduit à une production importante de déchets:
problème de traitement:
 - Combustion pour production d'énergie = problème de pollution par les fumées
 - Recyclage = filière coûteuse qui ne peut traiter tous les déchets

- ✓ Production de matière plastique à partir du pétrole pose plusieurs problèmes pétrole:
 - Coût de production en constante augmentation
 - Emission de CO₂

- ✓ Intérêt des polymères issus de ressources renouvelables:
 - Respectueux de l'environnement
 - Valorisation de co-produits de l'industrie agro-alimentaire
 - Dans certains cas, diminution des coûts
 - Transformation sur les équipements classiques de mise en œuvre

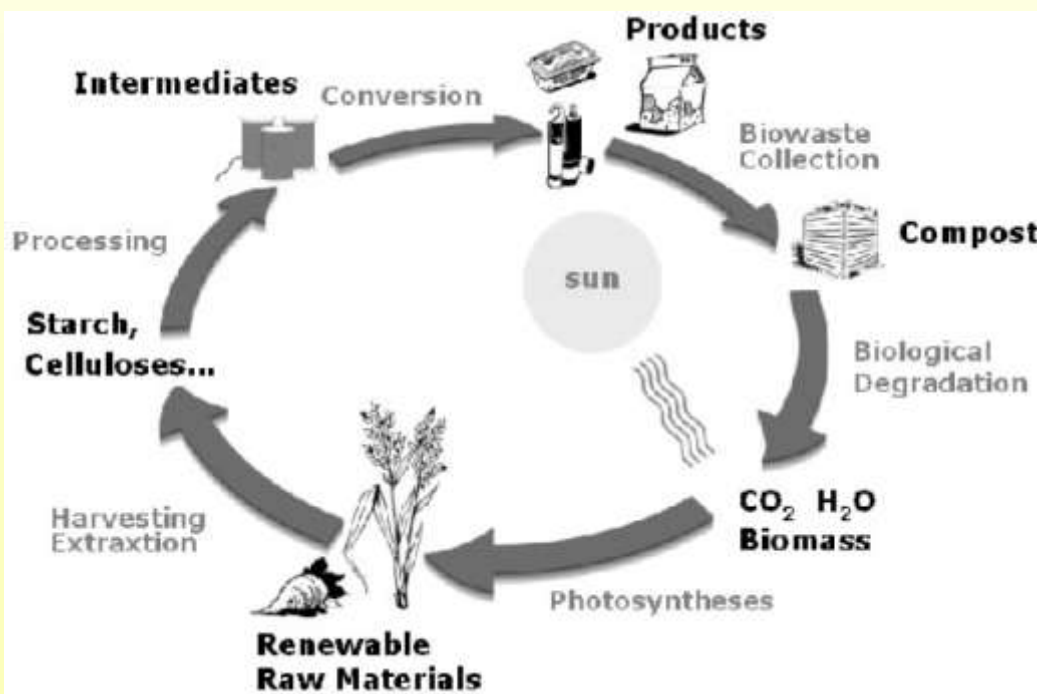
Ressources renouvelables ou pétrole ?



Bioplastics 2004

Seuil de concurrence du pétrole comme matière première atteint

Utilisation de matières premières renouvelables comme alternatives



Intérêt des polymères:

- Cycle du carbone
- Stabilité des coûts
- Biodégradation



Quelques définitions



Biomasse

Matières organiques constituant les systèmes vivants et résidus organiques post-mortem

Biopolymère ou polymère biosourcé

Polymère issu de ressources renouvelables

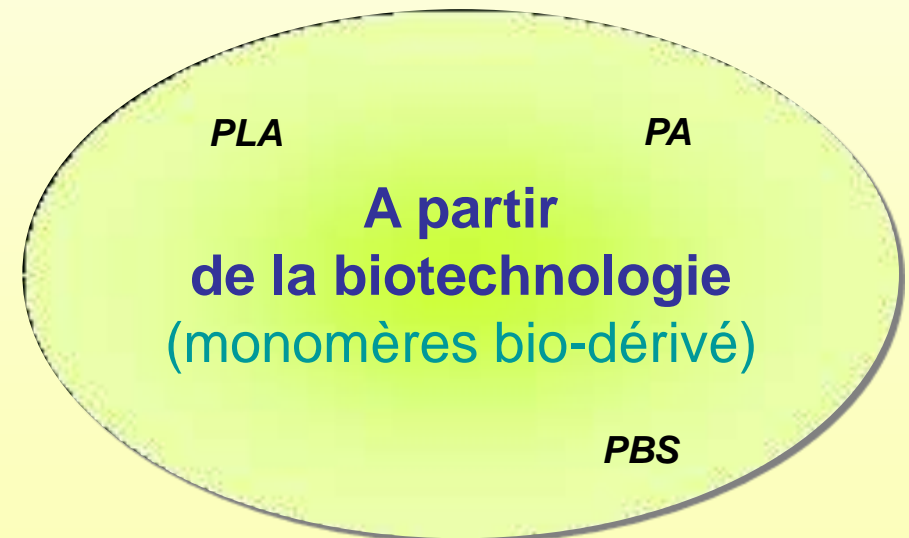
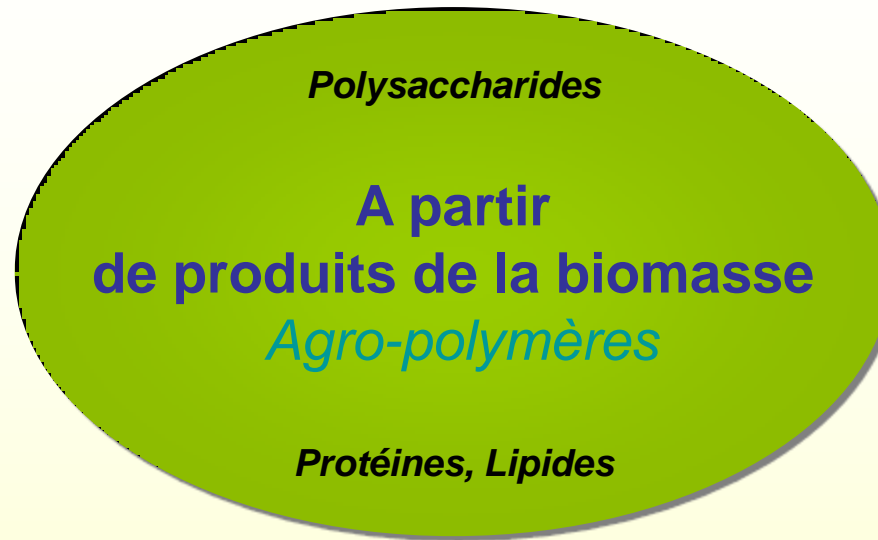
Polymère biodégradable

Etat d'un objet polymère pouvant être biodégradé

Biopolymère \neq Polymère biodégradable

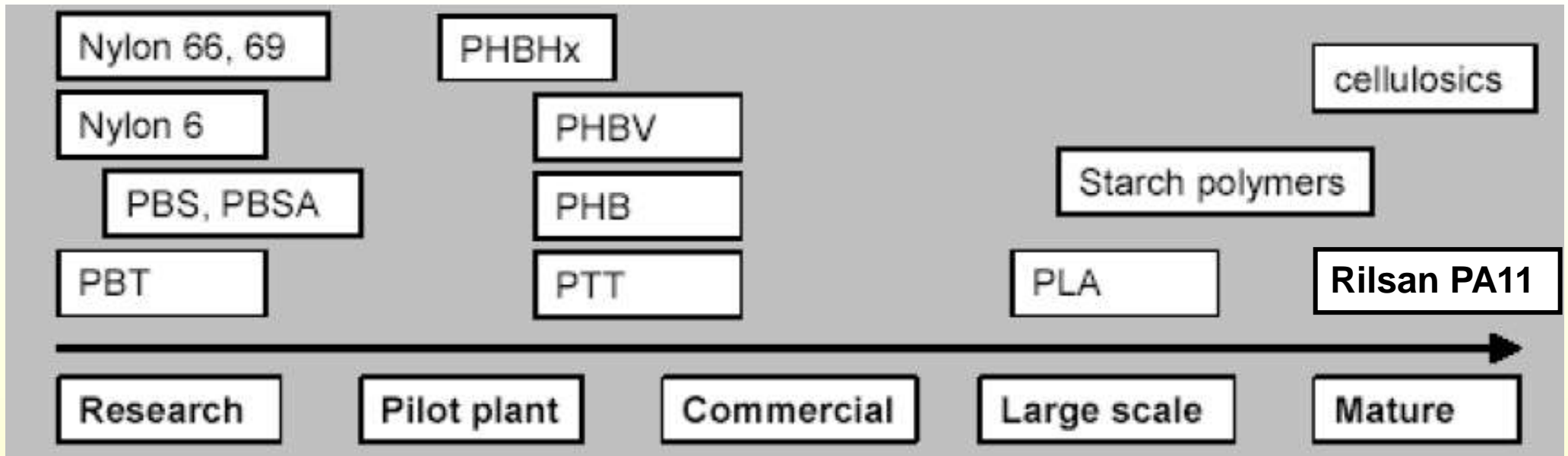


Les différentes familles de biopolymères





Biopolymères: Potentiel d'applications industrielles



Adapté de F. Stassin, 2005, Agro-Food Valley, www.iar-pole.com

✓ Pour l'instant on en est essentiellement au stade R&D



Choix limité

✓ Problèmes :

Coût / quantité

Déficit propriétés

Qu'est-ce que la biodégradation ?



Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles

Phase 1

Matériau polymère
après utilisation

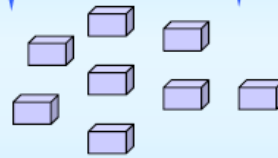
Détérioration
physico-chimique

Mécanique (broyage),
irradiation UV,
thermique
(pasteurisation)

Biofragmentation

Bactéries, champignons,
vers de terre, insectes,...

et/ou



Augmentation de la
surface en contact
avec les
microorganismes

Phase 2

Bioassimilation

Digestion par
microorganismes et
enzymes

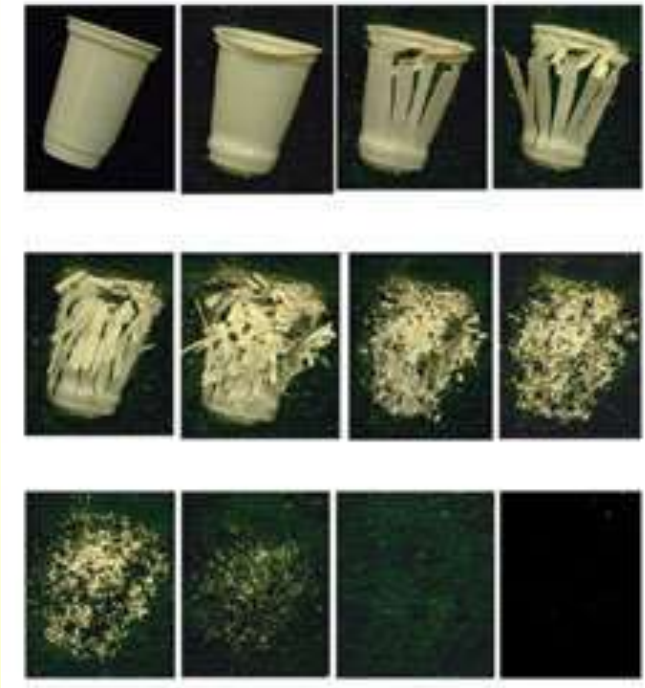
métabolites

Minéralisation

$\text{CO}_2/\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$



La biodégradation



✓ Facteurs influençant la biodégradation:

- le milieu (terrestre, aquatique, aérobie, anaérobie)
- la nature du polymère (fonction chimique, hydrophobicité, poids moléculaire, cristallinité,...)
- les caractéristiques des objets (taille, épaisseur, souillure,...)

Labels de biodégradabilité et organismes certificateurs



Organization	DIN-Certco IBAW	AIB - Vinçotte	BPI / USCC	Jätelaito - Syhdistys	BPS
Pays	Allemagne	Belgique	USA	Finlande	Japon
Logo					
Standard	DIN V 54900 EN 13432 ASTM D6400	EN 13432	ASTM D6400	EN 13432	Green PLA Certification scheme

✓ En France il n'existe pas de label spécifique aux polymères biodégradables





Les biopolymères



L'acide polylactique PLA



- ✓ Le PLA est le polyester issu de ressources renouvelables le plus utilisé actuellement
 - Bonne propriétés mécaniques
 - Transparence
 - Peut se substituer pour certaines applications au PET
- ✓ Le PLA n'est pas biodégradable, il est compostable: peut convenir à des applications « durables »
- ✓ Application essentiellement dans le secteur de l'emballage mais également des applications dans le domaine du textile
- ✓ Producteurs:



Etats Unis



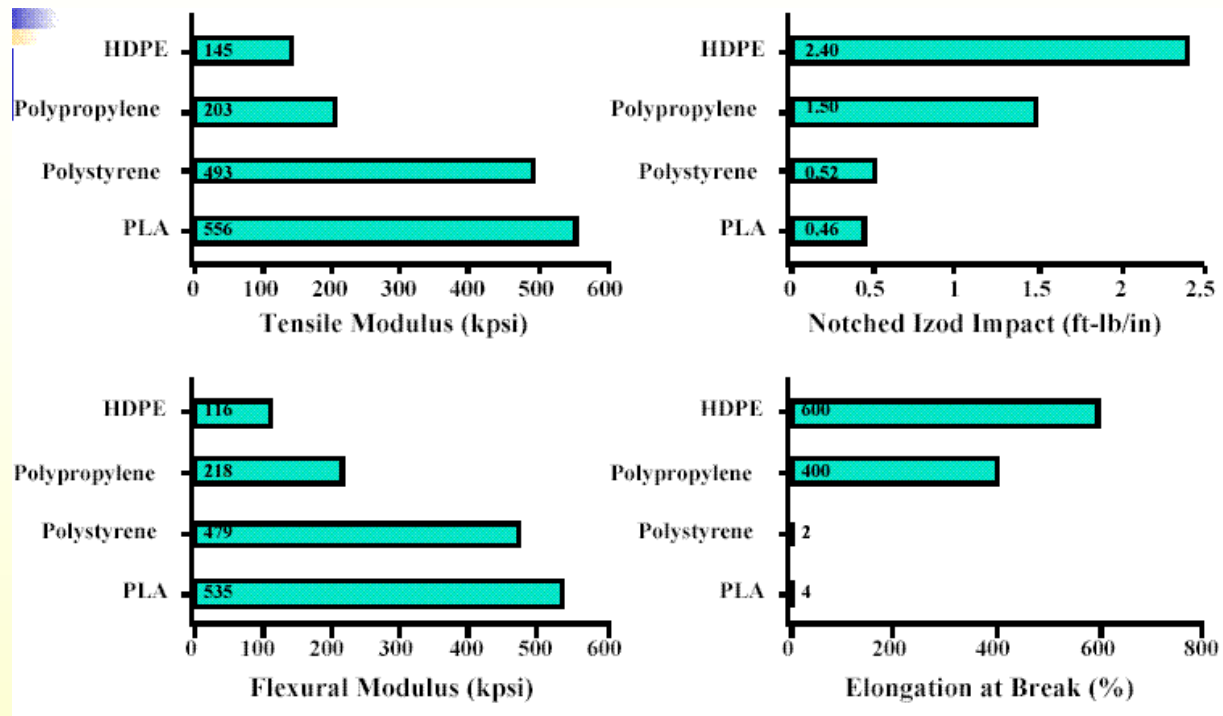
Japon



Pays Bas



L'acide polylactique PLA



Avantages :

- Propriétés mécaniques similaires au PS
- Transparence et brillance supérieures au PET
- Perméabilité au gaz et à l'humidité similaire aux polyoléfines
- Température de mise en œuvre plus basse
- Peu de modification de mise en œuvre

Inconvénients :

- Fragile
- Faible résistance mécanique au-delà de 45°C
- Sensibilité à l'hydrolyse



L'amidon



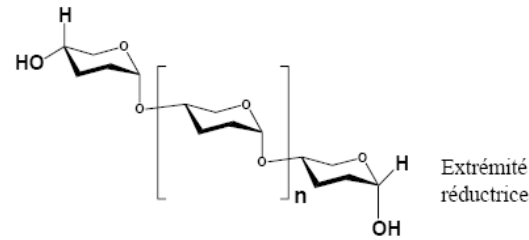
✓ Amidon peut être extrait:

Maïs

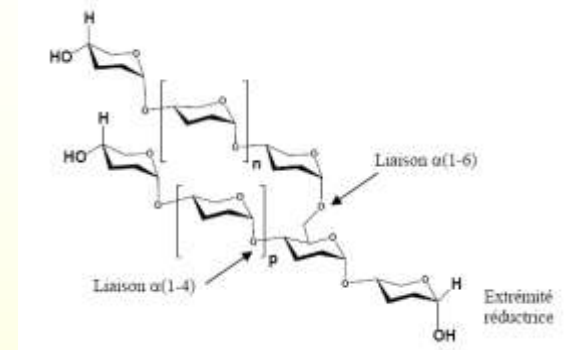
Blé

Pomme de terre

Pois



Amylose



Amylopectine

✓ Polymère naturel constitué par le mélange de deux macromolécules:

amylose et amylopectine

✓ Composition variable suivant l'origine de l'amidon = propriétés différentes

✓ Amidon natif peut être transformé en amidon thermoplastique:

transformation par extrusion plastification

Plastifiant: eau, glycerol, polyols

Producteurs:



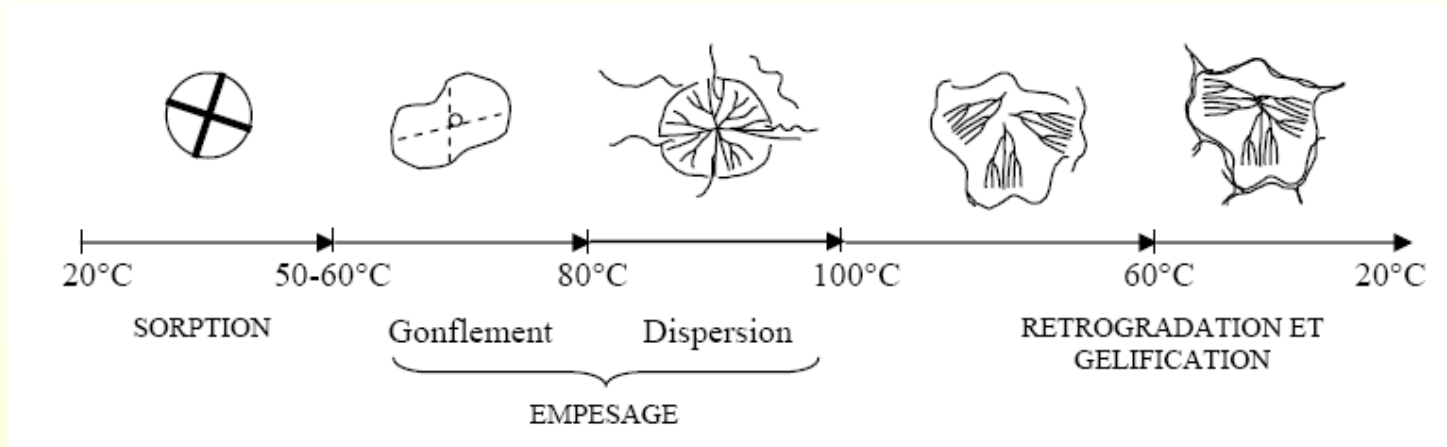
Allemagne



L'amidon plastifié

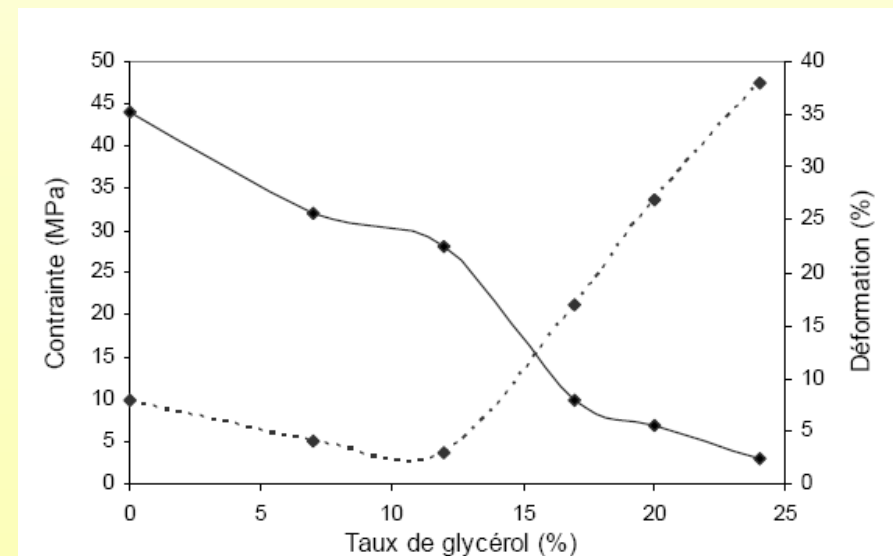
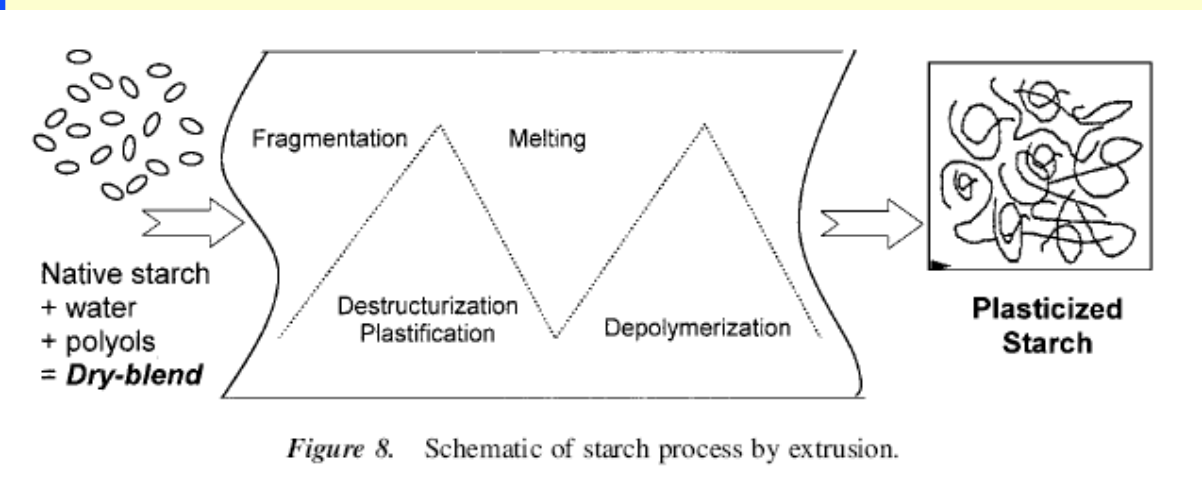


✓ Effet de l'eau sur la structure du grain d'amidon



✓ Plastification de l'amidon

✓ Propriétés mécaniques





L'amidon complexé



- ✓ Mélange avec un thermoplastique:
 - amélioration des propriétés d'usage de l'amidon
 - réduction du coût par rapport à matrice d'origine pétrochimique seule

- ✓ Deux voies:
 - Mélange avec une matrice non biodégradable (par exemple PE)
réduction du coût, biodégradation partielle
 - Mélange avec une matrice biodégradable synthétique ou issus de ressources bio
coût plus élevé, biodégradation complète

✓ Producteurs



Italie



Pays Bas



France

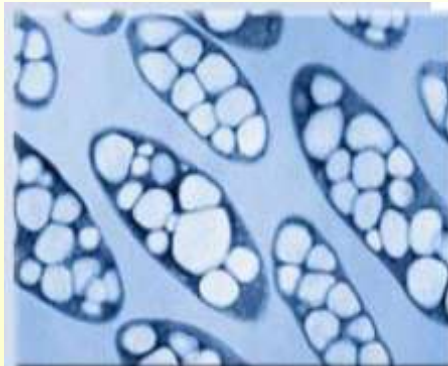


Polyesters aliphatiques biodégradables (PHA)



✓ PHAs:

- Produits par des bactéries
- Structure chimique variable et contrôlée
- Propriétés très différentes suivant la structure chimique



PHB: Bonne résistance en température mais fragile
PHBV: Plus ductile, proche du PP

✓ Problème: **coût** et **capacité de production**

✓ Producteurs:



Allemagne



Brésil



Etats Unis



Poly(butylene succinate) PBS



- ✓ Polyester synthétique biodégradable aux propriétés similaires au PET
- ✓ Obtenu par synthèse à partir de l'acide succinique et du butanediol (voie pétrochimique)
- ✓ L'acide succinique peut être obtenu par fermentation anaérobie (coût inférieur au PLA)
 - Mistubishi Chemical
- ✓ Bonne propriétés mécaniques

✓ Producteurs:



Japon



Autres biopolymères



✓ Copolyesters aliphatiques aromatiques



Biomax, Sorona

✓ Polyuréthanes



BASF



Corterra



✓ Cellulose

✓ Polyamides





- ✓ Sacs de collecte des déchets verts: Amidon complexé
- ✓ Sacs de sortie de caisse réutilisables et biodégradables: Amidon, Amidon complexé



- ✓ Emballages industriels: charges de calage en amidon expansé



✓ Emballage agro-alimentaires: barquettes fruits et légumes, pots de yaourt, bouteilles

Principalement des polyesters



✓ Agriculture: films agricoles et pots pour le repiquage

Principalement à base d'amidon





Les composites à base de ressources renouvelables



Les composites polymères/bois (WPC)



✓ Fort développement aux USA:
Remplacement du bois

Imputrescible

Apparence du bois



✓ Commence à se développer en EU:
Remplacement du plastique

Amélioration des propriétés
mécaniques

Diminution du coût

Réduction du poids



Les composites renforcés par des fibres naturelles



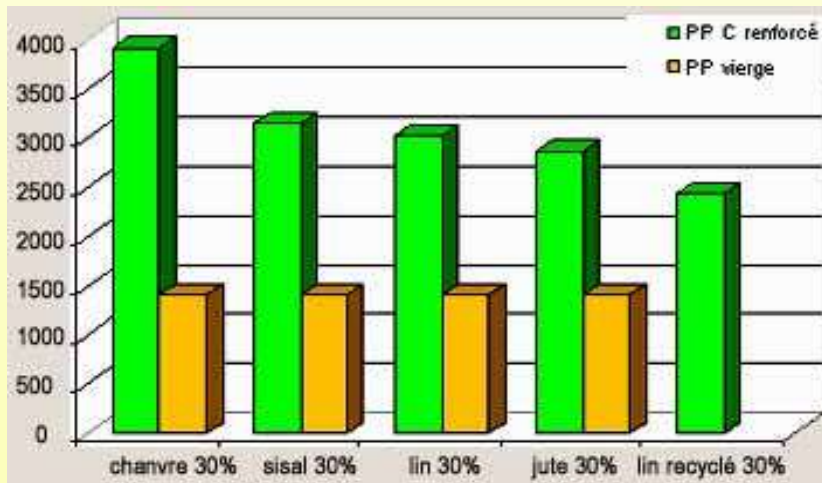
Abaca



Lin



Chanvre



www.aft-plasturgie.com

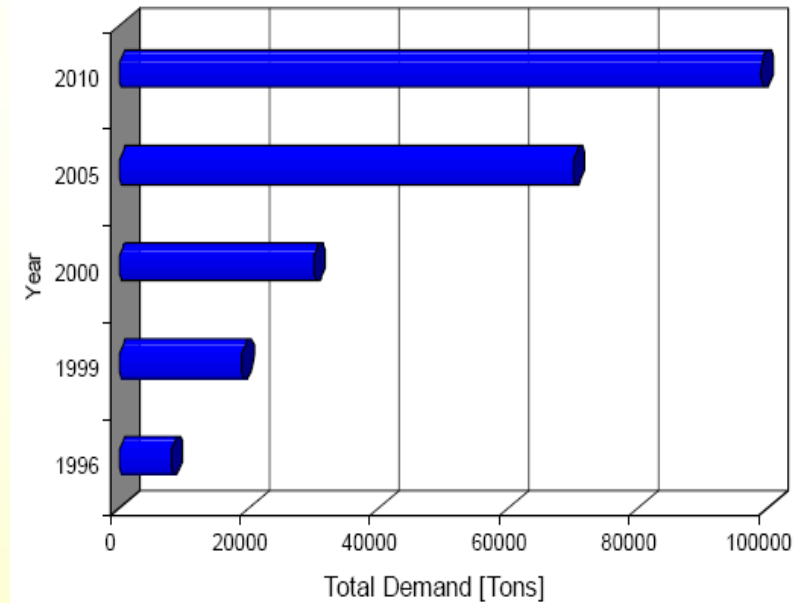
- Amélioration des propriétés mécaniques
- Allègement
- Influence de l'origine des fibres
- Variabilité naturelle



[Source : Toyota]



[Source : Daimler Chrysler]



[Source : IBAW]

BIOCOMPOSITES DANS L'INDUSTRIE AUTOMOBILE :

✓ A l'heure actuelle les biocomposites sont moins avantageux que les composites classiques

(Filière de recyclages existantes)

✓ Aspect réglementaire particulièrement important

INTERET : Maîtrise des émissions de CO₂ durant l'élaboration et le recyclage (LCA)



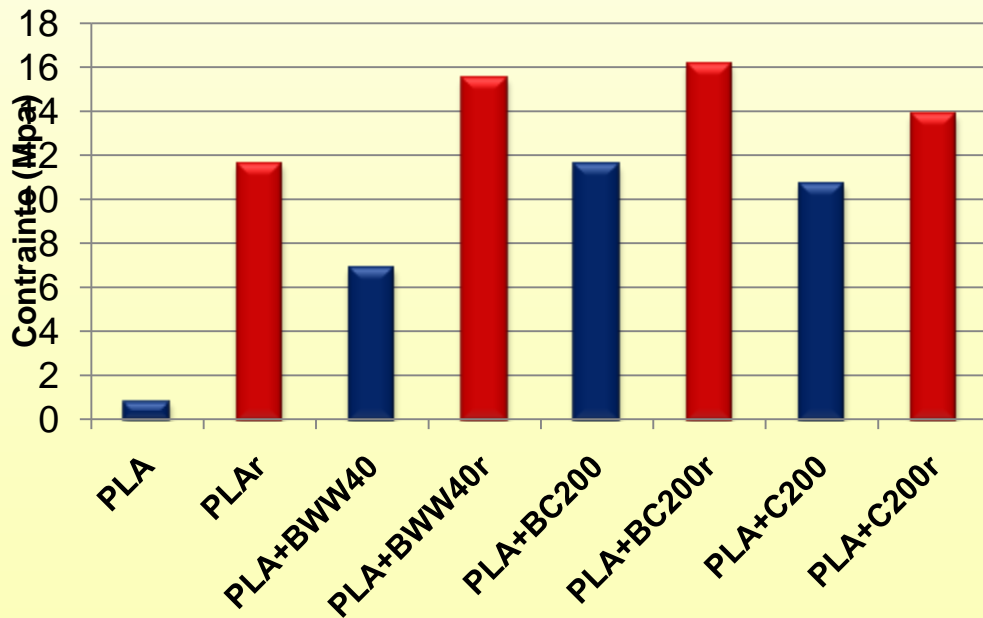
Exemple: Composite PLA/Cellulose



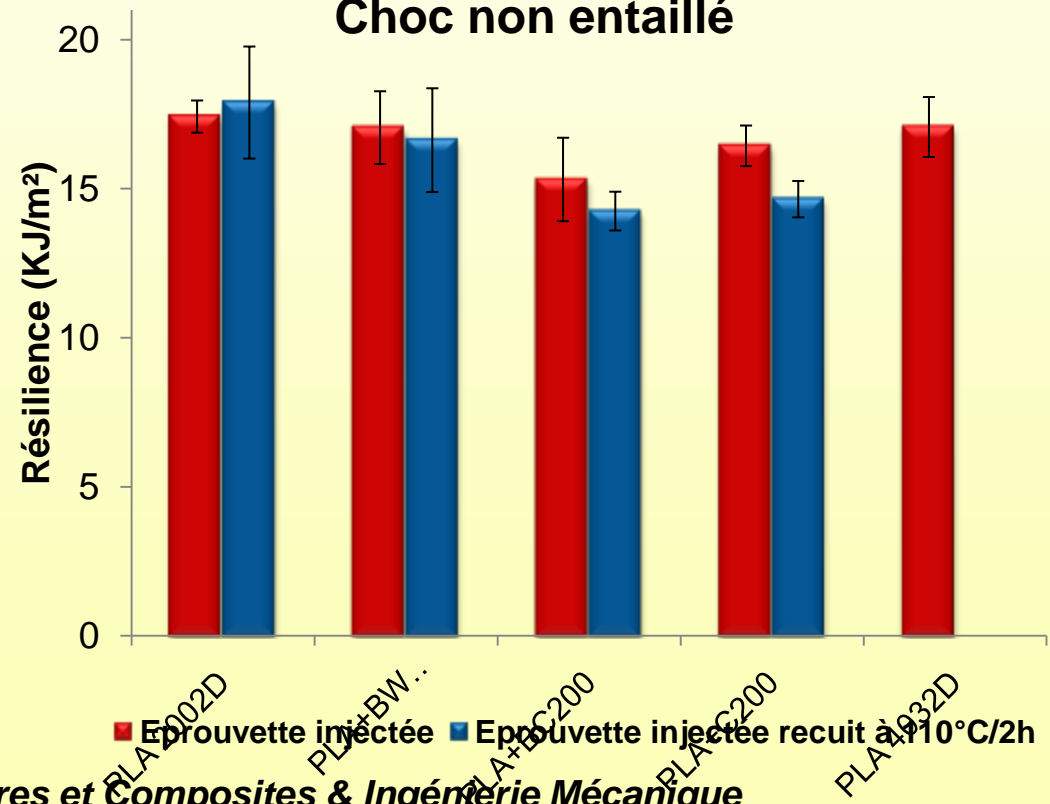
✓ Amélioration des propriétés mécaniques du PLA par incorporation de fibres de cellulose (10% en poids):

- Meilleure propriétés thermomécaniques (+25% à 25°C)
- Pas de fragilisation

Résistance mécanique à 80°C



Choc non entaillé





Avantages

Biodégradable

Abondant

Bonnes propriétés mécaniques

Faible coût de production

Faible densité

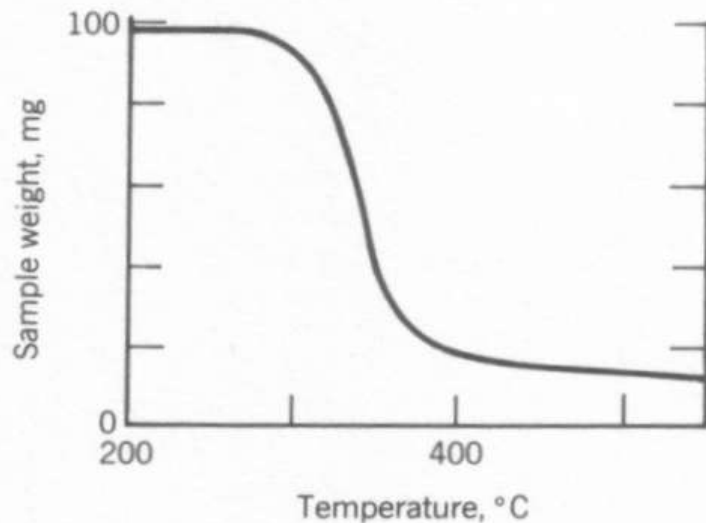
Peu abrasif

Inconvénients

Thermodégradabilité (max 240°C)

Hygroscopique

Dimensions et structure “imprévisibles”



✓ Principal problème:

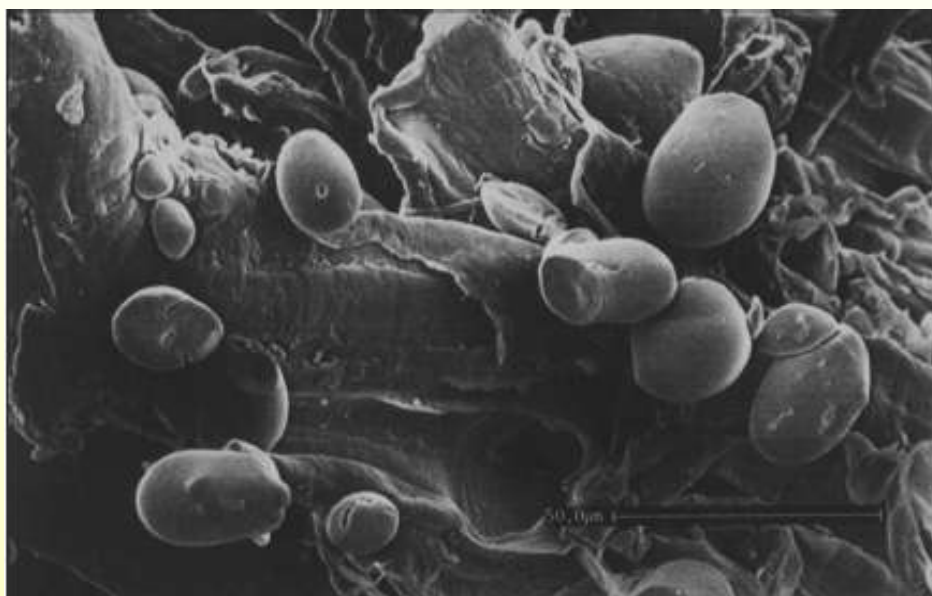
STABILITE THERMIQUE



Composites renforcés par des charges d'amidon



- Remplacement du noir de carbone:
Mater-Bi TM biofiller



*Composite
LLDPE/amidon 15%*



- Résistance au roulement (consommation carburant, émissions de CO₂)
- Réduction du bruit (pollution sonore)
- Réduction de l'énergie nécessaire à la production (Emissions de CO₂)



Composites renforcés par des whiskers de cellulose



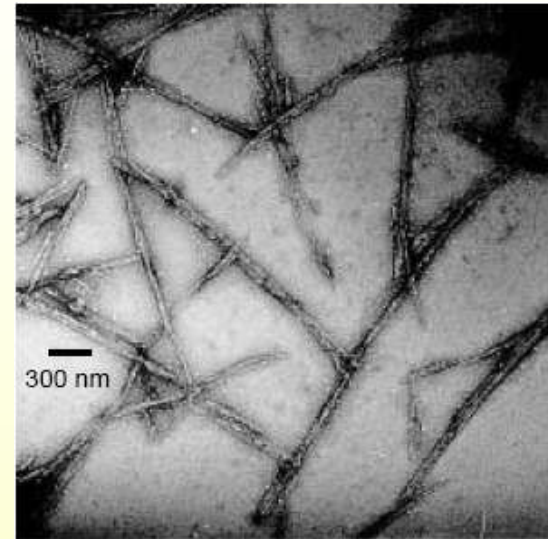
- Technique d'extraction

Hydrolyse

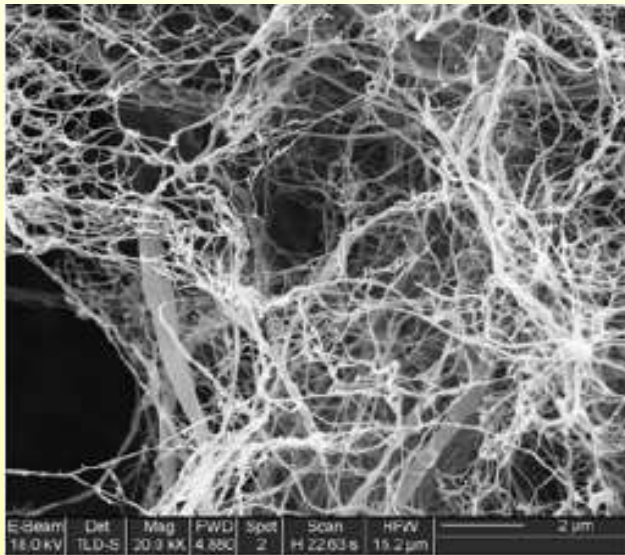
Acide

enzymatique

Steam explosion



Hydrolyse acide



Steam explosion

- Problème du temps nécessaire à l'extraction et du rendement



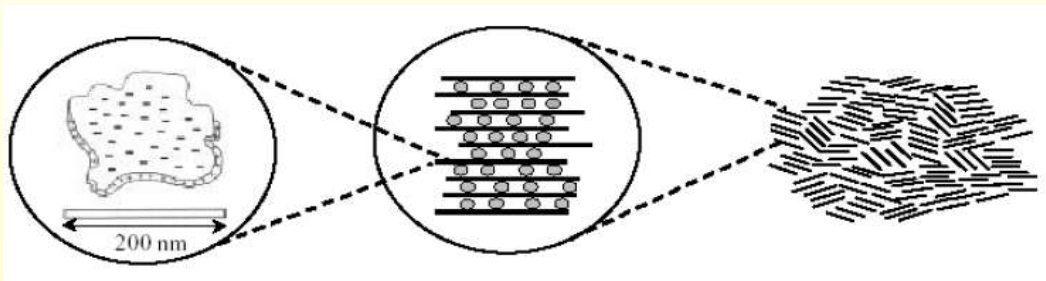
Les nanocomposites à base d'argile naturelle



L'argile naturelle: empilements de feuillets d'épaisseur nanométrique.
Ces feuillets peuvent être utilisés dans une matrice polymère comme nanocharge.

Feuillet

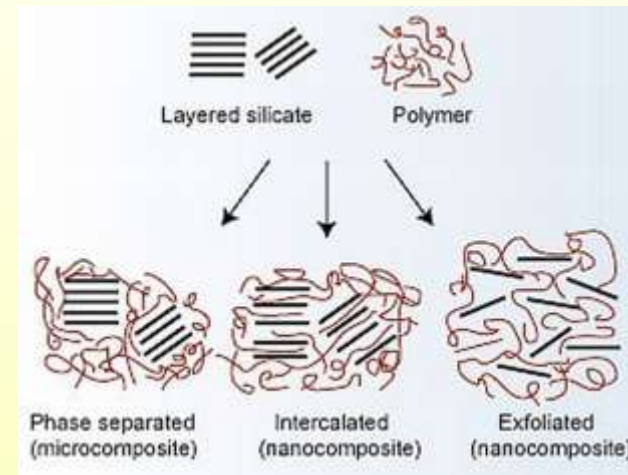
Agrégats



Empilement de feuillets

L'argile la plus utilisée est la **Montmorillonite**:
abondance naturelle, bonnes propriétés

Structure des nanocomposites Polymère/argile



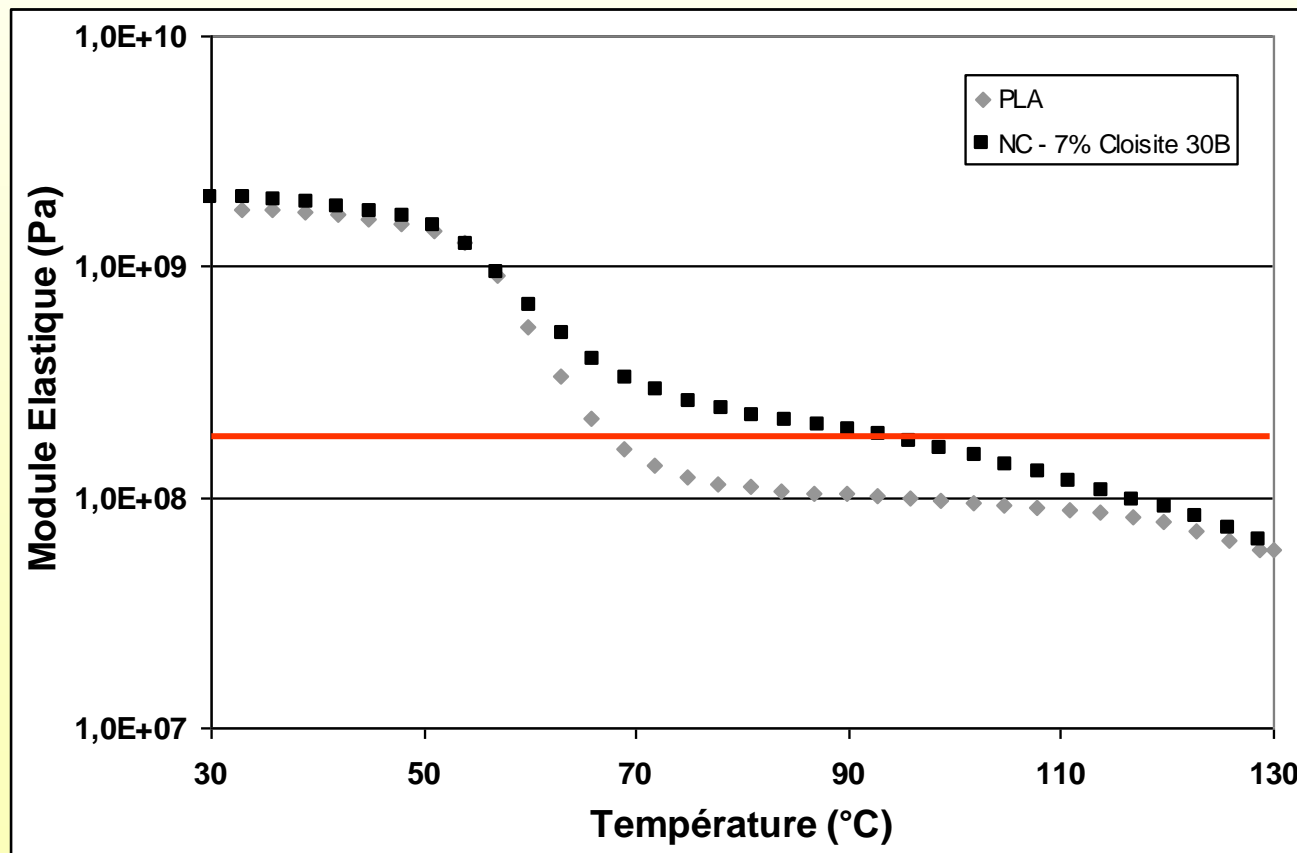
L'exfoliation est nécessaire pour obtenir un « vrai » nanocomposite



Exemple: Nanocomposite PLA/Argile



- ✓ Amélioration des propriétés d'usage du PLA par incorporation d'une nanocharge d'origine naturelle

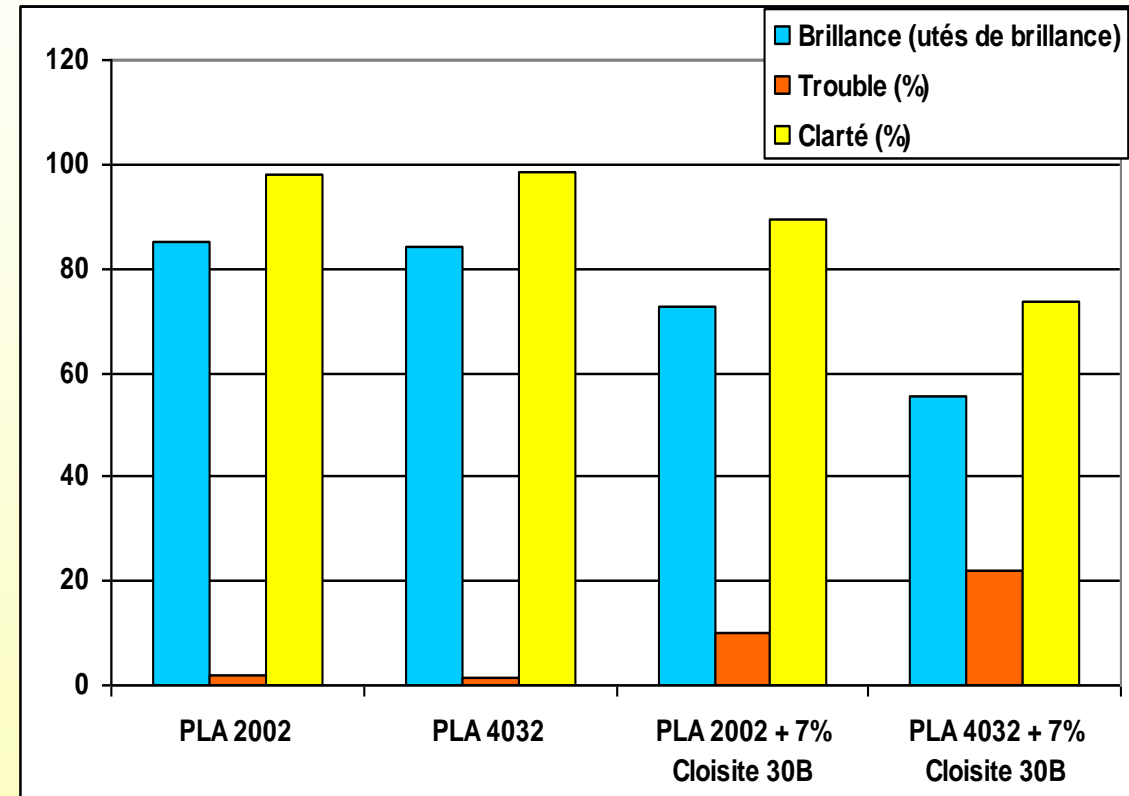
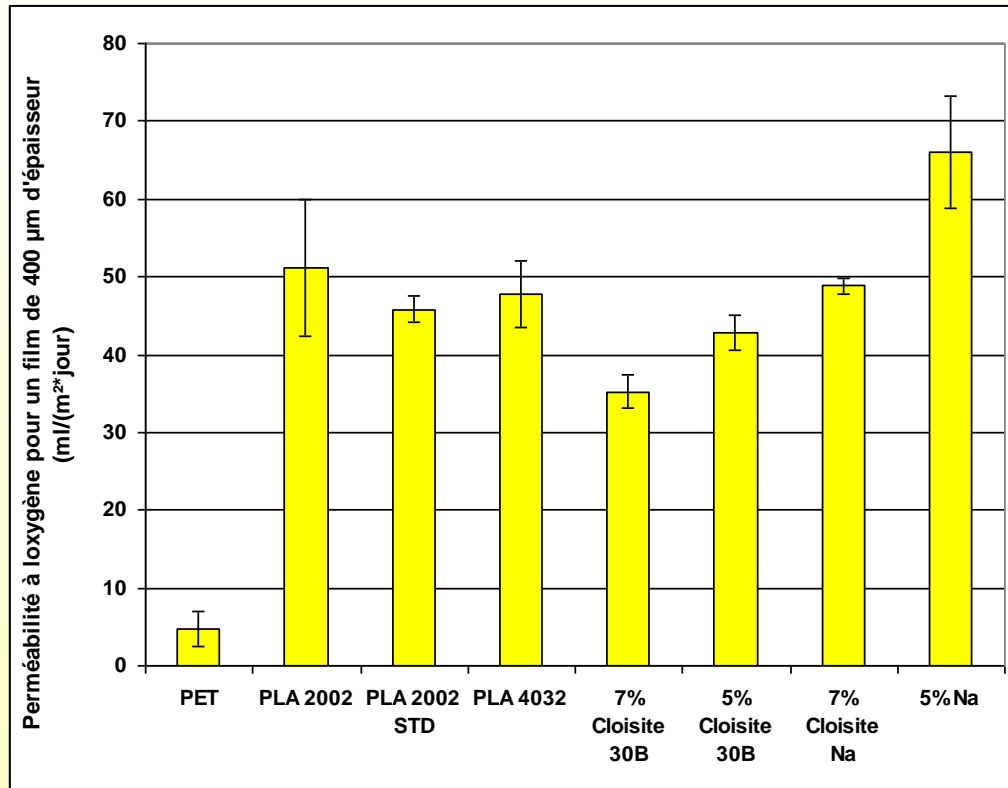


- ✓ Le PLA a de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 45°C

- ✓ Amélioration de la rigidité à température élevée



Exemple: Nanocomposite PLA/Argile



✓ Amélioration de la perméabilité à l'oxygène

✓ Les propriétés optiques sont peu affectées



Conclusion



- ✓ Les matériaux issus de ressources renouvelables sont en plein essor du fait de la prise en compte du développement durable

- ✓ Les applications actuelles sont pour l'instant cantonnées à des applications de niche. L'emballage est le secteur le plus développé

- ✓ Principal intérêt:
 - Ecoconception des matériaux: biodégradabilité, valorisation de la biomasse
 - Indépendance vis-à-vis du pétrole: stabilité des coûts

- ✓ Principal problème:
 - Propriétés moins bonnes que les polymères d'origine pétrochimique
 - Problème d'approvisionnement



Conclusion



- ✓ Les charges et nanocharges naturelles peuvent apporter un gain intéressant au niveau des propriétés des polymères
- ✓ Pour les bio polymères l'aspect biodégradabilité de la charge et le caractère renouvelable représente un atout majeur
- ✓ Il subsiste toutefois des verrous à lever pour permettre le développement des composites et nanocomposites:
 - ⇒ Contrôle de la dégradation et des conditions de mise en oeuvre
- ✓ Pour les composites renforcés par des fibres naturelles:
 - ⇒ Contrôle de la dégradation et des conditions de mise en oeuvre
- ✓ Pour les nanocomposites à base d'argile:
 - ⇒ Amélioration et contrôle de la qualité de la dispersion