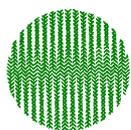


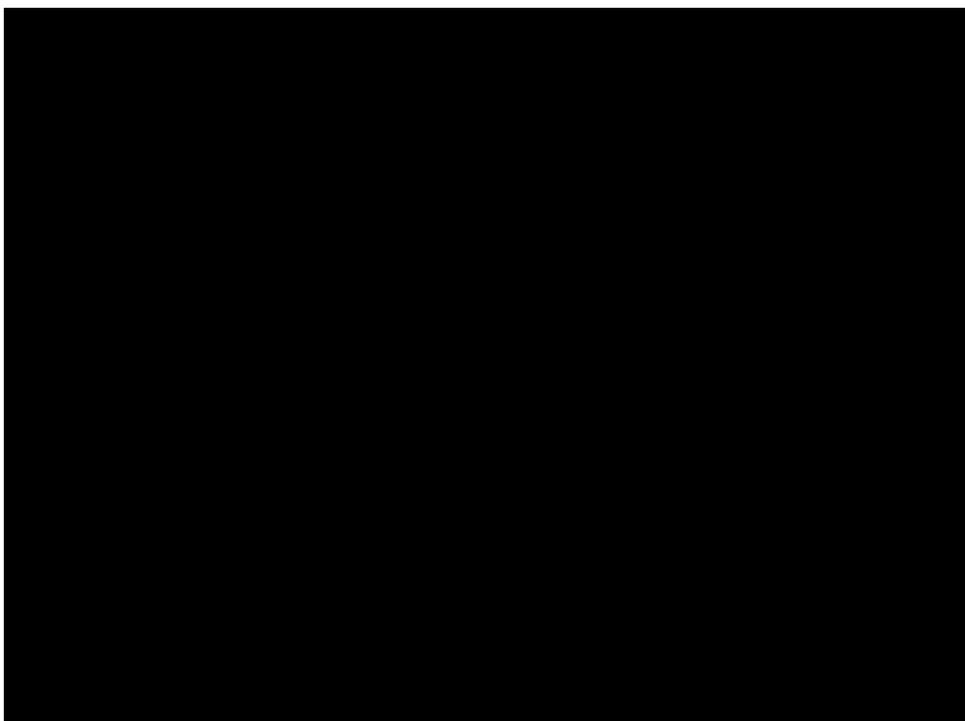
**Bernard KUREK**  
Institut National de la Recherche Agronomique (*INRA*)  
Unité Mixte de Recherche FARE  
(*Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage*)  
2, esplanade Roland Garros - BP 224  
51686 Reims cedex 2  
tel: 33 3 2677 3593; fax: 33 3 2677 3599; courriel: kurek@reims.inra.fr



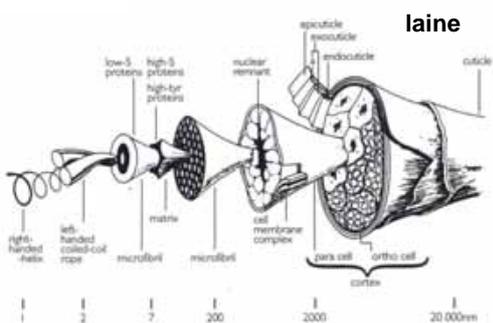
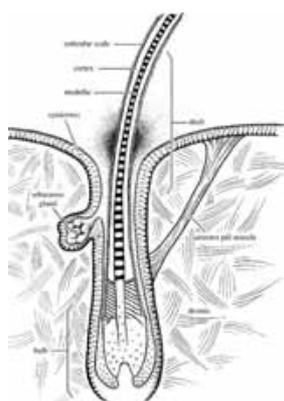
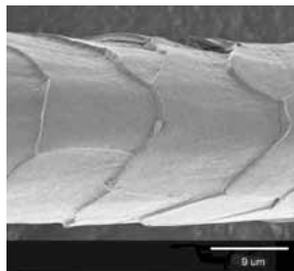
**INRA**

Reims

---



## Et les fibres animales??



**Protéines: kératine**

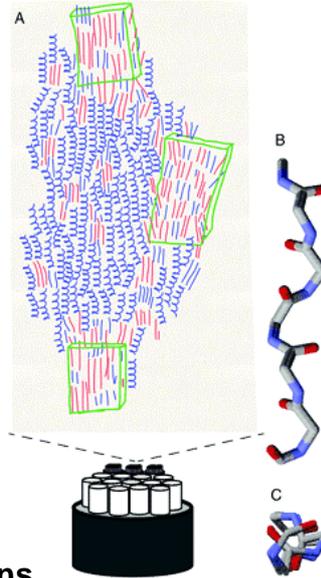
**Fibres animales – dermiques**

<http://www.tft.csiro.au/>

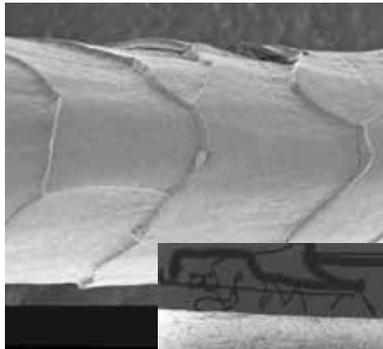


Bombyx du mûrier

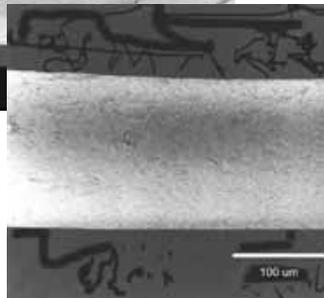
**Protéines:  
Séricine  
Fibroïne**



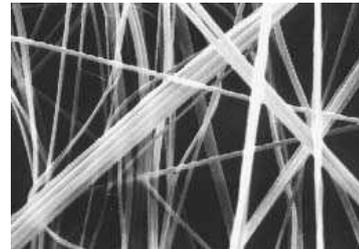
**Fibres animales – sécrétions**



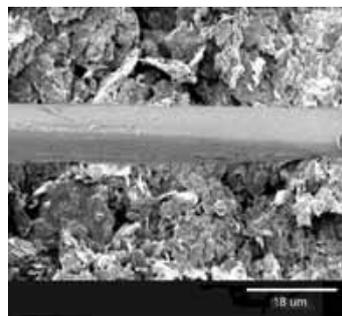
**mérinos**



**mammoth**



**soie**



<http://www.tft.csiro.au/>



## **SESSION 1**

# **COMPOSITES A FIBRES NATURELLES ET MATRICES THERMOPLASTIQUES**

**Président de Session**

**Hilaire BEWA**

***AGRICE***





## **« Thermoplastiques à base de fibres ou de farine végétales : de la recherche au développement et à la commercialisation »**

**Jacques BARBIER**  
**VALAGRO**

VALAGRO est, dans le domaine de la valorisation des agroressources, un Centre privé de Recherche et de Développement visant, par la mise au point de procédés industriels innovants, à substituer le carbone fossile par du carbone renouvelable issu du végétal.

Les axes de recherche principaux et donc les domaines de compétence sont :

- la multi valorisation des huiles végétales dans les domaines des biosolvants, des biolubrifiants, des biocarburants,...
- le développement d'agomatériaux (thermoplastiques ou thermodurcissables) soit renforcés de fibres lignocellulosiques, soit biodégradables issus d'alliages entre des farines céréalières et des liants polymériques.

Avec un effectif de 40 personnes, un outil de recherche représentant un investissement de 4M€, une halle et des laboratoires totalisant 1400 m<sup>2</sup>, VALAGRO met ses compétences à la disposition des industriels dans le cadre de contrats de recherche.

Actuellement VALAGRO est propriétaire ou co-propriétaire d'un portefeuille constitué de 48 titres de propriété industrielle.

### **Thermoplastiques à base de fibres ou de farines végétales : De la recherche au développement et à la commercialisation**

Les agro-matériaux, véritables alliages entre un liant polymérique et une charge végétale (fibre lignocellulosique, farine céréalière,...), présentent de nombreux avantages et en particulier, sur le plan environnemental, celui de remplacer du carbone fossile par du carbone renouvelable, ce qui est aujourd'hui un argument de vente.

Cette charge végétale apporte aux thermoplastiques de base des propriétés spécifiques telles que renfort mécanique ou biodégradabilité. Ainsi ces agro-matériaux sont de véritables composites dont l'élaboration a nécessité des recherches de base afin d'optimiser les techniques de fabrication par extrusion réactive puis granulation. Les différentes étapes de cette production, à l'échelle industrielle, sont les suivantes :

- un préséchage de la charge végétale,
- une fonctionnalisation des fibres ou de la farine afin d'accroître leurs énergies d'adhésion au liant polymérique (généralement opérée au cours de l'étape d'extrusion),
- une extrusion menée à température contrôlée respectueuse de la stabilité thermique du végétal utilisé,
- un refroidissement de la matière avant granulation évitant l'utilisation de l'eau.

Dans de telles conditions de préparation, sont obtenus des matériaux thermoplastiques aux propriétés améliorées transformables par toutes les techniques de la plasturgie.



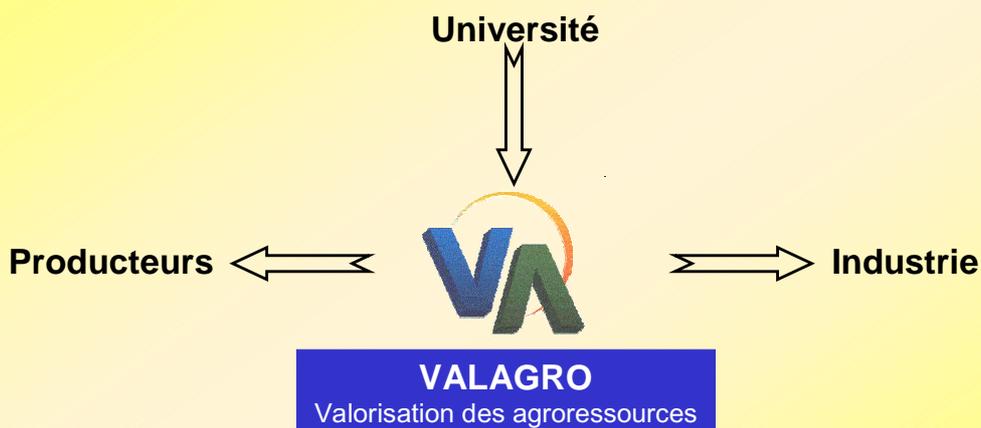


## Thermoplastiques à base de fibres ou de farines végétales

Jacques BARBIER  
Professeur des Universités  
Directeur Général de VALAGRO  
Président du Pôle Eco-Industrie

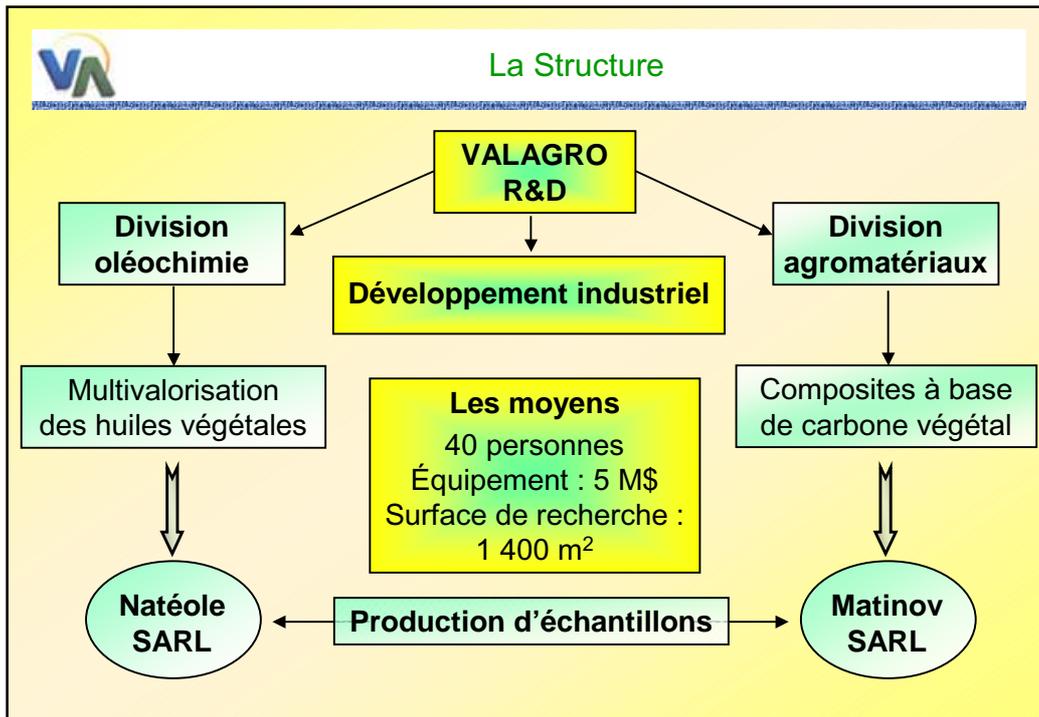


### Présentation de VALAGRO



➡ Initier et favoriser toute action de recherche pour la valorisation non alimentaire des agroressources.

➡ Fédérer tous les partenaires intéressés par le développement d'une agro-industrie en Poitou-Charentes.





## Les Agromatériaux : définition

### Agromatériaux

Alliage d'un liant polymérique avec une charge végétale

### Les différentes familles d'agromatériaux

#### § Matériaux renforcés de fibres végétales

La fibre végétale vient en renfort du thermoplastique et augmente ses propriétés mécaniques (en substitution de la fibre de verre).

#### § Matériaux chargés de farine céréalière

- La dégradation naturelle du végétal conduit à la biodégradabilité des matériaux,
- Avec un liant polymérique, lui-même biodégradable, le composite est totalement biodégradable.



## Les Agromatériaux : Généralités

### Avantages

§ Le végétal est une source de carbone renouvelable qui vient en substitution de carbone fossile (effet de serre).



#### **Respect de l'environnement**

§ La fibre végétale est plus respectueuse que la fibre de verre de la santé des opérateurs et de la durée de vie de l'outillage.



#### **Sécurité du personnel et de l'outillage**

§ La fibre végétale présente une densité faible par rapport aux charges minérales.



#### **Densité faible du matériau : abaissement du coût matière**

§ La charge végétale est incinérable avec récupération d'énergie en valorisation finale.



#### **Elimination par incinération du composite en fin de vie**

§ Les matériaux renforcés fibre végétale vieillissent mieux en conditions sévères (chocs thermiques).



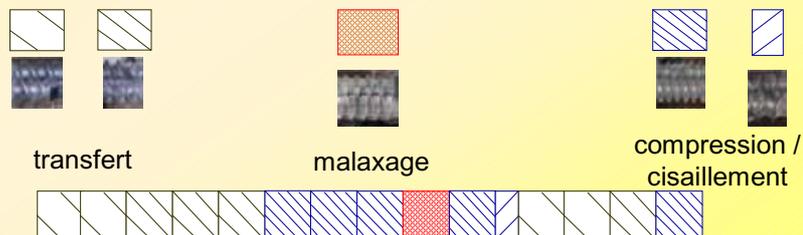
## La faible stabilité thermique des végétaux

### Le problème :

L'alliage polymère-charge végétale est obtenu par fusion du polymère mais le végétal est instable entre 150° et 200°C

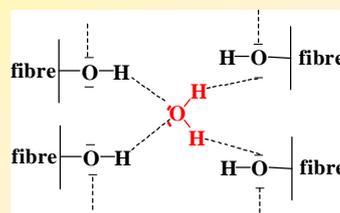
### Le remède :

La définition du profil des vis de l'extrudeuse :



## Les fibres végétales sont hydrophiles

L'eau se fixe sur les groupements hydroxyles des fibres végétales



**Une seule molécule d'eau peut se lier à quatre groupements hydroxyles.**

- ➡ Mauvaise dispersion des fibres dans les matériaux composites.
- ➡ Pour la préparation du matériau il faut une teneur en humidité résiduelle (THR) de l'ordre de 1%.



## LA PREPARATION DES AGROMATERIAUX : LES PROBLEMES

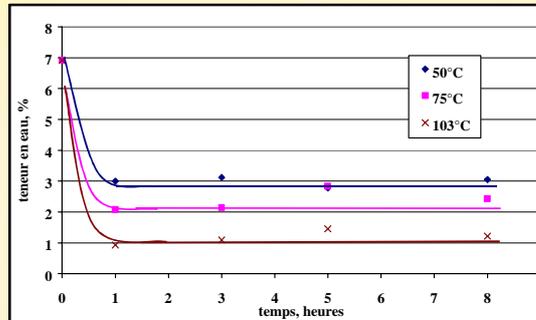
Le remède :

Humidité, %	Teneur en eau, % (farine d'épicéa)
50	7
90	18

Teneur en eau d'une farine d'épicéa en fonction de l'humidité ambiante



Les fibres végétales doivent être préséchées avant l'étape d'extrusion.



Evolution de la teneur en eau d'une farine d'épicéa en fonction de la température de séchage



Les fibres végétales doivent être préséchées à 100°C avant l'étape d'extrusion.



## Agromatériaux: PP renforcé fibres d'épicéa



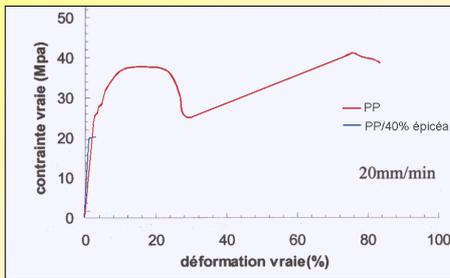
La préparation :



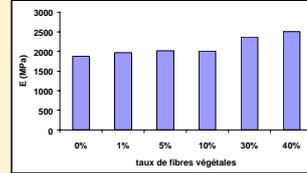


## Agromatériaux: PP renforcé fibres d'épicéa

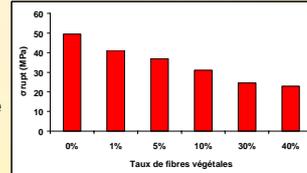
### Le problème des fibres natives :



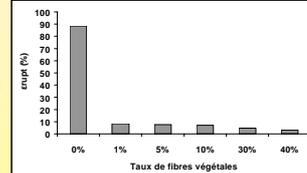
Evolution du module de Young



Evolution de la contrainte à rupture



Evolution de la déformation à rupture



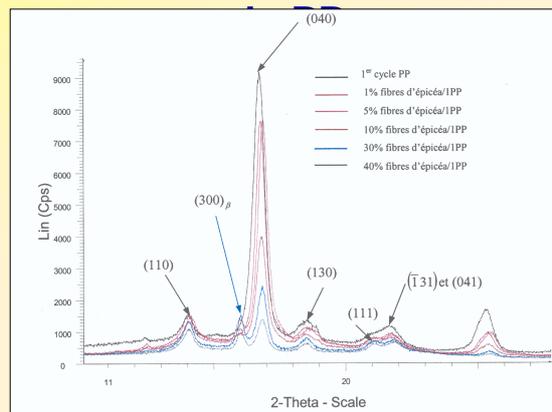
Module de Young augmente avec la charge végétale : ( $E_{\text{épicéa}} = 10\text{GPa}$ ,  $E_{\text{PP}} = 1,9\text{GPa}$ ).

Contrainte à rupture diminue avec la charge végétale.



## Agromatériaux: PP renforcé fibres d'épicéa

### Influence de la charge végétale sur la cristallinité



Apparition d'un nouveau pic (16°) correspondant à la phase hexagonale  $\beta$ .

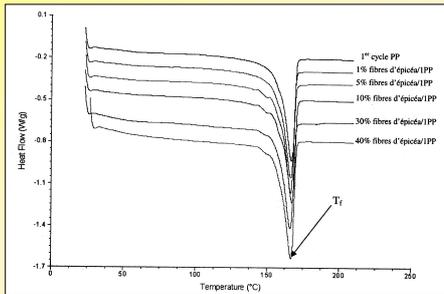
La phase  $\beta$  devrait augmenter la  $\sigma_{\text{max}}$  à rupture (non vérifié).



## Agromatériaux: PP renforcé fibres d'épicéa

### Influence de la charge végétale sur le taux de cristallinité

**Principe :** Rapport entre enthalpie de fusion du PP dans le composite et celle du PP 100% cristallin.



Thermogrammes obtenus par DSC pour les différents composites

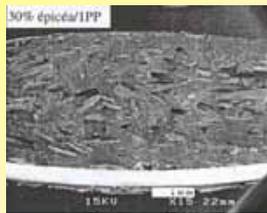
Taux massique de fibres	0%	10%	30%	40%
Taux de cristallinité	61,4%	66,4%	66,2%	69%

- Les fibres jouent un rôle d'agent de nucléation favorisant la cristallisation du PP.
- Evolution qui devrait promouvoir les propriétés mécaniques (non vérifié).



## Agromatériaux: PP renforcé fibres d'épicéa

### Analyse par fractographie des composites



- On observe arrachement des fibres.
- Mauvaise compatibilité entre fibres lignocellulosiques polaires et matrice polymérique apolaire.



- Remède :**
- Augmenter l'énergie de l'interface par fonctionnalisation de la fibre.



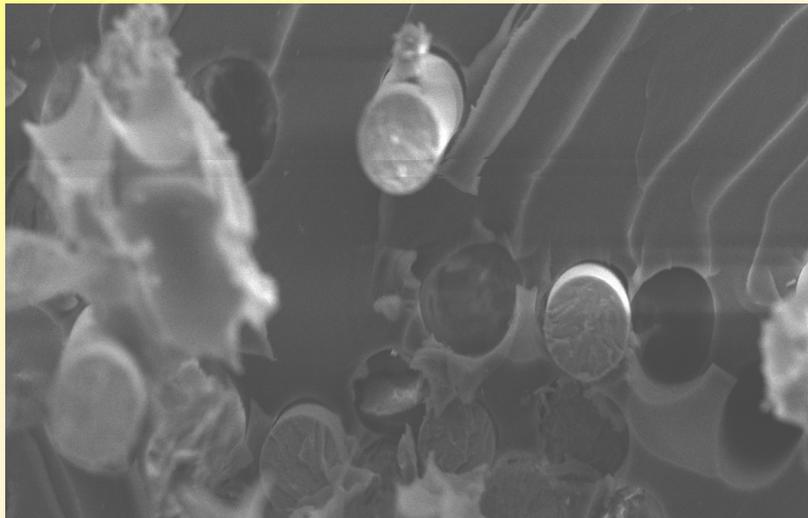
## Incompatibilité fibres - polymères

### Le problème :

La différence de polarité conduit à une mauvaise adhésion entre la fibre et le polymère



Le composite présente de mauvaises propriétés mécaniques

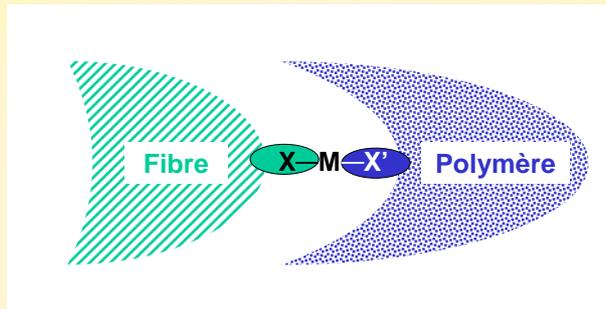




## Incompatibilité fibres - polymères

### Le remède :

La fonctionnalisation des fibres (ensimage)

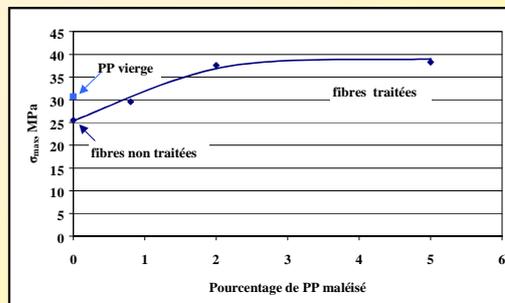
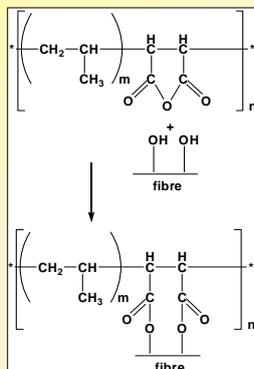


### Le problème :

PP + 30% fibres natives  $\rightarrow$  diminution des contraintes

### Le remède :

Estérification des fibres par copolymère PP anhydride maléique

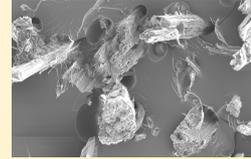
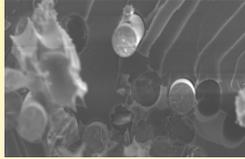


Effet de l'ensimage de fibres sur  $\sigma_{\max}$  des composites PP-fibre de bois (40%)

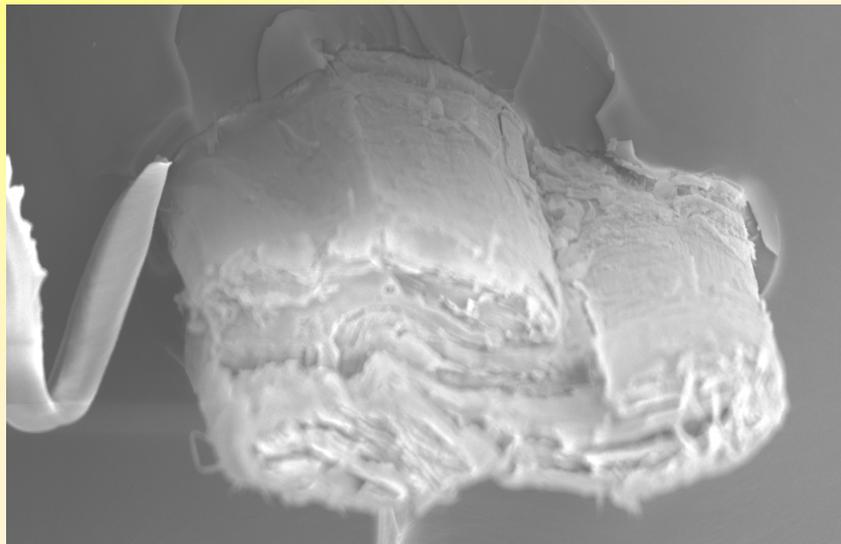
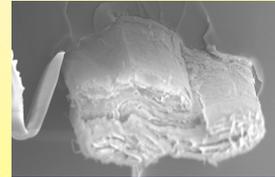
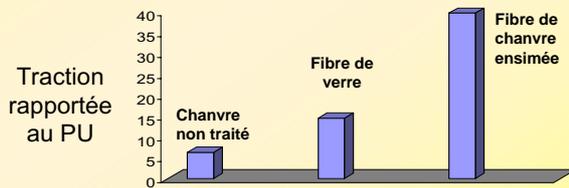
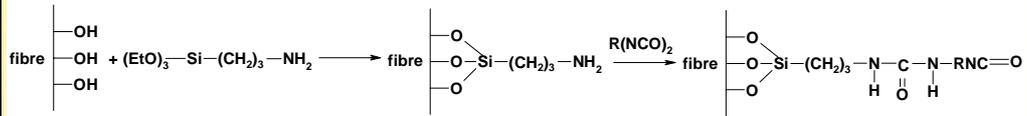


## Agromatériaux: PU renforcé fibres de chanvre

Le problème :



Le remède :



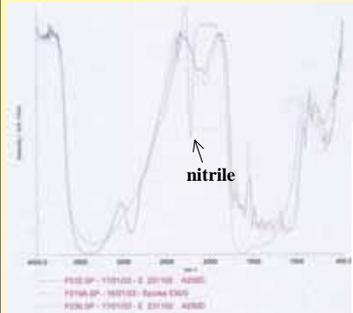


## Agromatériaux: Polyamide renforcé fibres épicea

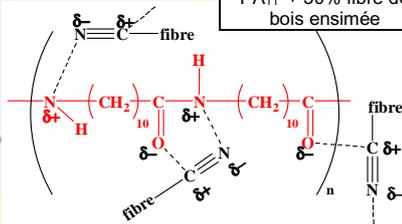
**Le problème :** Les polyamides sont d'un prix élevé (ex PA11 = 12 €/kg).

**Le remède :** Diminuer le prix par addition d'une charge végétale.

**La solution :** Fibre-OH + NH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> → Fibre-C≡N + 3 H<sub>2</sub>O



composite	$\sigma_{\text{Max}}$ , MPa	E, MPa
PA <sub>11</sub> vierge	46.8	1 028
PA <sub>11</sub> + 30% fibre de bois native	19.5	1 807
PA <sub>11</sub> + 50% fibre de bois ensimée	60.1	3 302



## Agromatériaux : PE Chargé Farines Céréalières

### Influence de la fonctionnalisation des farines sur les propriétés mécaniques en traction

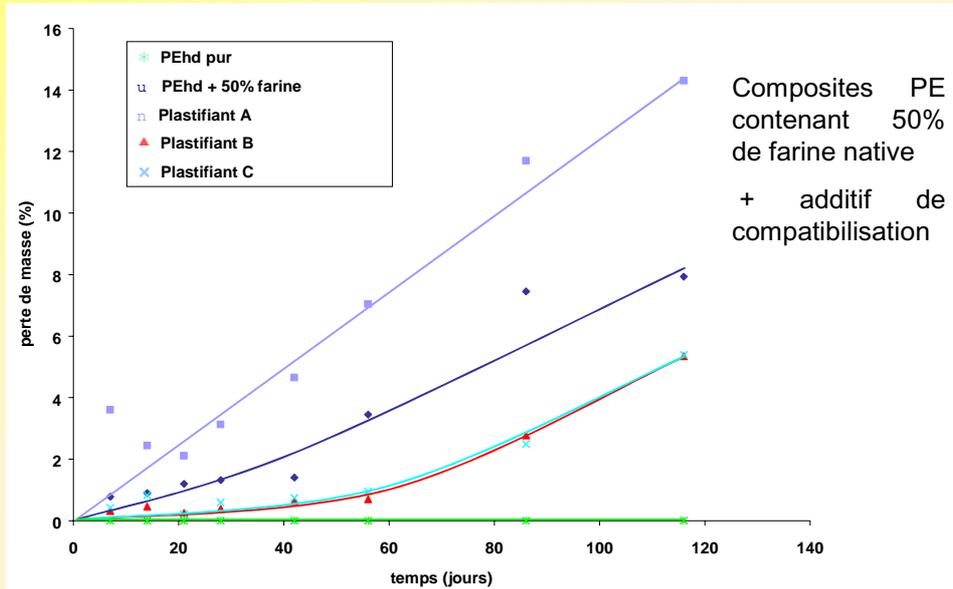
	$\sigma_{\text{max}}$ , MPa	E, MPa
PEhd de base	20	820
PEhd + 50% de farine native	9,3	1406
PEhd + 50% de farine fonctionnalisée	17	1035



Comme dans le cas des polymères-fibre, la fonctionnalisation de la farine permet de promouvoir les propriétés mécaniques.



## Agrocomposites : PE chargé farines céréalières



## Le développement des Agromatériaux

**Les matériaux  
biodégradables**



## Matériaux biodégradables de première génération

### A base d'amidon gélifié et d'un polyester biodégradable

- Amidon pur (maïs, pomme de terre) pré-gélifié
- Farine de maïs micronisée pré-gélifiée

 Gel d'amidon peu dégradé en milieu naturel

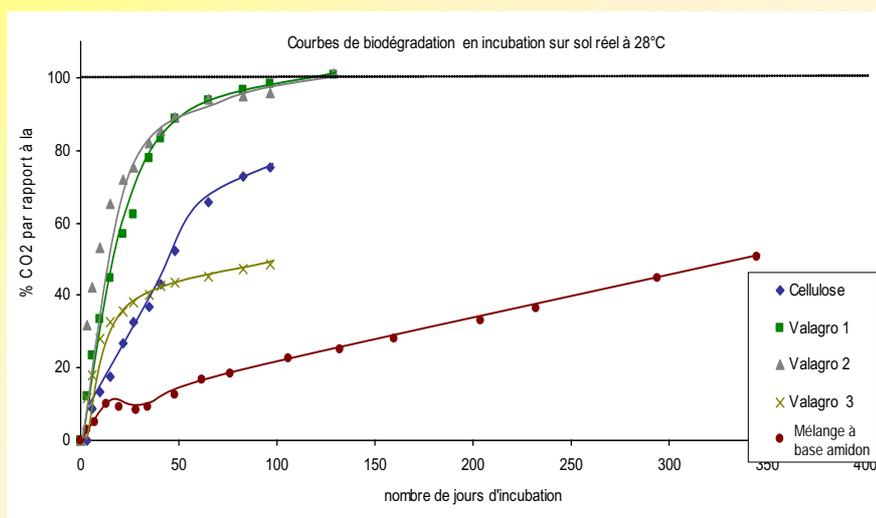
### A base de farine native et d'un polyester biodégradable

- Greffage de la farine sur le polyester
- Incorporation de protéines pour inhiber la gélification de l'amidon

 Bonne dégradation en milieu naturel



## Biodégradation par respirométrie





## Recherches en cours: matériaux biodégradables de seconde génération

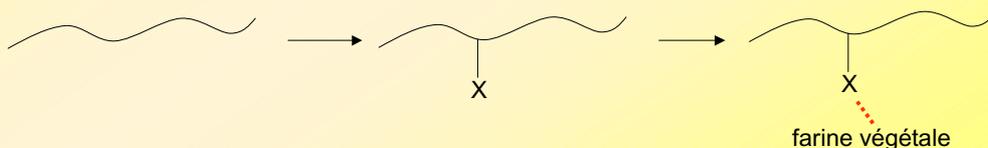
- Développement de matériaux thermoplastiques totalement issus du carbone renouvelable
- 2 axes :
  - Mise au point d'un procédé continu permettant d'obtenir un acide polylactique chargé en farines végétales présentant des propriétés adaptées à l'injection, le calandrage, le soufflage et le gonflage,
  - Augmentation de la dégradabilité des polyesters par catalyse enzymatique.



## Préparation de compatibilisants

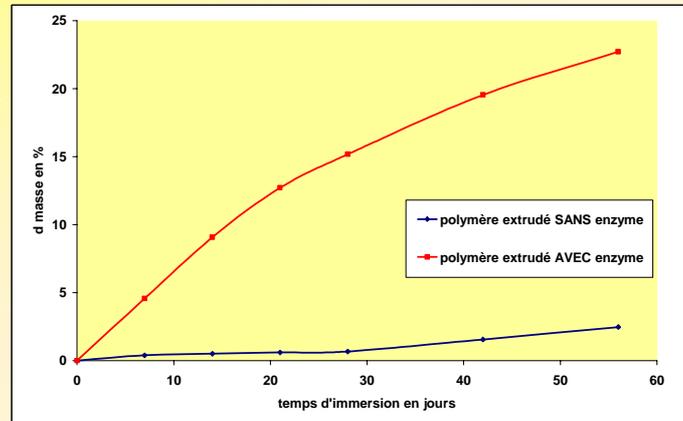
Favoriser l'incorporation de charges végétales dans des polymères tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques

- Procédé en extrusion-réactive





## Biodégradation enzymatique des polymères



 Enzyme non dénaturée par la température d'extrusion



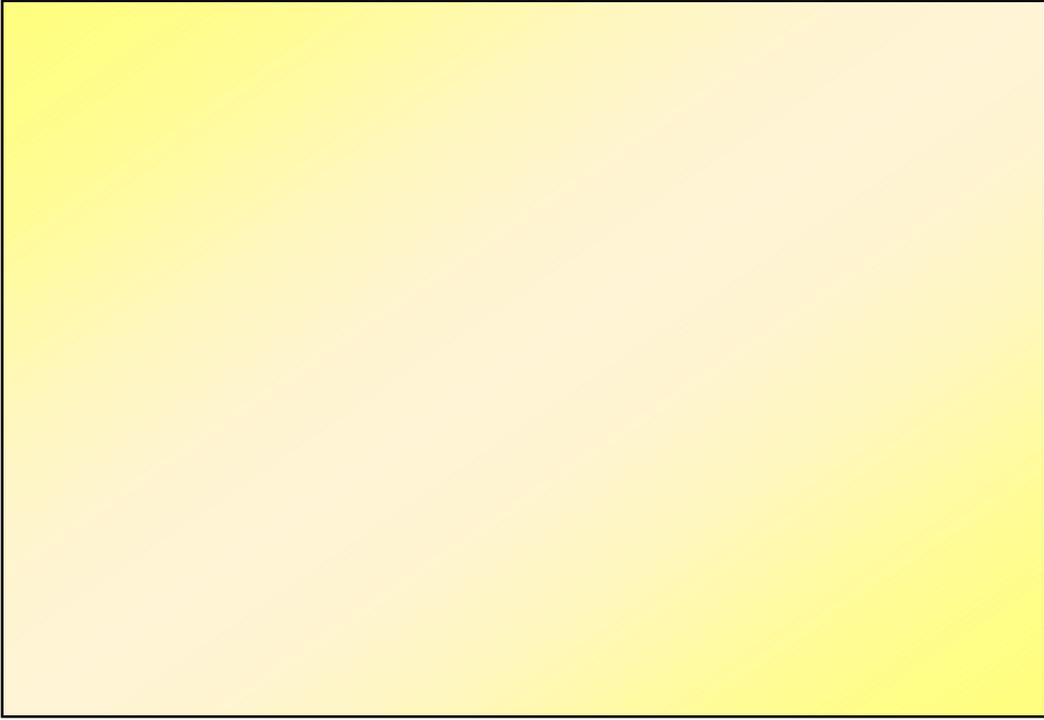
## Unité de production industrielle d'agromatériaux - FuturaMat







**Mme Sandra Martin**  
**Futuramat**  
**7 allée des Fauvettes**  
**86580 Vouneuil sous Biard**  
**Tél. : 05 49 89 04 50**





## « Formulation et compoundage de composites à fibres naturelles »

**Beate TREFFLER**  
**CLARIANT**

Clariant, un des leaders mondiaux dans le domaine des produits chimiques spéciaux. Avec des sites industriels et des bureaux de vente implantés au plus près de ses clients, Clariant en France propose toute la gamme des produits de Clariant et apporte son expertise locale à tous les stades des procédés.

Les Laboratoires de Recherche et d'Application situés à Lamotte, à Huningue et à Mantes, élaborent des programmes de recherche en partenariat avec nos clients, réalisent des études d'industrialisation des nouveaux produits dans des délais optimum et apportent une assistance technique complète dont le but est de satisfaire les besoins des marchés en permanente évolution technologique.

**Sylvie LAURENTY**  
**COPERION**

Le groupe Coperion est le leader mondial du marché et de la technologie pour les systèmes de compoundage, les installations de produits en vrac et les composants. Grâce au regroupement de Coperion Keya, Coperion Waeschle et Coperion Werner & Pfeleiderer, il en résulte une compétence unique pour des applications spécifiques dans des installations complètes et partielles, dans des machines, des composants et des services pour l'industrie des matières plastiques, de la chimie et de l'alimentation.

Coperion est conçu comme un partenaire de service complet qui accompagne ses clients avec de larges prestations de service aussi dans le service global et le commerce global. Sûreté, partenariat et confiance sont les valeurs de base de l'entreprise en combinaison avec la prétention à la domination des points de vue de la technologie et de l'efficacité. Le vaste savoir-faire en ingénierie des procédés et la plus grande expérience dans le domaine de la construction de machines et d'installations signifient pour les clients de Coperion : solutions isolées et complètes ainsi qu'un soutien fiable en fonction des exigences individuelles. Coperion est conçu comme partenaire de consortiums actifs au niveau mondial, de moyennes et petites entreprises. Avec une présence dans le monde entier.

Coperion peut tester, avec ses propres techniques, les applications réelles avant la décision d'achat et ainsi faire le bon choix des machines et installations en collaboration avec les clients.



# *Natural Fiber Composites*

## *New Developments in*

### *Formulation – Clariant (1<sup>ère</sup> partie)*

### *Compounding – Coperion (2<sup>ème</sup> partie)*



« *Materiaux Charges Fibres Naturelles et Materiaux issus de Ressources Renouvelables Appliqués en Plasturgie* »  
Journée Technique

Au Pôle Européen de Plasturgie  
Mecredi 13 Settembre 2006



## Overview

**Part 1**

- n **New Developments in Formulation – Clariant**  
*Coupling Agents and Lubricants for Natural Fiber Composites based on Polyolefins and PVC*

**Part 2**

- n **New Developments in Compounding – Coperion**

General  
PP  
PE  
PVC  
Summary  
Appendix

New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffler  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006      Slide 2



Exactly your chemistry.

- General**
- PP
- PE
- PVC
- Summary
- Appendix

New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffler  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006      Side 3

## Additives for the Plastics Industry

### Suitable Products for WPC's

<p>Polymers Fillers / reinforcing fibres</p> <p><b>Pigments</b> Heat stabilisers</p> <p><b>Biocides</b> Light stabilisers / UV-absorber Antioxidants Antistatics</p> <p><b>Flame retardants</b> <b>Lubricants</b></p> <p>Plasticisers Nucleating agents <b>Coupling agents</b> Blowing agents Compatibilisers</p> <p>....</p>	<p><b>DrizPearls®</b>, <b>PV Fast®</b></p> <p><b>Sanitized®</b> Hostavin®*, Sanduvor®* Hostanox®* Hostata®* <b>Exolit®</b> <b>Licocene®</b>, <b>Licolub®</b>, <b>Licomont®</b></p> <p><b>Licocene®</b>, <b>Licomont®</b> Hydrocerol® (Division MB)</p>
---	--



Exactly your chemistry.

- General**
- PP
- PE
- PVC
- Summary
- Appendix

New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffler  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006      Side 4

## Natural Fiber Composites

### *Why Use Coupling Agents or Lubricants?*

*↳ improve mechanical and  
surface properties, reduce water  
swelling, increase output*

## Coupling Reaction between Licomont AR 504 or TP Licocene PE MA 4351 and Natural Fibers

General

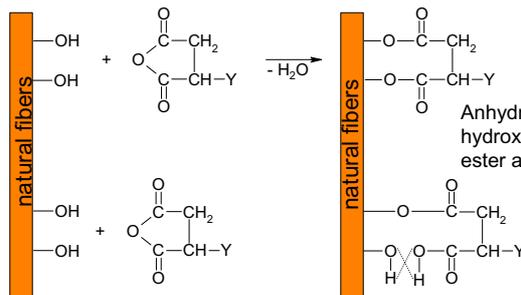
PP

PE

PVC

Summary

Appendix



Y = PP, PE chain respectively

## Mechanical Properties of PP / Flax with Different Coupling Agents

General

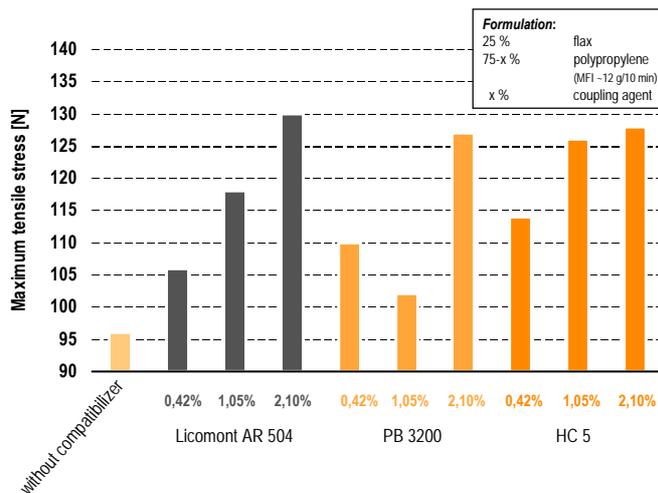
PP

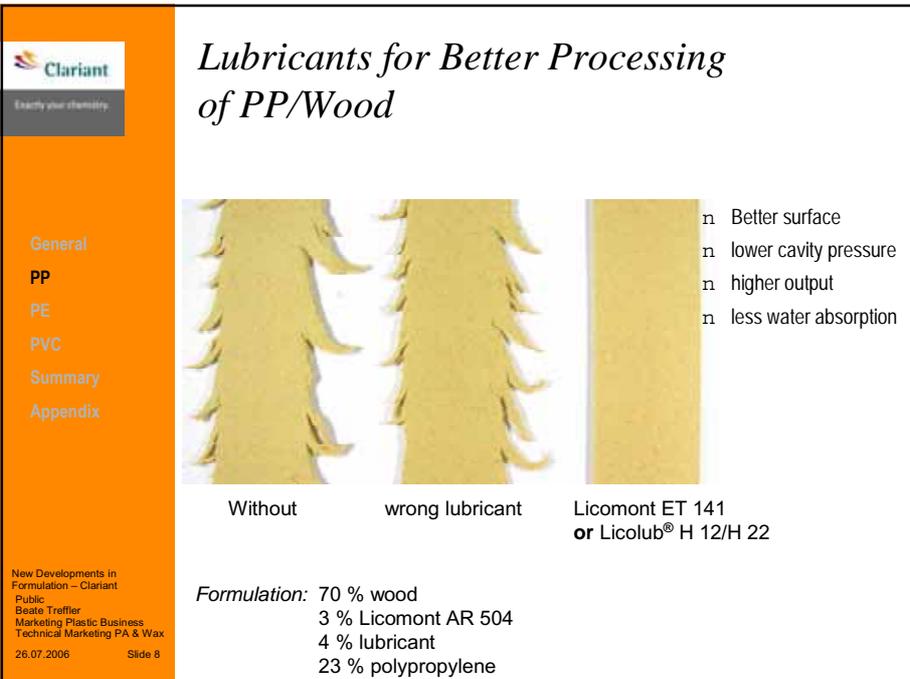
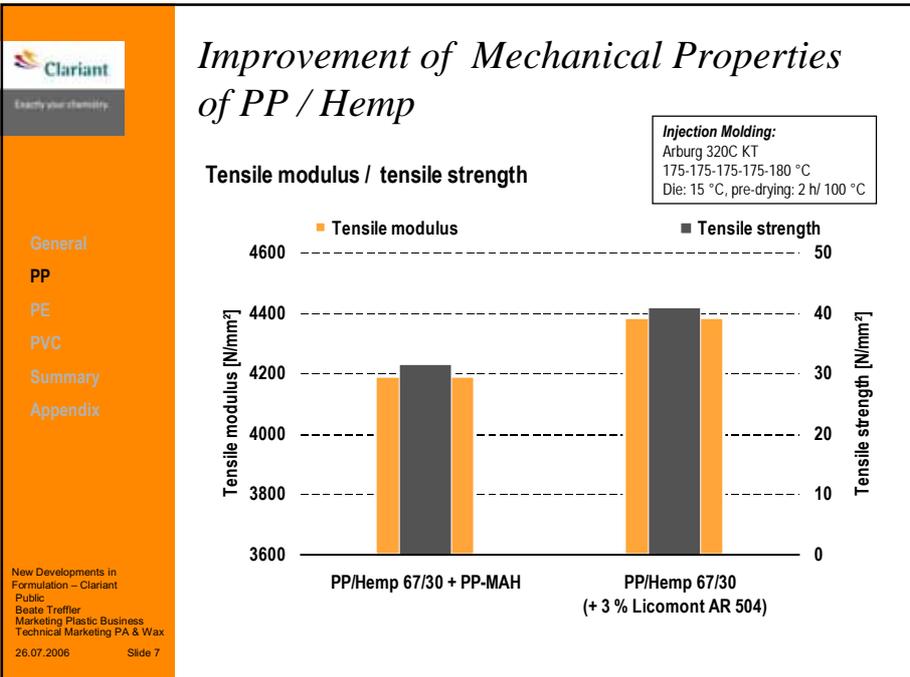
PE

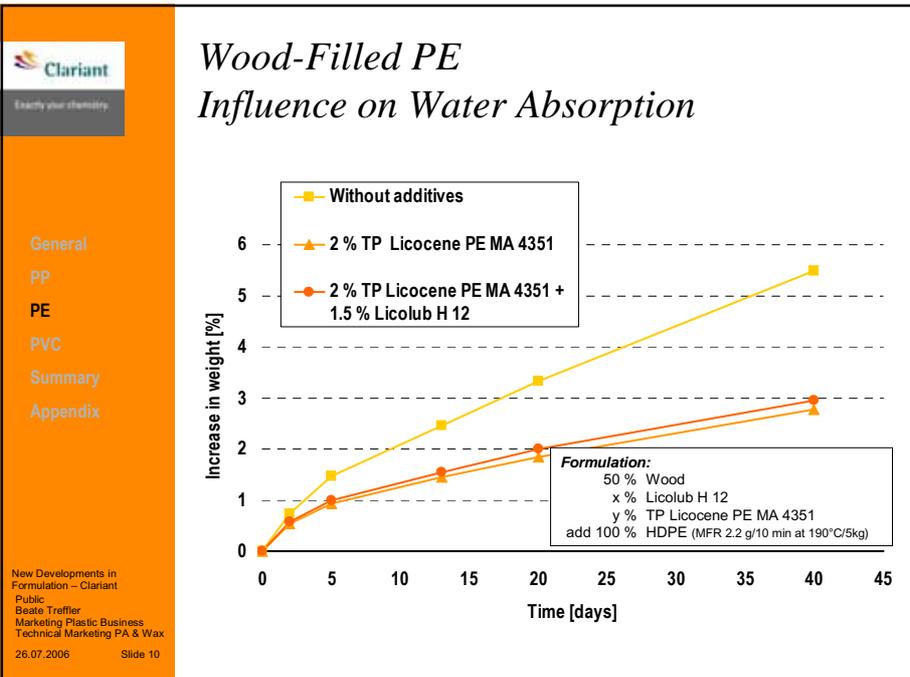
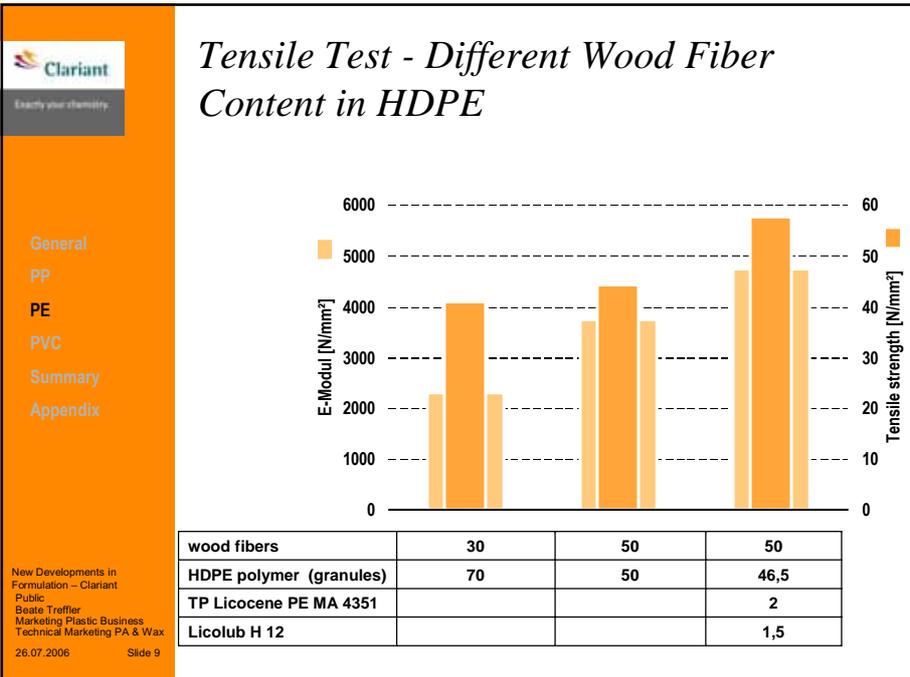
PVC

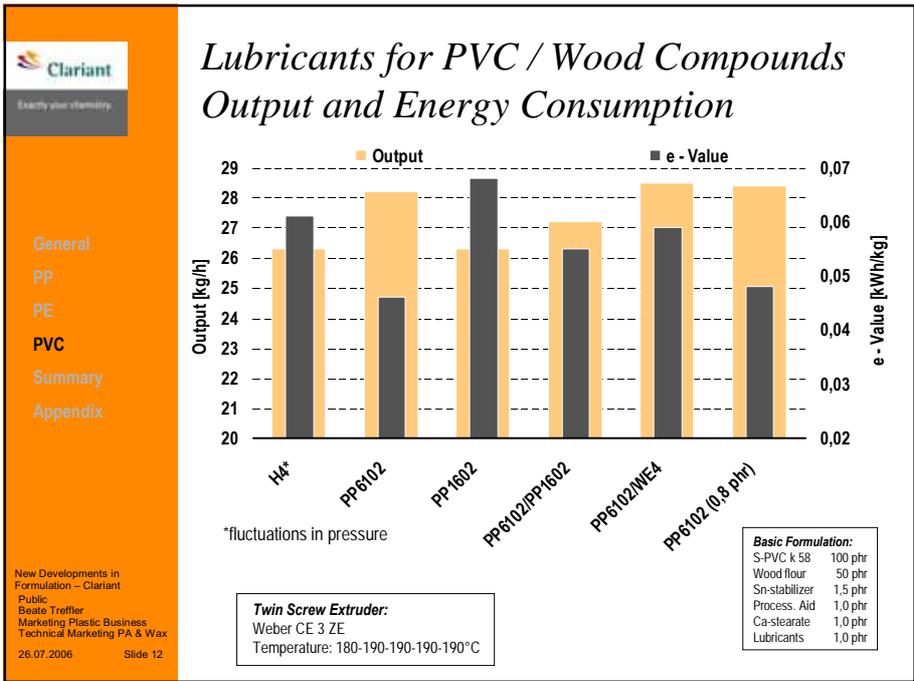
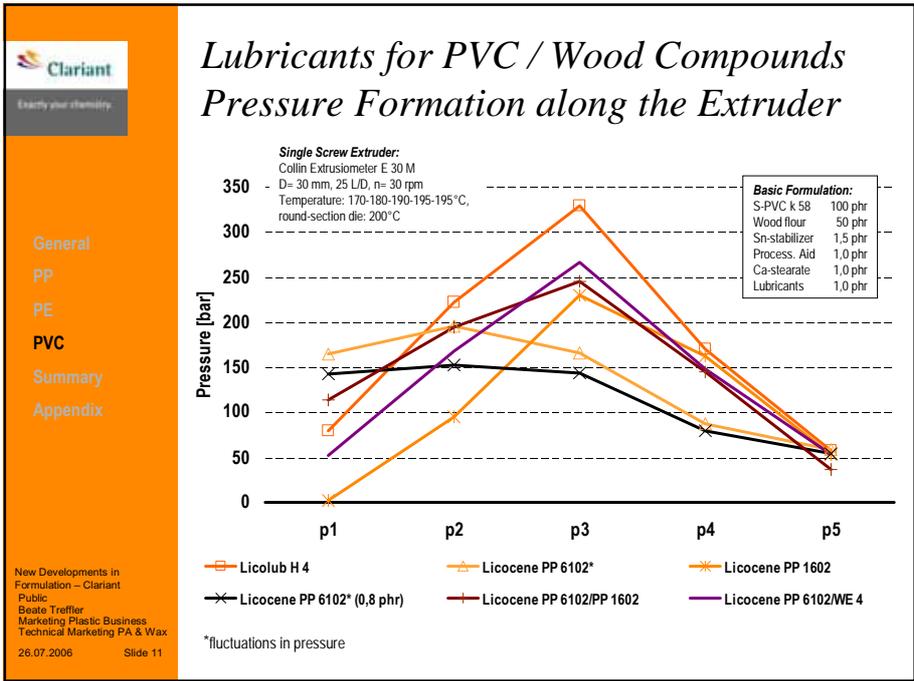
Summary

Appendix










*Lubricants for PVC / Wood Compounds  
Twin Screw Extrusion Specimen*

General  
 PP  
 PE  
**PVC**  
 Summary  
 Appendix



TP Licocene PP 6102  
 TP Licocene PP 1602  
 Licolub H 4

Basic Formulation:	
S-PVC k 58	100 phr
Wood flour	50 phr
Sn-stabilizer	1,5 phr
Process Aid	1,0 phr
Ca-Stearate	1,0 phr
Lubricants	1,0 phr

**Twin Screw Extruder:**  
 Weber CE 3 ZE  
 Temperature: 180-190-190-190-190°C

New Developments in  
 Formulation – Clariant  
 Public  
 Beate Treffer  
 Marketing Plastic Business  
 Technical Marketing PA & Wax  
 26.07.2006 Slide 13



# Summary

General  
 PP  
 PE  
 PVC  
**Summary**  
 Appendix

**Licomont® AR 504** is an effective coupling agent for natural fiber filled **polypropylene**

- improves mechanical properties and decreases water absorption

**TP Licocene® PE MA 4351** is an effective coupling agent for wood-filled **polyethylene**

- improves mechanical properties and decreases water absorption

**Licolub® H 12/H 22** and **Licomont ET 141** are effective lubricants for WPC's based on **PP** and **PE**

- improve the processability and lead to a higher throughput

**TP Licocene PP 6102, PP 1602** and **Licolub WE 4** are effective lubricants for wood-filled **PVC**

- reduce pressure and energy consumption of the extruder
- increase output

New Developments in  
 Formulation – Clariant  
 Public  
 Beate Treffer  
 Marketing Plastic Business  
 Technical Marketing PA & Wax  
 26.07.2006 Slide 14

*Thank you  
for your attention!*

Public  
Beate Treffler  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006



 *Overview*

**Part 1**

- n **New Developments in Formulation – Clariant**  
*Coupling Agents and Lubricants for Natural Fiber Composites  
based on Polyolefins and PVC*

**Part 2**

- n **New Developments in Compounding – Coperion**

General  
PP  
PE  
PVC  
Summary  
Appendix

New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffler  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006 Slide 16

## Coupling Agent Properties and Applications

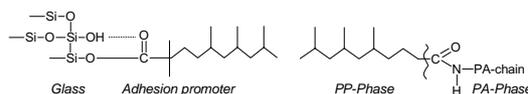
- General
- PP
- PE
- PVC
- Summary
- Appendix

Grade	Chemical Name	Softening Point (ring and ball/DGF-M-III 13 (75)) [°C]	Viscosity 170°C [mPa.s]	Acid Content [%]	Application/ Dosage
Licomont® AR 504	Low molecular PP modified with anhydride	approx. 153	approx. 800	approx. 7	PP/PA PP/glass fiber PP/filler (0,3 – 1,0 %)

Grade	Chemical Name	Drop Point [°C]	Viscosity 140°C [mPa.s]	Acid Value [mg KOH/g]	Anhydride/ Content [%]
TP Licocene® PE MA 4351	Polar modified <b>metallocene</b> <b>polyethylene</b> wax	approx. 120	approx. 220	approx. 40	approx. 7

TP Licocene® PE MA 4351 is a test product which is based on Metallocene technology. This product is commercially available after prior consultation.

**Mechanism:**



New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffler  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006 Slide 17

## Lubricants for PP, PE and PVC

- General
- PP
- PE
- PVC
- Summary
- Appendix

		Drop point [°C]	Acid Value [mg KOH/g]	Viscosity [mPa.s]
Licolub H 12/ Licolub H 22		~ 106	~ 17 (~ 25)	~ 300 (120°C)
Licolub WE 4		~ 80	~ 26	~ 60 (100°C)
Licomont ET 14		~ 9	~ 25	~ 150 (100°C)
TP Licocene 1602		~ 85	0	~ 7000 (170°C)
TP Licocene® PP 6102		~ 140	0	~ 60 (170°C)

———— = Alkyl chain      ● ——— = ester group

New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffler  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006 Slide 18



New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffer  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006 Slide 19



New Developments in  
Formulation – Clariant  
Public  
Beate Treffer  
Marketing Plastic Business  
Technical Marketing PA & Wax  
26.07.2006 Slide 20