



HAL
open science

Composites en matières premières renouvelables et leurs procédés

Ahmed-Amine Ouali, Roman Rinberg, Wolfgang Nendel, Lothar Kroll, Anne Richter, Stefan Spange, Carolin Siegel, Beate Buchelt, André Wagenführ

► **To cite this version:**

Ahmed-Amine Ouali, Roman Rinberg, Wolfgang Nendel, Lothar Kroll, Anne Richter, et al.. Composites en matières premières renouvelables et leurs procédés. Conférence Matériaux 2014 - Colloque Ecomatériau, Nov 2014, Montpellier, France. hal-01144562v2

HAL Id: hal-01144562

<https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/hal-01144562v2>

Submitted on 22 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Composites en matières premières renouvelables et leurs procédés

Ahmed-Amine Ouali^{*1}, Roman Rinberg¹, Wolfgang Nendel¹, Lothar Kroll¹,
Anne Richter², Stefan Spange²,
Carolin Siegel³, Beate Buchelt³, André Wagenführ³

¹ Technische Universität Chemnitz, Departement of lightweight structures and polymer technology,
Reichenhainer Str. 31-33, 09126 Chemnitz, Germany;

² Technische Universität Chemnitz, Departement of polymer chemistry, Straße der Nationen 62, 09111
Chemnitz, Germany;

³ Technische Universität Dresden, Institute of wood and paper technology, Marschner Straße 32,
01062 Dresden, Germany;

* ahmed-amine.ouali@mb.tu-chemnitz.de

RESUME : Le développement de matériaux bio-basés et de méthodes efficaces de mise en forme, adaptable à la production en série, est le but de l'actuel sous-projet C4 du programme d'excellence MERGE financé par la DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft). Ainsi, deux types de matériaux sont combinés : Des polymères bio-ressourcés thermoplastiques tels que bio-polyéthylène (BioPE) ou bio-polyamide (BioPA) et des matériaux de renforcements renouvelables tels que le placage en bois ou des fibres de lin unidirectionnelles continues. Pour atteindre un haut rendement en termes de production en masse, de reproductibilité et de flexibilité, il est requis de suivre plusieurs étapes dans la réalisation de produits semi-finis et finis. L'amélioration de l'adhésion à l'interface des composantes, la mise en place de procédés continus afin d'augmenter leur rendement, et la mise en forme finale, par diverses méthodes, pour des futures potentiels applications sont autant d'objectifs à atteindre.

ABSTRACT: The development of new bio-based composites and efficient manufacturing methods that are suitable for series processing is the purpose of the current sub-project C4 of the Excellence Cluster MERGE, sponsored by DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft). Two different types of materials are combined: bio-based thermoplastic biopolymers such as bio-polyethylene (BioPE) or bio-polyamides (BioPA) and renewable reinforcing materials such as thin wood veneer or unidirectional flax fibers. To achieve a high-efficiency in terms of mass-production, reproducibility and flexibility, it is required to overlap several steps in the realization of semi-finished and final products. The improvement of the adhesion at the interface of the components, the implementation of continuous processes in order to increase energetically the yielding and the final design, through several methods, for the future potential applications are so many perspectives to achieve.

MOTS-CLÉS : polymère bio-basé thermoplastique; renforcement naturel (Lin ou placage en bois); Amélioration de l'adhésion à l'interface matrice/renforcement; Procédés plastic/textile continu; Application dans l'automobile et équipement sportifs

KEYWORDS: bio-based thermoplastic polymer; natural reinforcement (Flax or wood Veneer); Improvement of adhesion of the interface matrix/reinforcement; Continuous plastic/textile processes; Automotive and sport equipment applications

1. INTRODUCTION

1.1. GENERALITES

De nos jours, l'intérêt porté pour l'environnement et la pollution sont en constance augmentation. En raison de la pénurie d'énergie fossile et la nécessité de préserver les ressources naturelles, une meilleure gestion des déchets, une consommation réduite d'énergie polluante et une utilisation plus importante des ressources renouvelables deviennent, de manière incontournable, des perspectives à concrétiser. Présentant des performances similaires ou améliorées en rapport aux matériaux déjà bien

établis, les découvertes et les innovations respectueuses de l'environnement peuvent avoir un réel impact positif. Généralement parlant, la multitude d'études sur les composites, dont le but est principalement la réduction de masse, démontre une forte tendance à acquérir des technologies plus écologiques [1-6]. Cependant, des recherches sur les composites faits exclusivement de ressources renouvelables sont moins nombreuses. Par le projet C4, le programme MERGE propose d'approfondir ce thème et de réaliser un nouveau concept pour les matériaux composites.

1.2. MERGE – CLUSTER OF EXCELLENCE

Dans le domaine des technologies de structures allégées, l'optimisation du poids de la structure et de la mise en œuvre des procédés est la clé pour économiser les matières premières et la consommation d'énergie. Financé par la DFG (Deutsche Forschung Gemeinschaft) et basé à l'université technique de Chemnitz (TUC : Technische Universität Chemnitz) en Allemagne, le programme d'excellence MERGE EXC 1075 a pour objectif de fusionner plusieurs compétences et connaissances afin de créer et de développer des nouvelles technologies pour des structures allégées multifonctionnelles. Pour l'accomplissement de ce projet, le groupe d'excellence MERGE se focalise sur le développement des technologies basiques pour :

- Des procédés de production, efficaces énergétiquement et à grande échelle
- Des produits, rassemblant les technologies des métaux et de l'ensemble plastic-textile pour le coté « structures allégées », et des microsystèmes pour le coté multifonctionnel



Figure 1: Logo du programme MERGE

Cependant, le facteur d'efficacité au niveau du coût doit également être pris en compte pour un possible transfert de technologie à l'échelle industrielle.

1.3. SOUS-PROJET C4 – COMPOSITES BIO-BASES POUR DES STRUCTURES ALLEGÉES

Parmi les six domaines interactive de recherche (IRD) appartenant à MERGE, le IRD C « the textile plastic based technologies » donne l'opportunité, à travers le sous-projet C4, d'améliorer le savoir-faire sur ce sujet par l'utilisation des matériaux premières renouvelables. Fusionnant les compétences des chercheurs des instituts de structures allégées et de polymère chimie à l'université technique de Chemnitz et l'institut de la technologie du bois et du papier au sein de l'université technique de Dresde, le sous-projet C4 rassemble les conditions optimales pour être accompli.

La réalisation de procédés de nouveaux composites bio-ressourcés, possédant la capacité d'être compétitifs face aux composites traditionnels (tels que les composites à base de fibre de verre [7-8]), représente le principal objectif de cette étude. Celle-ci est divisée en trois étapes reliés les uns aux autres. La sélection des matières premières selon quelques critères, l'amélioration de l'interface matrice/renfort et leurs mises en forme préliminaires appartiennent à la première partie de ce travail. La deuxième consiste à améliorer et à mettre en œuvre des procédés de fabrication adaptés à la production en série. Après avoir déterminé les propriétés mécaniques, l'ultime étape est

l'incorporation de technologies innovantes dans de nouveaux concepts et applications au sein de plusieurs domaines tels que l'industrie automobile ou l'équipement sportif.

2. MATERIAUX

Les critères de sélection des matières premières sont liés aux futures potentielles utilisations des produits finaux. Les domaines d'application seront l'industrie automobile et l'équipement sportif. Comme mentionné dans la définition du projet, les composites seront bio-ressourcés et durable. De plus, d'autres caractéristiques telles que le coût, la stabilité thermique ou des paramètres de procédés sont autant de variables ajustables afin de proposer des biocomposites avec de différentes performances. En ce sens, la sélection de la matrice et du renfort dépend des propriétés générales liées aux matériaux.

2.1. MATRICE

Étant donné que plusieurs études ont déjà effectués des recherches sur les biocomposites avec des plastiques thermodurcissables [9-10] et en raison des installations situées à université technique de Chemnitz plus adaptés au procédés tels que l'empilement de films [11] ou de la mise en forme en compression, la matrice sera de type thermoplastique. Ce type de polymère nous donne l'avantage de pouvoir le travailler et le mettre en forme à plusieurs reprises. Egalement, les propriétés mécaniques, l'indice de fluidité à l'état fondu et la température de fusion peuvent être prises en considération parmi les critères de sélection. De plus, quelques investigations plus approfondies sur ces polymères bio-ressourcés, tels que les caractérisations ATG (analyse thermogravimétrique) ou la DSC (acronyme anglais signifiant calorimétrie différentiel à balayage), pourraient être utile pour une sélection adéquate de nos polymères thermoplastiques bio-ressourcés.

De nos jours, quelques entreprises ont réussi à produire des polymères à partir de plantes. En effet, le PA-11 bio-ressourcé (Bio-PA), de Arkema, et le HDPE bio-ressourcé (Bio-PE), de Braskem, ont été produits à partir, respectivement, d'huile de ricin et d'éthanol de canne à sucre. Les deux sont thermoplastiques, bio-ressourcés, durable et non-biodégradable. Bio-PA montre une intéressante stabilité thermique et des propriétés mécaniques élevées adaptés pour des matériaux de haute-performance. Bio-PE a relativement un faible coût pour un polymère bio-ressourcé et garde, tout de même, des caractéristiques intéressantes. Pour cette étude, Bio-PA et Bio-PE ont été choisis comme polymères thermoplastiques durables et bio-ressourcés.

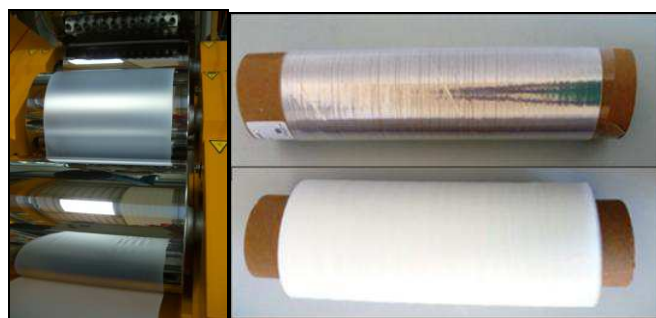


Figure 2: système à calandre (à gauche), Bio-ressourcés films Bio-PA (en haut à droite) et Bio-PE (en bas à droite)

Le Bio-PA et le Bio-PE ont été fournis sous forme de granulés. La production des films bio-ressourcés avec ces granulés a pu être réalisée à travers une extrudeuse suivie d'un système de calandre. Pour obtenir des films d'une épaisseur constante ($30 < \dots < 100 \mu\text{m}$), des ajustements sur les températures des différentes zones de l'extrudeuse et la vitesse de rotation du système de calandre ont été nécessaires.

2.2. RENFORT

Concernant la sélection des renforts, nous avons opté pour deux différents choix : Les fibres longues unidirectionnelles (300g/m^2 - Bcomp) dont l'étude a été conduite à l'université technique de Chemnitz et le placage en bois ($0,55 \text{ mm}$ comme épaisseur) dont les recherches ont été effectuées à l'université technique de Dresde. Les deux renforts montrent différentes caractéristiques intrinsèques et peuvent élargir le champ des applications en les utilisant séparément ou ensemble.



Figure 3: Renforts naturels: Fibres long unidirectionnelle continues en lin (à gauche) et placage en bois (à droite)

2.3. AMELIORATION DE L'ADHESION

Avant la combinaison de la matrice et du renfort et étant donné que nous ne sommes pas autorisés à modifier nos polymères bio-ressourcés par ajout d'agents, la possibilité de modifier la surface de renfort, pour améliorer l'adhésion, a été étudiée. La méthode consiste à rendre la surface plus hydrophobique pour une meilleure interaction avec un polymère hydrophobique et non-polaire tel que le Bio-PE. Après que le renfort soit imbibé d'une solution contenant un agent adhésif, sa surface a été étudiée par des essais d'angle de contact. Plus important est l'énergie de surface, plus hydrophobique est la surface et meilleur devrait être l'adhésion. La recherche d'un agent adhésif le plus adéquat est réalisée au sein du département polymère chimie à l'université technique de Chemnitz.

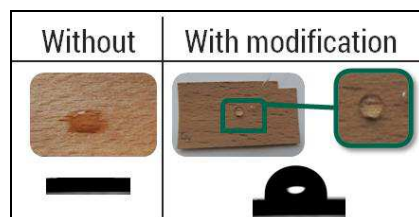


Figure 4: Étude par des essais d'angle de contact sur l'effet de la modification des surfaces de renfort (ici, placage en bois)

Étant donné que Bio-PA est un polymère plutôt polaire, cette étape ne sera pas forcément nécessaire pour la production de composite avec bio-PA comme matrice.

3. PROCEDES

Concernant les méthodes de procédés, plusieurs étapes sont requises pour obtenir une structure allégée et pour développer des composites à hautes performances avec des matières premières

renouvelables. La reproductibilité des procédés est un paramètre important; Etant continu en termes de production, les procédés montreront un aspect d'efficacité au niveau énergétique et économique.

3.1. REVETEMENT CONTINU DES RENFORTS POUR L'AMELIORATION DE L'ADHESION

Le premier est une installation de Coatema®, nous permettant de recouvrir et d'imbibber continuellement la surface du renfort pour que le niveau d'adhésion entre le renfort et le polymère hydrophobique, tel que bio-PE, puisse être augmenté.

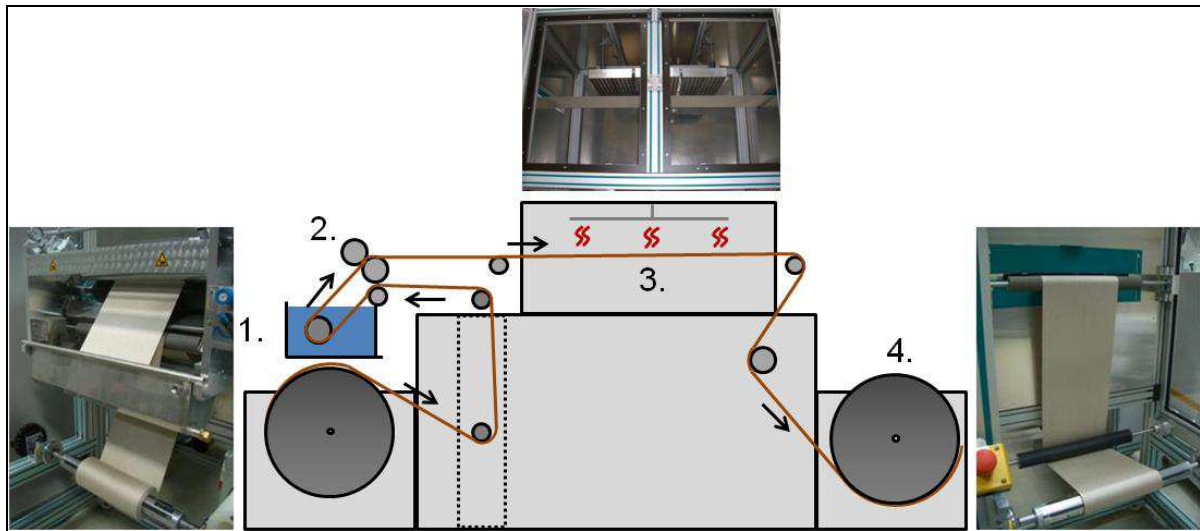


Figure 5: Schéma et images du procédé de revêtement continu du renfort pour l'amélioration de l'adhésion

Le principe est simple. Après le déroulement, le renfort est imbibé d'une solution contenant un agent adhésif (1). Puis il est égoutté entre deux rouleaux (2). Après cela, le matériel est séché par rayons infrarouges et à nouveau enroulé (3&4). Due à la ventilation, rejetant l'air à l'extérieur, l'agent adhésif, présent dans la solution, ne doit pas être toxique. L'utilisation de cette machine a un avantage d'être continu, ce qui signifie un plus haut rendement en termes de ressources, d'énergie consommée, de temps de travail et d'intervention humaine. Cette installation est appropriée pour les fibres unidirectionnelles continues, mais doit être redessinée pour le placage en raison de son faible rayon de courbure.

3.2. PRODUCTION CONTINUES DE PREPREGS ET DE PRODUITS SEMI-FINIS

Après un éventuel revêtement de la surface de renfort, la production de fibres pré-imprégnés, appelé UD-prepegs - une feuille de composite à une couche définie comme produits semi-finis dont le renfort est unidirectionnelle - peut alors être lancée. Grâce à l'institut Cetex présent à l'université de Chemnitz, la confection de ces « prepegs » par un moyen continu est devenue réalisable après le développement d'une ligne de procédé spécifique et efficace (figure 6).



Figure 6: image de l'installation de Cetex® pour la production de prepregs

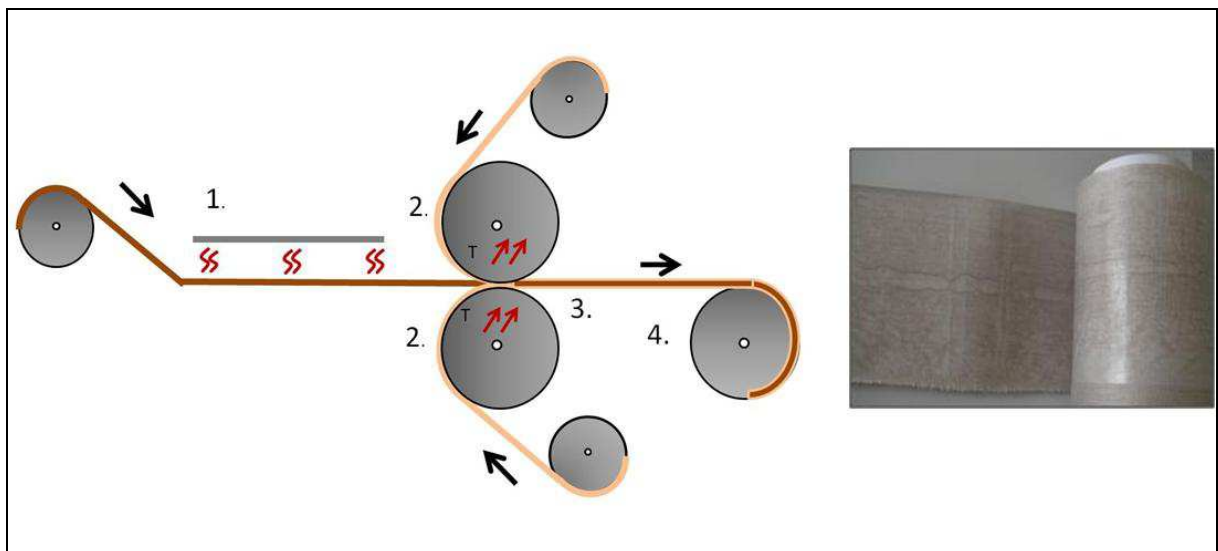


Figure 7: schéma de la production continue de prepregs et une image du prepregs enroulé

Sur la figure 7, le principe de fonctionnement est détaillé. Le renfort est, premièrement, pré-séché afin de réduire le taux d'humidité en son sein (1). Après qu'il soit fondu au contact des presses cylindriques chauffées (2), le polymère bio-ressourcé est pressé sur le renfort des deux côtés (3). Le biocomposite à une couche est ainsi produit et enroulé (4). Grâce à ce système d'imprégnation, le produit semi-fini ne contient pas d'air bloquée, qui pourrait l'être avec un procédé habituel d'empilement de couches. Selon la nature du renfort, l'épaisseur de ce « prepregs » est aux alentours de 0,5 mm.

3.3. PROCÉDES POUR LE DESIGN FINAL DES STRUCTURES ALLEGÉES

Avec ces fibres pré-imprégnées, la possibilité de produire des structures allégées existe. Sur la figure 8, la mise en forme d'un composite à plusieurs couches (2) à partir de ces prepregs (1) est obtenu par un moulage en compression. Les différentes configurations avec le nombre de couches ou l'orientation possible des UD-prepregs menant à une pièce uni- ou multidirectionnelle peuvent changer les paramètres de procédés tels que la pression, la température ou la durée du procédé.

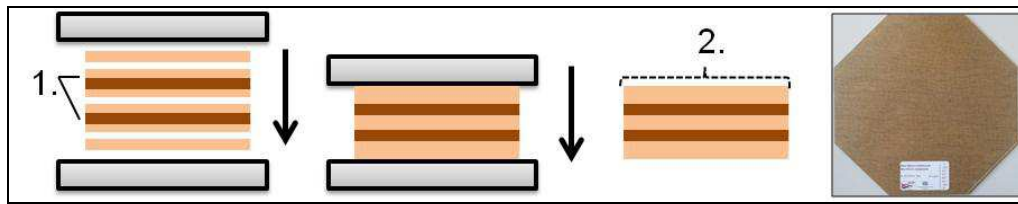


Figure 8: Formation d'un composite à plusieurs couches par moulage en compression

A partir de ce composite à plusieurs couches, la mise en forme et le design de structures allégées, comme une structure ripée, est accessible par moulage en injection.

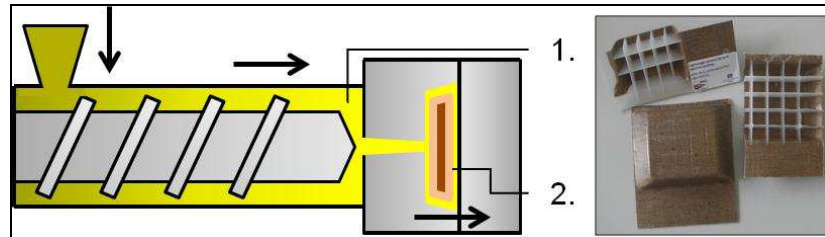


Figure 9: Formation d'une structure allégée par moulage en injection

Sur la figure 9, un autre biocompatible polymère chauffe et fond à travers l'extrudeuse (1) et est ensuite injecté pour couvrir et donner une forme, sous pression, de notre biocomposites (2) qui est précédemment chauffé également. Avec différents moules, une multitude de forme sont faisable.

4. PREMIERS RESULTATS SUR LES PROPRIETES MECANQUES

Concernant les propriétés mécaniques, le module de Young et la résistance en traction ont été testés selon la norme DIN ISO 527-5.

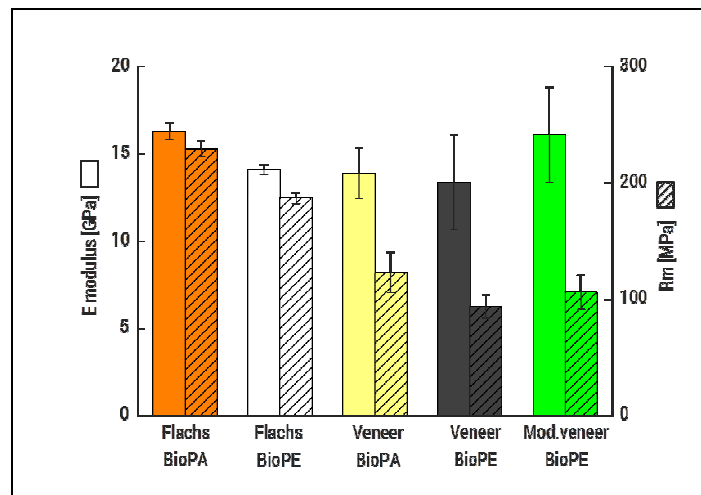


Figure 10: Le module de Young E [GPa] et la résistance mécanique en traction [MPa] des différentes combinaisons possibles des matières premières renouvelables sélectionnées

Sur la figure 10, nous observons que, comme Bio-PA a de meilleures propriétés générales, les composites à base de Bio-PA ont des performances plus élevées que les composites à base de Bio-PE, quelque soit le renfort. Pour les composites avec des fibres de lin en renforts, les résultats montrent des valeurs plutôt intéressantes, surtout en considérant le gain de point dû à la plus faible densité des fibres naturelles. Ayant une densité (1,4) inférieure aux fibres de verre (2,45), les fibres en

lin peuvent être une alternative à ceux en verre en considérant les propriétés mécaniques spécifiques dont les valeurs sont divisées par la densité. Notre biocomposite peut avoir jusqu'à 52,5 %vol comme pourcentage en lin et de meilleures propriétés. Mais pour une meilleure imprégnation des fibres par la matrice lors du moulage d'injection, il est préférable de travailler avec un pourcentage volumique en lin plus faible à 42,5% vol dont les résultats sont présentés sur la figure 10. Pour les composites renforcés avec du placage en bois, l'analyse est la même, en ajoutant que la modification sur la surface du placage en bois avec un agent adhésif a augmenté l'adhésion avec Bio-PE et, donc, ses performances mécaniques.

5. APPLICATIONS

Concernant les applications, des pièces à petite échelle ont été produites pour montrer le potentiel de notre biocomposite. Par exemple, une selle de vélo avec des détecteurs intégrés ou un snowboard avec un cœur en Bio-PA et placage en bois et les couches extérieures en bio-PA et fibres de lin (figure 11).



Figure 11: applications dans le domaine du sport: une selle de cheval avec des détecteurs intégrés (à gauche) et un snowboard à base de matériaux renouvelables (à droite)

Dans un proche future, cette technologie bio-basée sera introduite comme composante dans un concept car, lié au projet MERGE « Chemnitz Car concept ». Par exemple, une partie du tableau de bord, au niveau de la portière ou un revêtement du toit, en améliorant l'interface avec les autres matériaux.



Figure 12: Potentielles futures applications dans le Concept Car Chemnitz (MERGE) (images de « Volkswagen Selbststudienprogramm »)

6. CONCLUSION – PERSPECTIVES

Ce travail, relié au programme MERGE, a pour objectif de produire des composites à partir de matières premières renouvelables à grande échelle et d'une manière efficace au niveau du coût, de l'énergie et des ressources. La caractérisation des matériaux, l'augmentation de l'adhésion entre eux, la mise en œuvre des procédés de fabrication, de la production de produits semi-finis au design des produits finaux, l'étude sur les propriétés mécaniques et l'introduction de ces nouvelles technologies dans plusieurs domaines (automobile et équipement sportif) représente les principales directives de

ce projet. Composé de fibre unidirectionnelle en lin ou de placage en bois comme renfort et de Bio-PA et de Bio-PE films comme matrice, des biocomposites ont été produits selon des méthodes successives qui ont été améliorées et développées. Le revêtement continu des surfaces de renfort, après une étude préalable sur la manière d'améliorer l'adhésion à l'interface, une production continue de UD-prepregs, permettant d'avoir un produit semi fini et enroulé sans air bloqué, l'optimisation des procédés des produits finaux, tels que le moulage en compression ou le moulage en injection, ont pris une part important de travail dans ce projet. Grâce à la réduction de poids en gardant les propriétés mécaniques intéressantes et à l'aspect continu des procédés de confection, ces technologies à partir de matières premières renouvelables pourraient être capable de rivaliser avec les technologies autour des composites à base de fibres en verre, en termes de ressources et d'énergie.

Dans un futur proche, plus d'études devrait être conduites dans le but de valider le potentiel nouveau de ce type de biocomposite. L'optimisation des procédés de fabrication, la détermination d'autres propriétés mécaniques significatives (modules de cisaillement, impact énergie...), la caractérisation à l'interface, la comparaison avec les composites plus conventionnelles et la diversification pour de nouvelles applications représentent les principaux axes d'amélioration de ce projet.

7. REFERENCES

1. Matthews FL, R.R., *composite Materials: Engineering and Science*, ed. C.a. Hall. 1994, London
2. Pervaiz, M. and M.M. Sain, *Carbon storage potential in natural fiber composites*. Resources, Conservation and Recycling, 2003. 39(4): p. 325-340.
3. Mukherjee, T. and N. Kao, *PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review*. Journal of Polymers and the Environment. 19(3): p. 714-725.
4. Summerscales, J., et al., *A review of bast fibres and their composites. Part 1 "Fibres as reinforcements*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 41(10): p. 1329-1335.
5. Oksman, K., M. Skrifvars, and J.F. Selin, *Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites*. Composites Science and Technology, 2003. 63(9): p. 1317-1324.
6. Yan, L.; Chouw, N.; Jayaraman, K.: *Flax fibre and its composites – a review*. Composites Part B: Engineering 56 2014, p. 296-317
7. Joshi, S.V., et al., *Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. 35(3): p. 371-376
8. Wambua, P., J. Ivens, and I. Verpoest, *Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?* Composites Science and Technology, 2003. 63(9): p. 1259-1264.
9. Ameri, E.; Lebrun, G.; Laperrière, L.: *A Novel Process for the Production of Unidirectional Hybrid Flax/Paper Reinforcement for Eco-composite Materials*. Procedia CIRP, Volume 17, 2014, Pages 778-782, ISSN 2212-8271
10. Khalfallah, M.; Abbès, B.; Abbès, F.; Guo, Y.Q.; Marcel, V.; Duval, A.; Vanfleteren, F.; Rousseau, F. : *Innovative flax tapes reinforced Acrodur biocomposites: A new alternative for automotive applications*. Materials & Design, 64 (2014), p. 116-126, ISSN 0261-3069,
11. Ouagne, P.; Bizet, L.; Baley, C.; and Bréard, J.: *Analysis of the Film-stacking Processing Parameters for PLLA/Flax Fiber Biocomposites*. Journal of Composite Materials, 44 (2010), p. 1201-1215