

“Le TPE à la rescousse” : des rubans PLA plus résistants

Birgit Stubbe (bst@centexbel.be), Stijn Corneillie (sco@vkc.be)

Le poly(L-lactide) (PLA, acide polylactique), produit à partir de la biomasse, possède des propriétés piézoélectriques particulières, c'est-à-dire qu'il peut convertir des contraintes mécaniques en charges électriques. Ces propriétés sont actuellement très peu exploitées. Dans le cadre du **projet BIOHARV**¹, la formulation et les processus de production de films, de rubans et de fibres mono-orientés à base de PLA sont optimisés afin de pouvoir utiliser ces matériaux dans de nouvelles applications de type μ -génération d'énergie pour l'alimentation de capteurs intelligents et communicants.

Le PLA présente de nombreux avantages, outre son caractère renouvelable, il possède également une grande résistance mécanique et il est relativement facile à traiter. Cependant, sa fragilité inhérente est un inconvénient important qui limite considérablement les applications du PLA. Cette fragilité s'est également révélée problématique dans la production et le traitement des rubans de PLA pour les prototypes de μ -générateurs d'énergie. En effet, les rubans de PLA sont très difficiles à manipuler en raison de leur fendillement dans le sens machine (c'est-à-dire dans le sens longitudinal). Une stratégie courante pour améliorer les propriétés des plastiques (biosourcés ou non) consiste à les mélanger avec des plastifiants ou des polymères plus souples. C'est également un moyen efficace et rentable d'accroître la résistance du PLA. Contrairement à l'utilisation de plastifiants, l'utilisation de polymères flexibles est particulièrement intéressante en raison de la perte limitée de la résistance à la traction et du module d'élasticité des rubans, à condition que l'on puisse obtenir une morphologie fine et une compatibilité adéquate entre les constituants du mélange².

Un type de matériaux intéressant dans ce contexte est les élastomères thermoplastiques (TPE), un terme collectif pour les plastiques ultra-souples à température ambiante. Ces plastiques combinent les propriétés des élastomères classiques (flexibilité, élasticité) avec une excellente transformabilité des thermoplastiques par extrusion. En outre, les TPE sont très intéressants pour augmenter la résistance aux chocs des thermoplastiques classiques. Dans ce cadre, le **projet ELASTOPLAST**³ vise à rassembler des connaissances sur les relations entre la morphologie, les conditions du processus et les propriétés des TPE existants ainsi que sur les nouveaux développements matière de cette technologie unique. L'objectif principal du projet est de familiariser les entreprises avec les riches possibilités qu'offrent les TPE pour accroître les propriétés des produits ou améliorer la transformabilité des polymères classiques.

¹ www.gotos3.eu/bioharv

² Ming Wang, Ying Wu, Yi-Dong Li & Jian-Bing Zeng (2017): Progress in Toughening Poly(Lactic Acid) with Renewable Polymers, Polymer Reviews, DOI: 10.1080/15583724.2017.1287726

³ <https://interreg-elastoplast.eu/>

Les connaissances accumulées dans le cadre des deux projets mentionnés ci-dessus ont été utilisées pour développer des rubans PLA aux propriétés mécaniques améliorées. À cette fin, un TPE à base de SEBS (Thermolast®K TF7ADN de la société de Kraiburg) a été sélectionné car il a déjà donné de bons résultats dans les applications de moulage par injection de PLA. Ce TPE a été mélangé avec du PLA (Luminy® L130 de la société Total Corbion) dans différentes proportions (de 1 à 10%) par un compoundage, puis traité par extrusion de rubans/bandelettes. L'effet du TPE est clairement démontré au niveau macroscopique à partir d'une concentration de 5 %. Les rubans de PLA pur (épaisseur 40-70 µm, largeur 11-14 mm) transparents, légèrement ondulés avec un fort fendillement dans le sens de la machine deviennent opaques, lisses et sans fissures, même à des taux d'étirage élevés (DR) (voir figure 1)

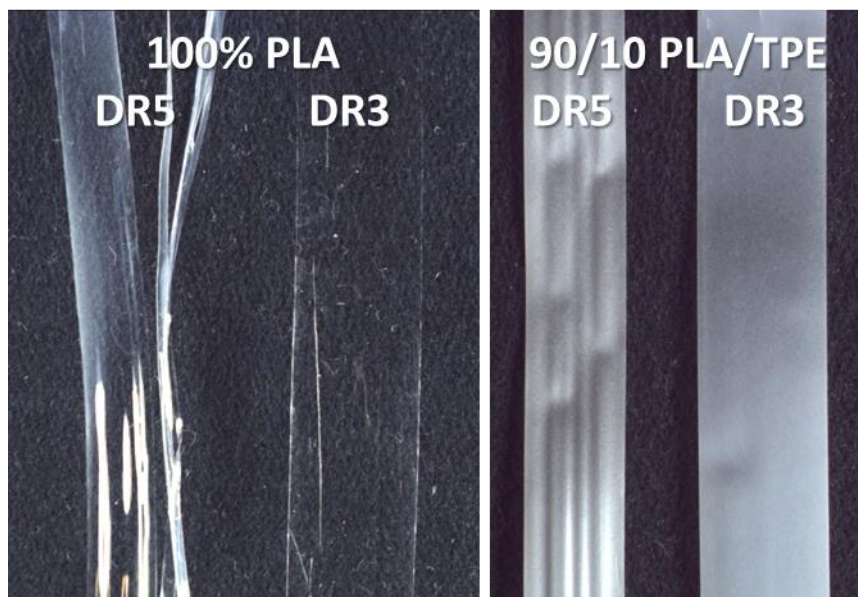


Figure 1 Rubans de PLA pur (à gauche) contre rubans de mélange 90/10 PLA/TPE (à droite) avec taux d'étirage (DR) 3 et 5.

Les propriétés mécaniques des matériaux ont été déterminées avec des essais de traction dans le sens machine. La figure 2 montre la résistance à la traction (tenacity) et le module d'élasticité (E-mod) qui en résultent pour les rubans de PLA dont la teneur en TPE est comprise entre 0 et 10 %. La résistance à la traction semble montrer une tendance légèrement à la hausse avec l'augmentation de la teneur en TPE, bien que les différences soient très minimes, tandis que le module d'élasticité ne semble pas être affecté. Le TPE a donc peu ou pas d'effet sur les propriétés mécaniques des bandes dans le sens machine.

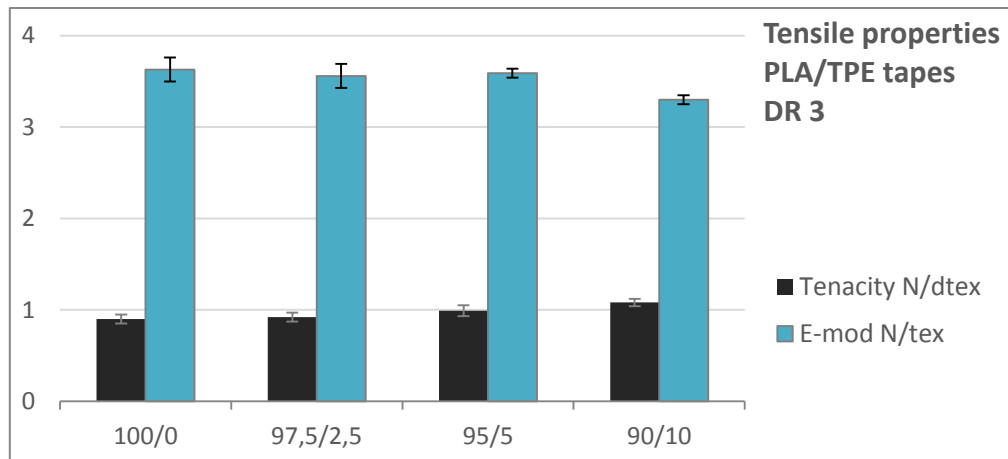
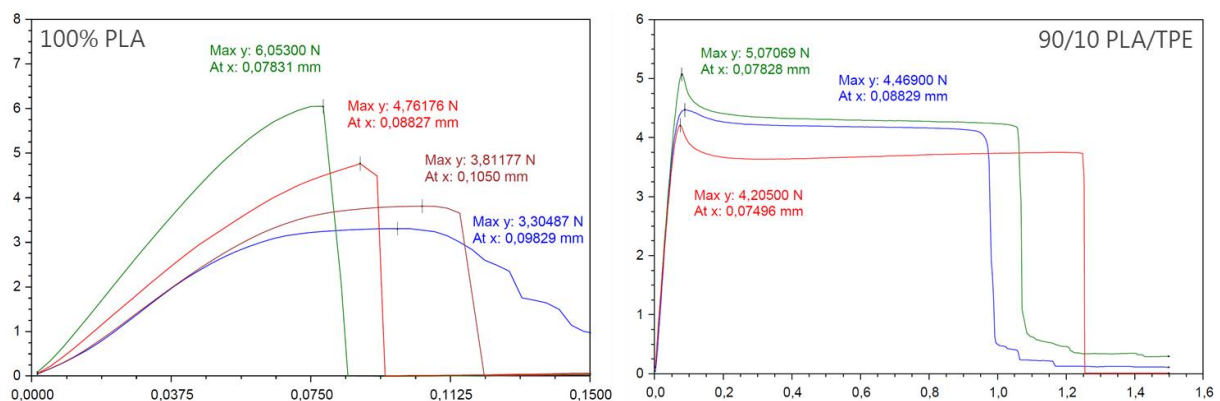


Figure 2 Résistance à la traction (Tenacity, N/dtex) et module d'élasticité (E-mod, N/tex) de différents rubans de mélange PLA/TPE (DR 3).

En raison de la largeur limitée des rubans, il est impossible de déterminer la résistance dans le sens transversal (c'est-à-dire dans le sens de la largeur) en utilisant les machines d'essai de traction utilisées pour les essais standard sur les fils (EN ISO 2062) ou échantillons injectés (ISO 527). Le choix s'est donc porté sur un essai de traction dans le sens transversal en utilisant la DMA ("analyse mécanique dynamique"), une technique qui permet de caractériser des échantillons de taille plus petite. Les résultats sont présentés dans la figure 3. La courbe d'allongement à la traction de 100 % PLA montre clairement une rupture de type fragile, tandis que la bande de PLA/TPE 90/10 montre une rupture après une forte déformation plastique. La force maximale que les matériaux peuvent subir est comparable, mais l'allongement maximal de la bande PLA/TPE 90/10 est dix fois supérieur à l'allongement de la bande en PLA pur. On peut donc conclure que le TPE a un effet très positif sur les propriétés mécaniques dans le sens transversal de la bande.



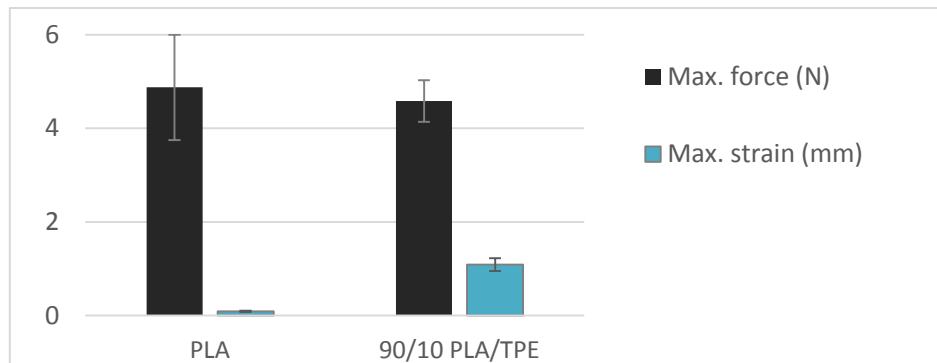


Figure 3 Résultats des mesures DMA : courbes d'allongement en traction (en haut) et force et allongement maximal (en bas) pour les rubans de 100% PLA et 90/10 PLA/TPEs (DR 3)

Afin d'étudier la morphologie des mélanges PLA/TPE, des images MEB ("microscopie électronique à balayage") ont été réalisées pour observer la surface de rupture des échantillons moulés par injection. Sur les images de microscopie électronique (figure 4), deux phases peuvent être clairement distinguées correspondant aux particules de TPE dispersées dans la matrice de PLA. Ces particules caoutchouteuses peuvent absorber et dissiper une partie de l'énergie mécanique par déformation plastique. L'effet final sur la résistance du matériau dépend de la taille et de la dispersion des particules ainsi que de la compatibilité avec la matrice plastique².

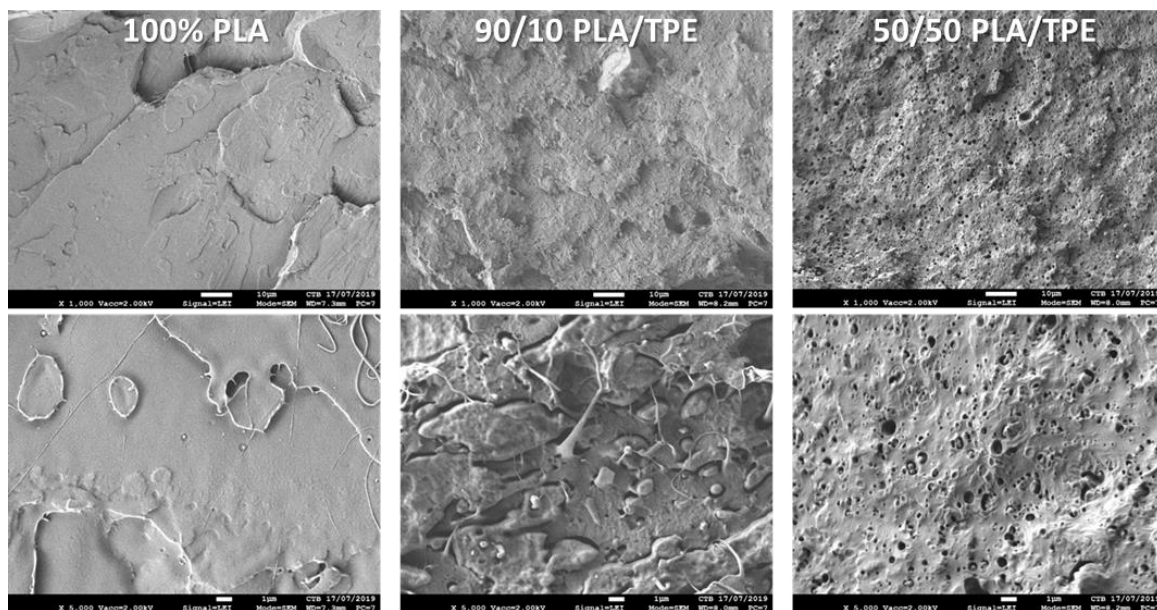


Figure 4 Images de microscopie électronique à balayage de la surface de fracture d'échantillons d'essai moulés par injection de 100% PLA, 90/10 PLA/TPE en 50/50 PLA/TPE.

Finalement, la μ -génération d'énergie par effet piézoélectrique a également été évaluée au moyen d'essais de flexion. Des expériences précédentes avec des films PLA ont déjà démontré qu'aussi bien la cristallinité que l'orientation du PLA sont des facteurs importants pour une meilleure génération d'énergie. Un taux d'étirage plus élevée entraîne généralement une orientation et une cristallinité⁴ plus élevées des chaînes de PLA.

⁴ Stubbe, B. et al, *Biobased piëzo-elektrische PLA-films voor opkomende IoT-toepassingen*, Unitex nr. 1/2019, p.13-16, 1/03/2019

La cristallinité a été mesurée pour les rubans de PLA pur et pour les mélanges PLA/TPE, où une augmentation du taux d'étirage de 3 à 5 a entraîné un doublement de la cristallinité (de $\pm 20\%$ à $\pm 40\%$). Comme les mesures de récupération d'énergie n'étaient pas encore terminées au moment de la publication, les données seront publiées dans un article de suivi. Cependant, les premiers résultats n'indiquent pas d'effet négatif du TPE sur la capacité de récupération d'énergie des bandes. Au contraire, la puissance générée par les bandes de mélange semble être généralement plus élevée que pour le PLA pur. Néanmoins, l'effet du TPE sur la récupération d'énergie ainsi que la reproductibilité des mesures d'énergie doivent être étudiés plus en détail avant de pouvoir tirer des conclusions claires.

En général, on peut conclure que l'ajout de 5 à 10 % de TPE TF7ADN à base de SEBS entraîne une amélioration des propriétés mécaniques des rubans PLA, principalement dans le sens transversal. Les rubans de mélange ne présentent aucune fissuration, même lors d'un étirage plus élevé, et sont plus faciles à manipuler pour la production de prototypes de récupération d'énergie. L'évaluation de la récupération d'énergie est toujours en cours, mais les premiers résultats indiquent une influence positive du TPE sur la puissance générée. Néanmoins, l'effet du TPE sur la récupération d'énergie ainsi que la reproductibilité des mesures d'énergie devraient être étudiés plus en détail. En outre, différentes possibilités d'optimisation de la cristallinité et de la capacité de récupération d'énergie seront étudiées au moyen d'essais d'extrusion sur la ligne d'extrusion de monofilaments de Centexbel⁵.

Cette ligne d'extrusion comprend quatre jeux de rouleaux et trois fours (deux à air chaud et un à vapeur), ce qui permet un processus d'étirage en trois étapes (au lieu d'une seule). La ligne offre également le choix entre différentes méthodes de refroidissement (bain d'eau, tambour de refroidissement ou refroidissement par air). Enfin, il est également prévu d'étudier d'autres TPE biosourcés ainsi que la combinaison avec le MA-g-SEBS, ce qui pourrait potentiellement améliorer de nouveau les propriétés mécaniques grâce à une meilleure interaction entre les deux phases.

Project supported by

Interreg
France-Wallonie-Vlaanderen



Co-financiers



AGENTSCHAP
INNOVEREN &
ONDERNEMEN

met de steun van

west-vlaanderen
de gedreven provincie



⁵ <https://www.centexbel.be/fr/plateformes-pilotes/plateforme-dextrusion>