

Interreg

France-Wallonie-Vlaanderen



UNION EUROPÉENNE
EUROPESE UNIE

COMPOSENS

Développement transfrontalier de matériaux composites polymère-fibres naturelles. Prise en compte des aspects émissifs et sensoriels

17/09/2020, Webinaire



Wallonie



14.00 COMPOSENS - Composites polymères-fibres naturelles

Traitement des fibres naturelles, impact de l'extrusion sur la longueur des fibres, propriétés olfactives, imprégnation de fibres



- CRITT MDTs - Mohamed Boudifa

- ULiège Gembloux Agro-Bio Tech - Sophie Morin



- INRAE UMR FARE - Françoise Berzin



- Certech – Marie Demeyer & Pierre Le Maitre



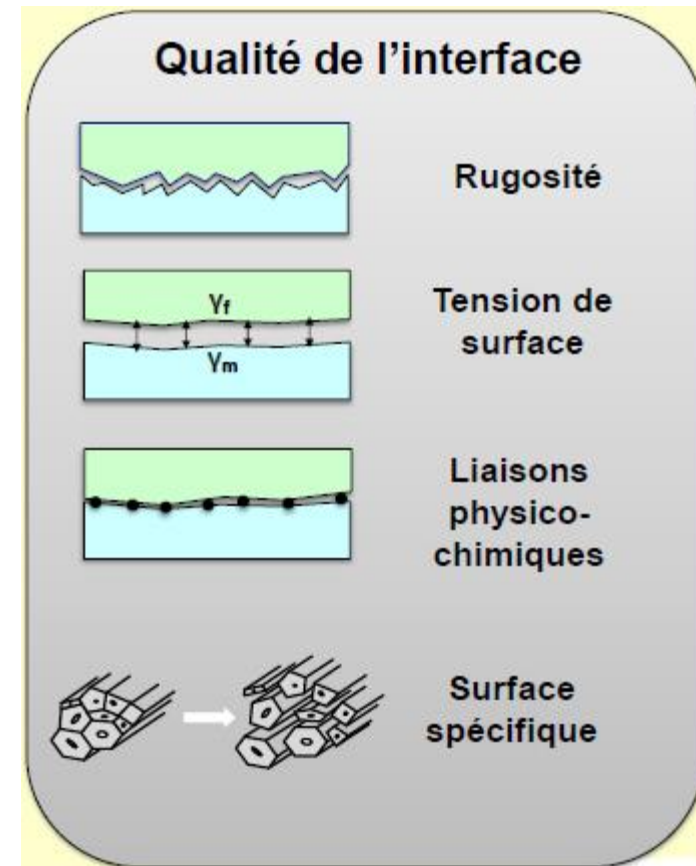
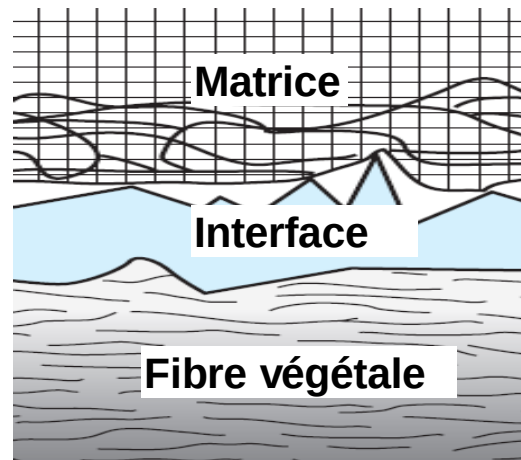
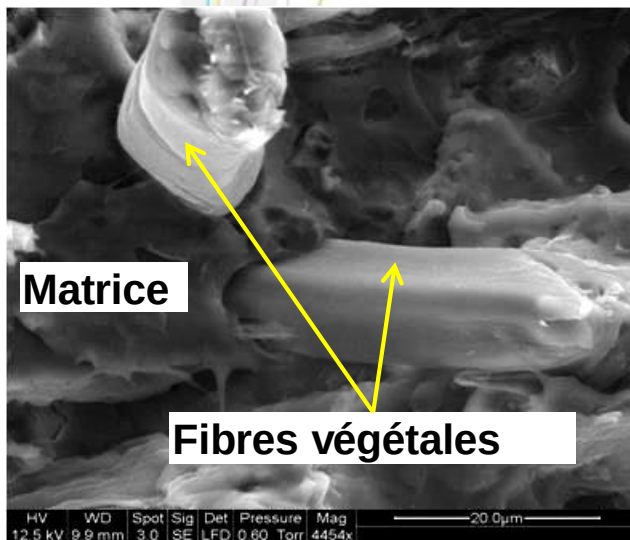
- Vidéo COMPOSENS



COMPOSENS

Importance de l'Interface matrice / fibres

- Renfort : transfert de charge mécanique des fibres à la matrice
- Protection contre le vieillissement (oxydation, humidité)



Différentes techniques de traitement et procédés associés à l'interface

Traitements en "masse"

Physique
Thermique, mécanique, irradiation...

Chimique
Solvants

Traitements "spécifiques"

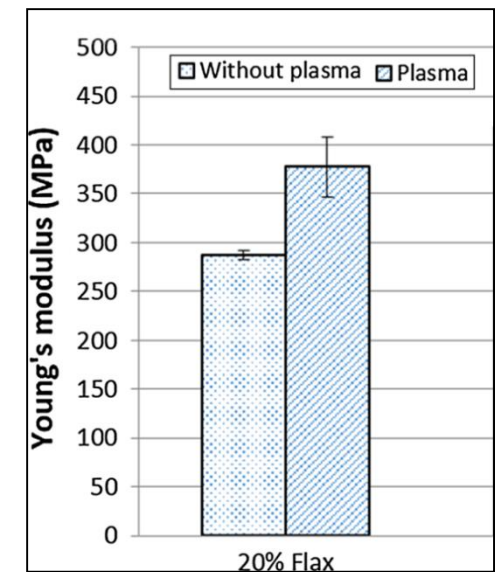
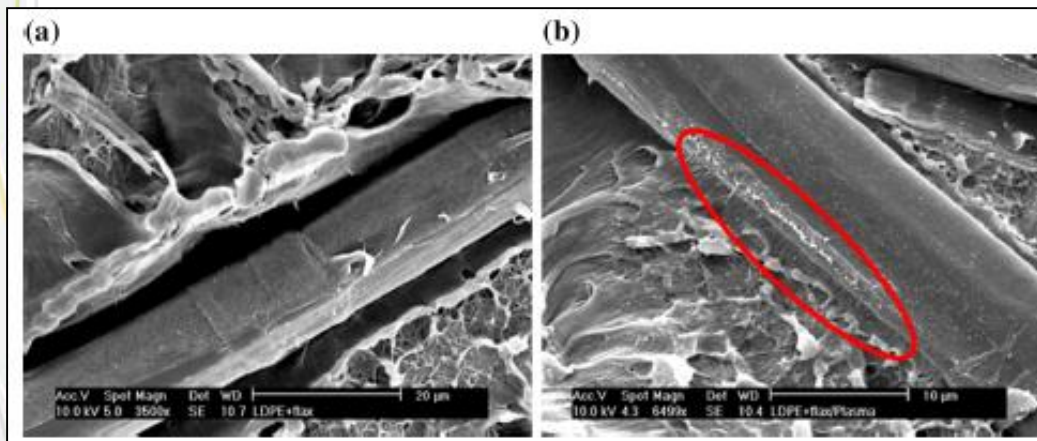
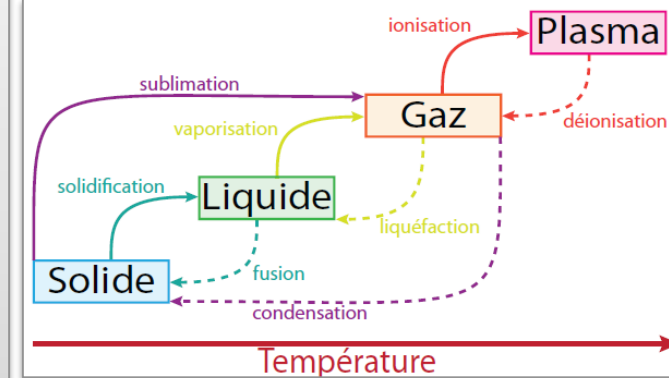
Biologique
Enzymatique

Chimique et physico-chimique
Fonctionnalisation de surface

Couplages mécanique et chimique

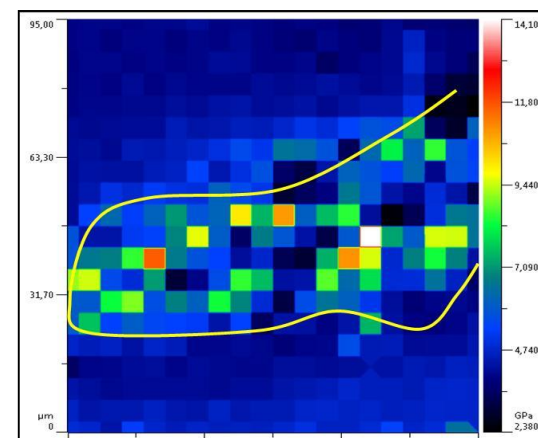
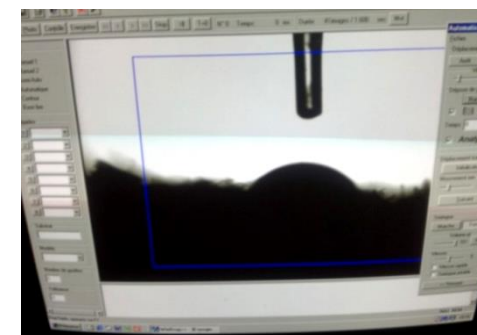
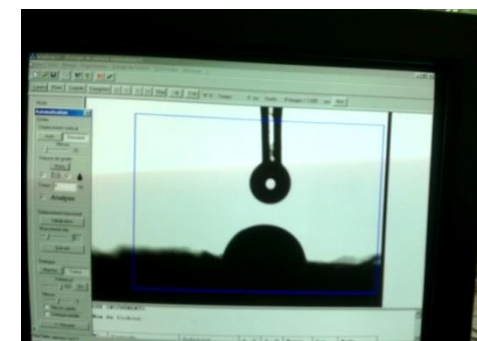
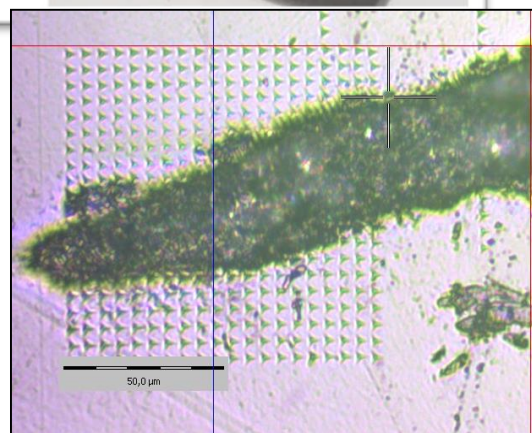
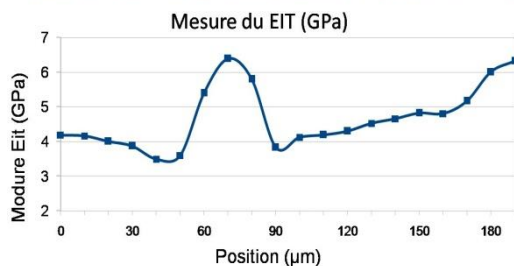
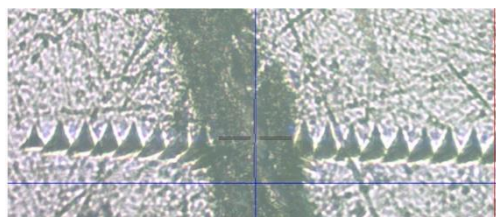
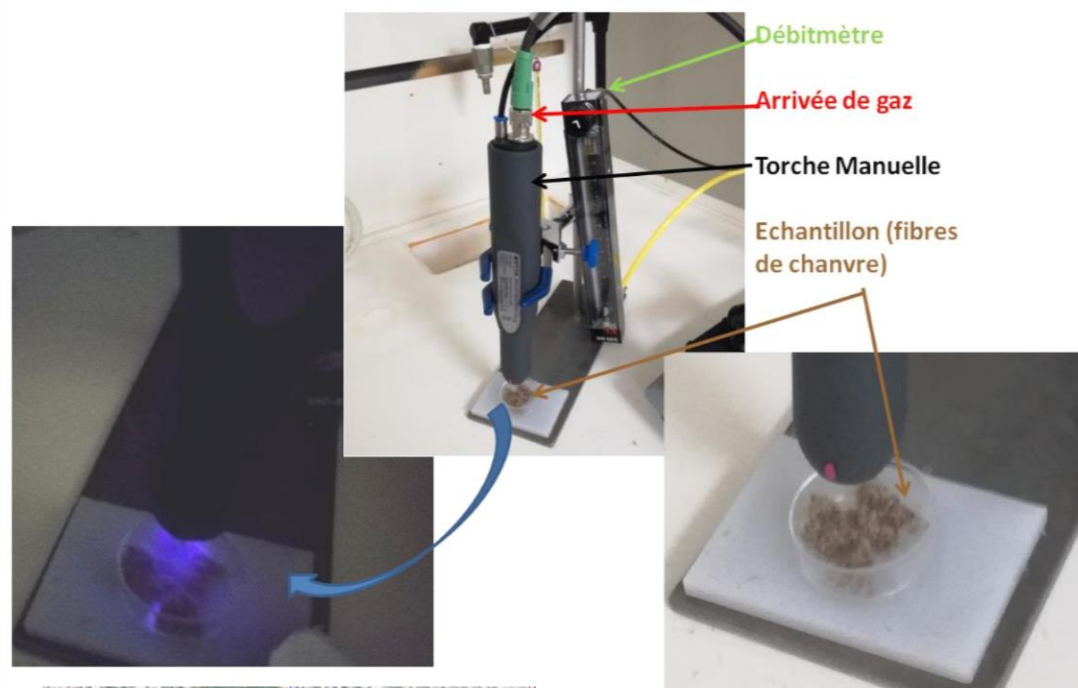
COMPOSENS

Traitements par plasma des fibres naturelles



Augmentation du Module d'Elasticité de 20% pour un PE-Chanvre

Traitement des fibres courtes par Torche Plasma

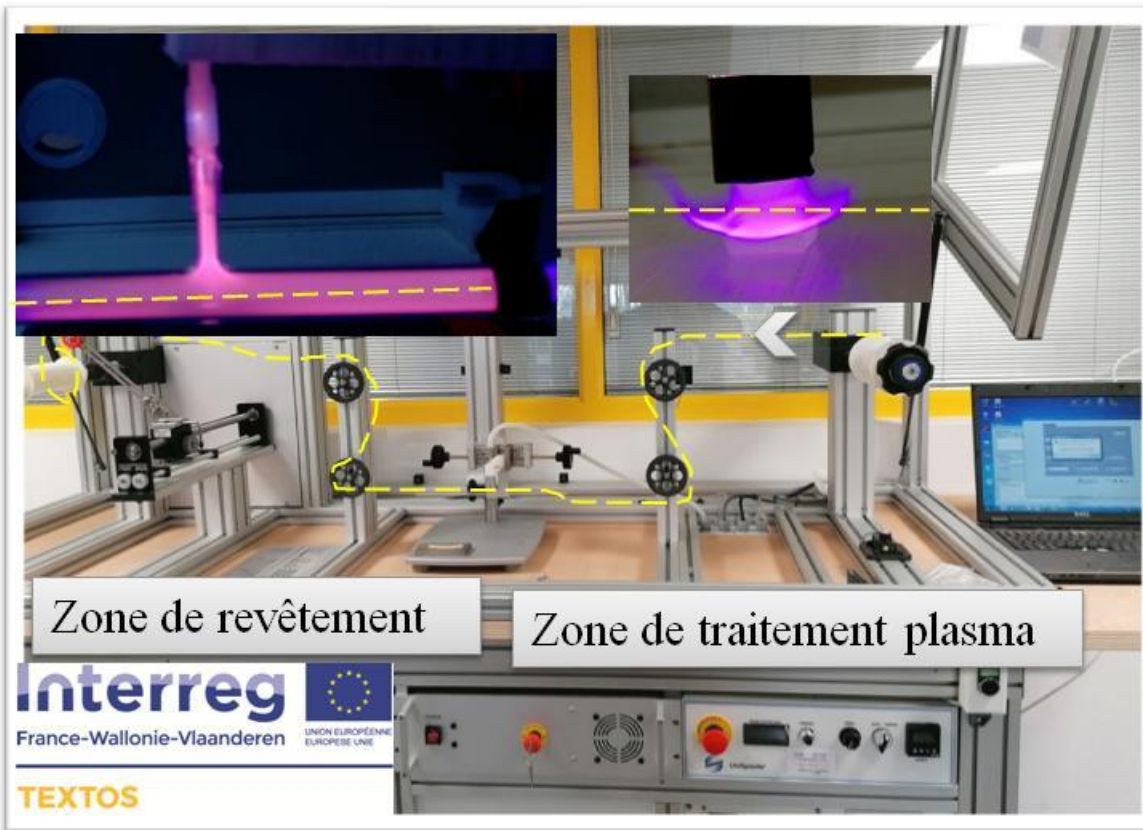


Cartographie du module d'élasticité ou de la dureté

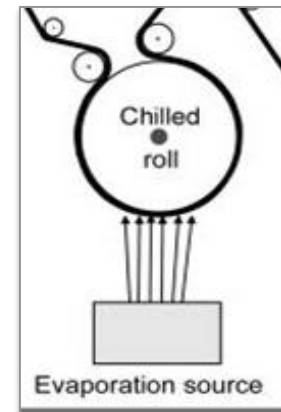
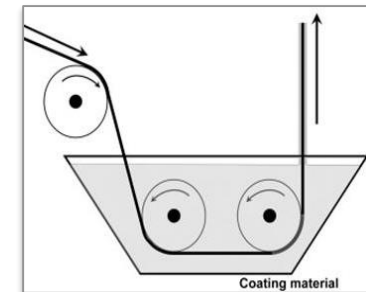
- Homogénéité du traitement
- Pérennité du traitement
- Adéquation avec le procédé

Traitement des fibres longues (en continu)

Passage des fibres continues dans un tube Plasma



Deux systèmes de revêtement



- Réalisation de couches minces sur filament en continu (silanisation)
- Intégration sur une ligne (de tissage, enduction pour filament pour impression 3D)

14.00 COMPOSENS - Composites polymères-fibres naturelles

Traitement des fibres naturelles, impact de l'extrusion sur la longueur des fibres, propriétés olfactives, imprégnation de fibres



- CRITT MDTs - Mohamed Boudifa

- ULiège Gembloux Agro-Bio Tech - Sophie Morin



- INRAE UMR FARE - Françoise Berzin

- Certech – Marie Demeyer & Pierre Le Maitre

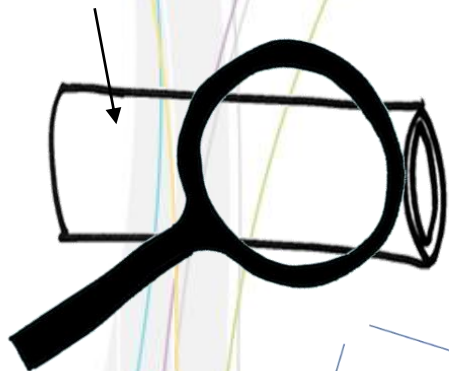


- Vidéo COMPOSENS

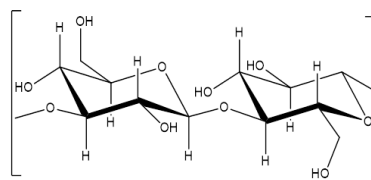


Constituants de la fibre végétale

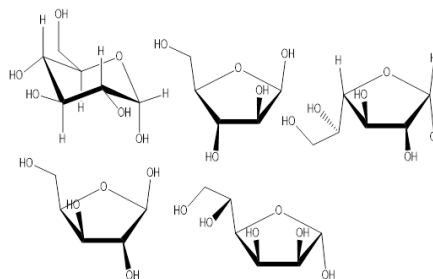
Fibre végétale



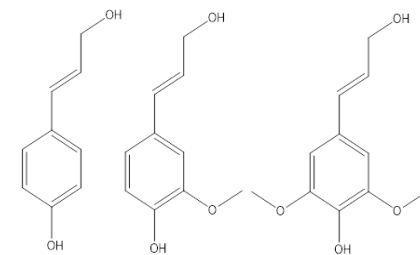
Cellulose



Hemicellulose

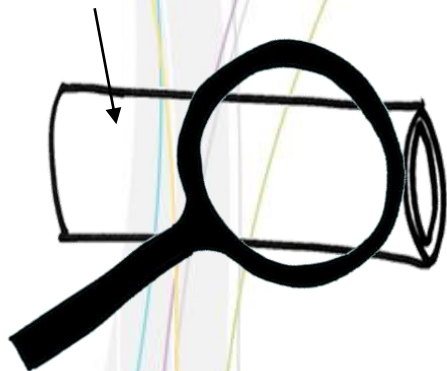


Lignin



Constituants de la fibre végétale

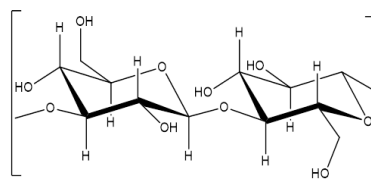
Fibre végétale



Chanvre

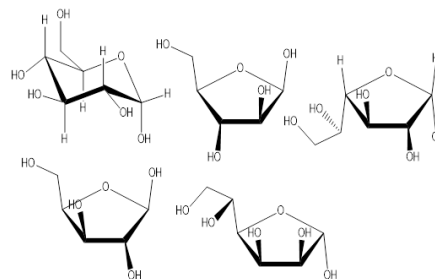
Lin

Cellulose



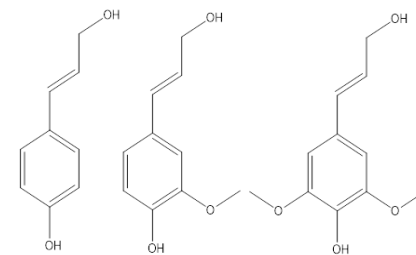
~ 80 %

Hemicellulose



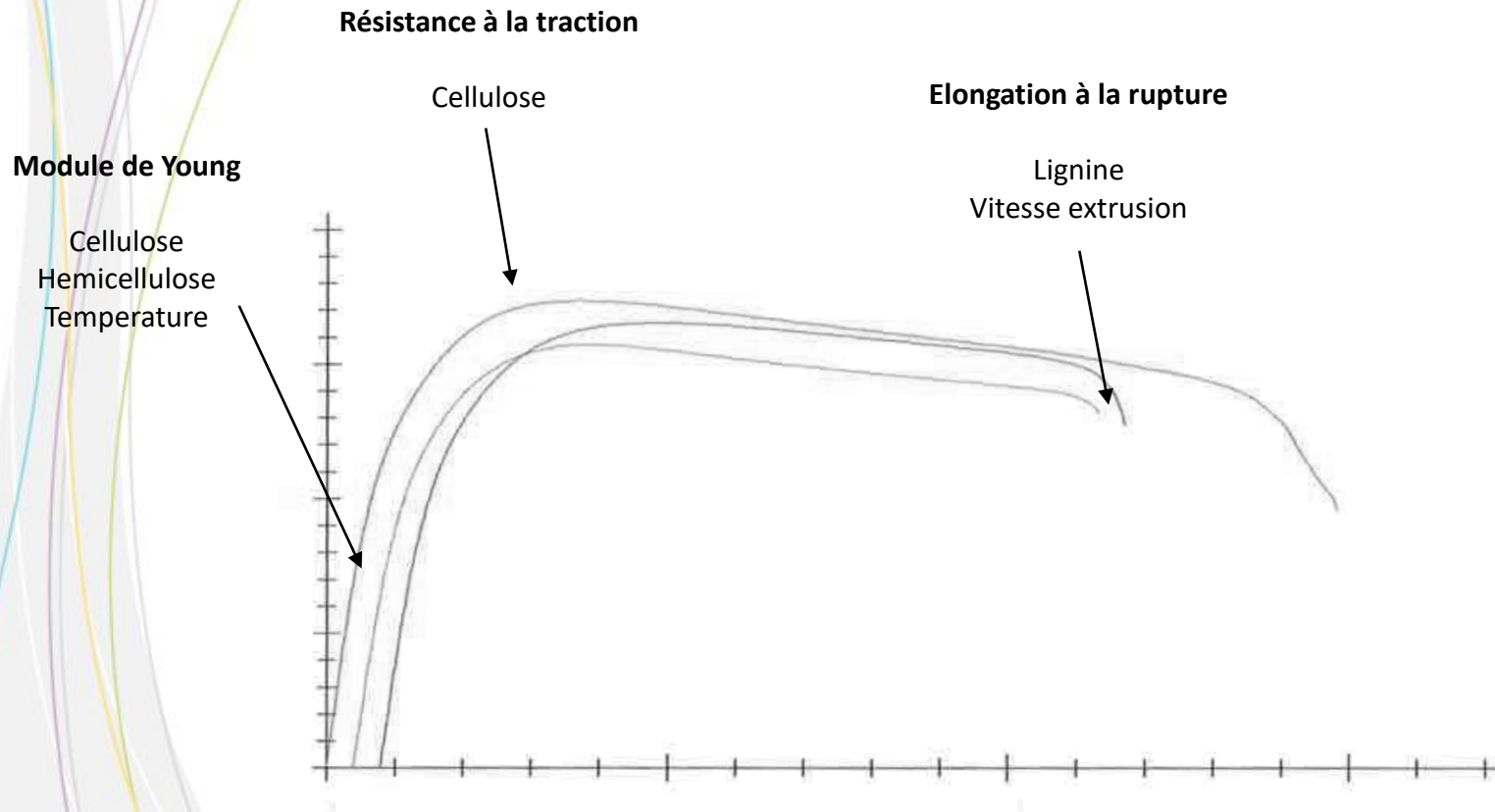
~ 10%

Lignin

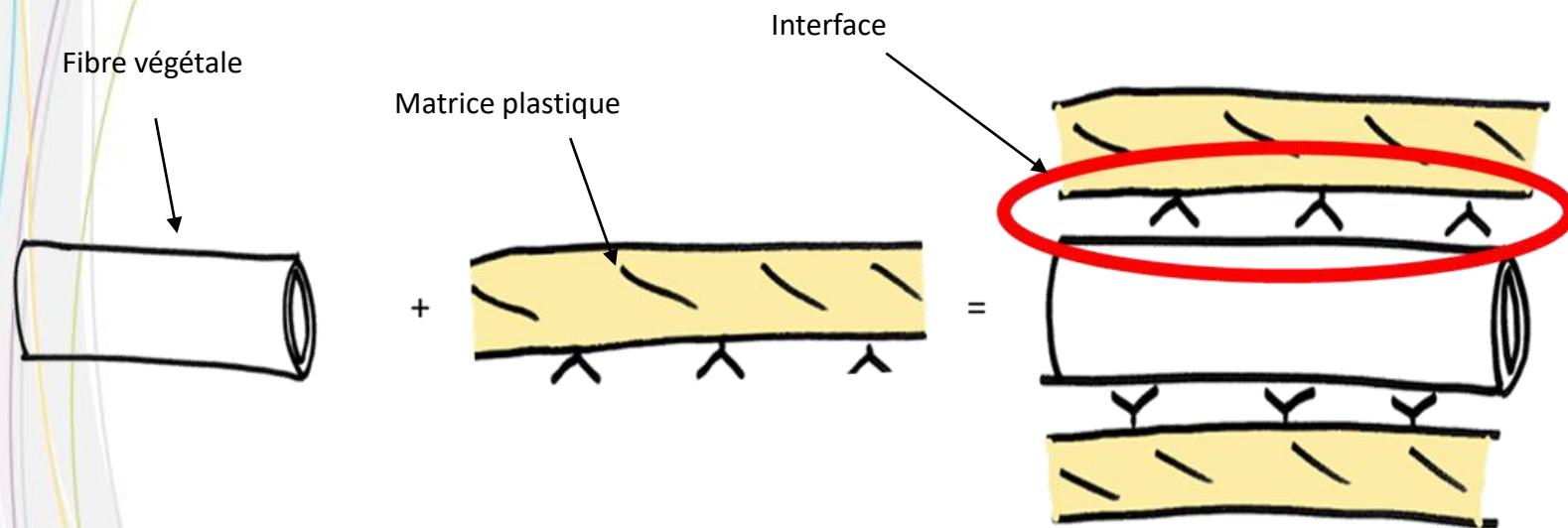


~ 4%

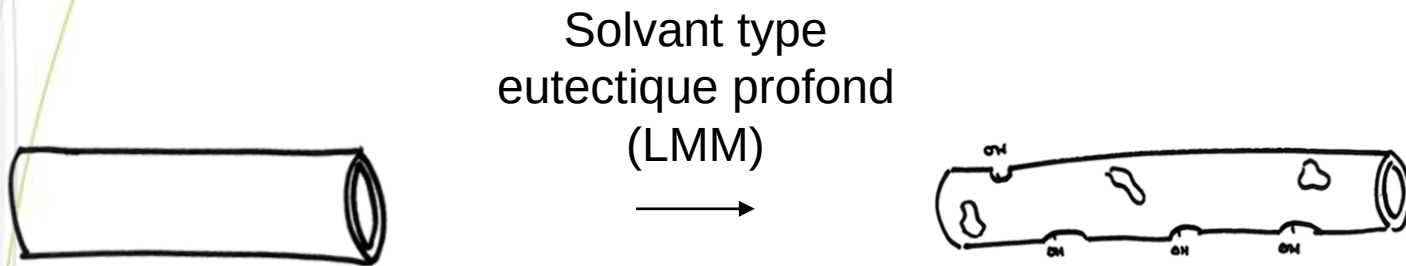
Rôle des constituants de la fibre dans les propriétés mécaniques finales du biocomposite



Interface fibres-matrice dans les biocomposites



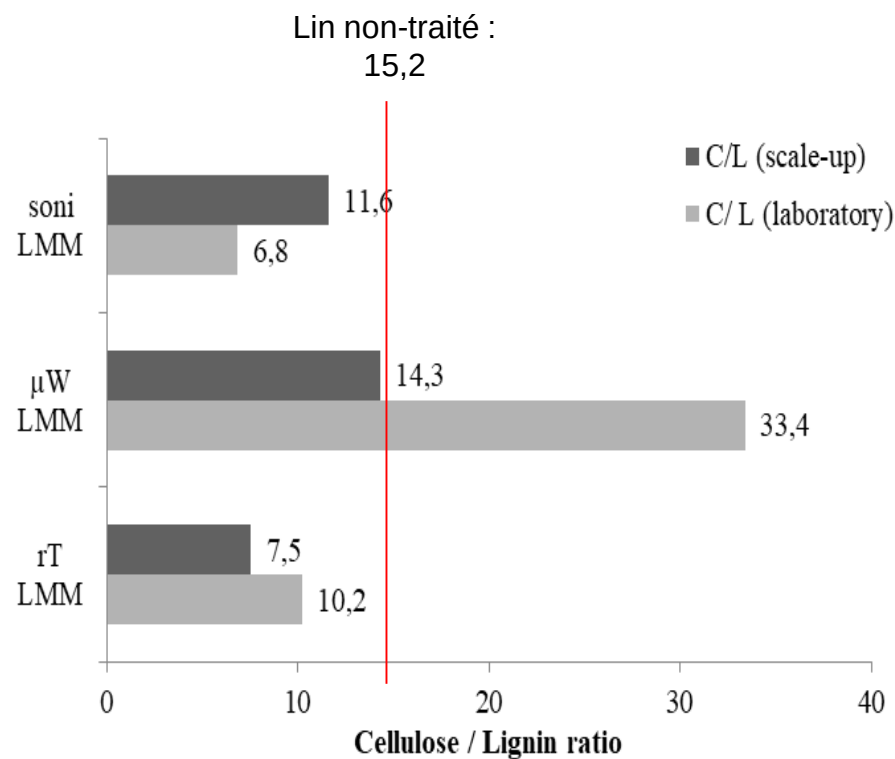
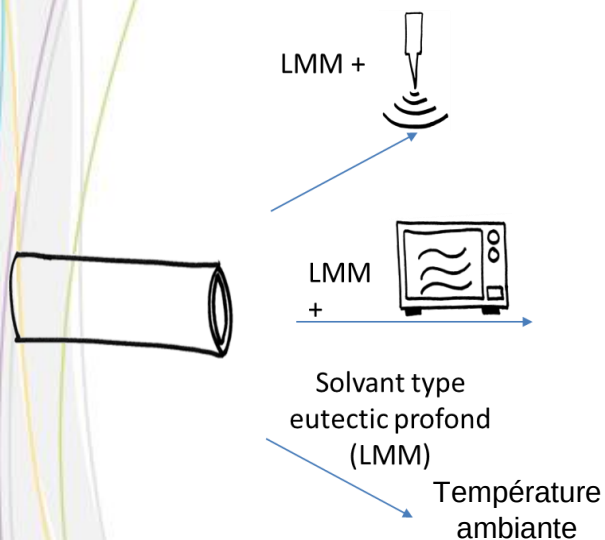
Modification des fibres pour améliorer la compatibilité



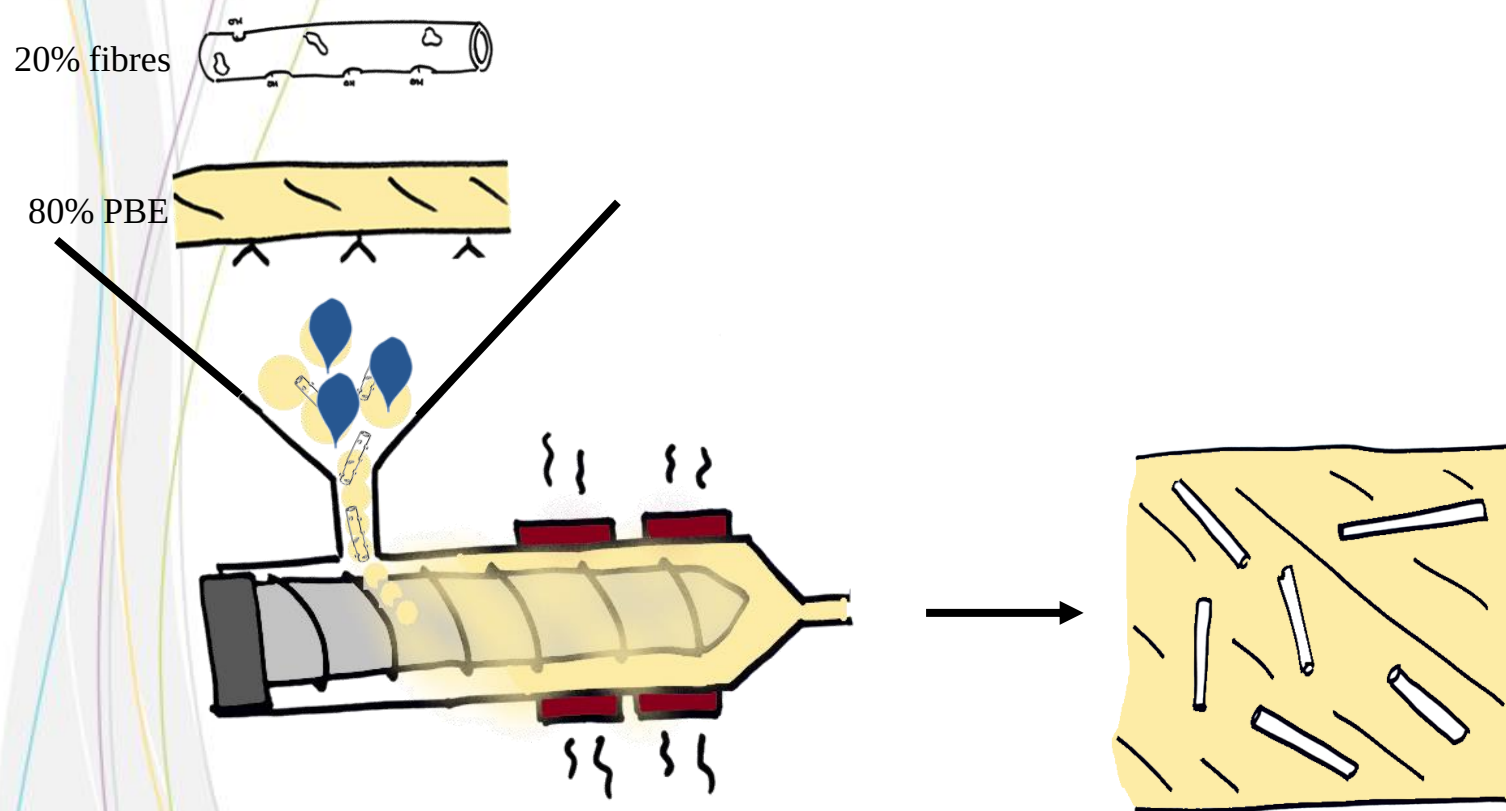
Réarrangement des polysaccharides de surface (hémicellulose)

Effet esthétique (blanchiment)

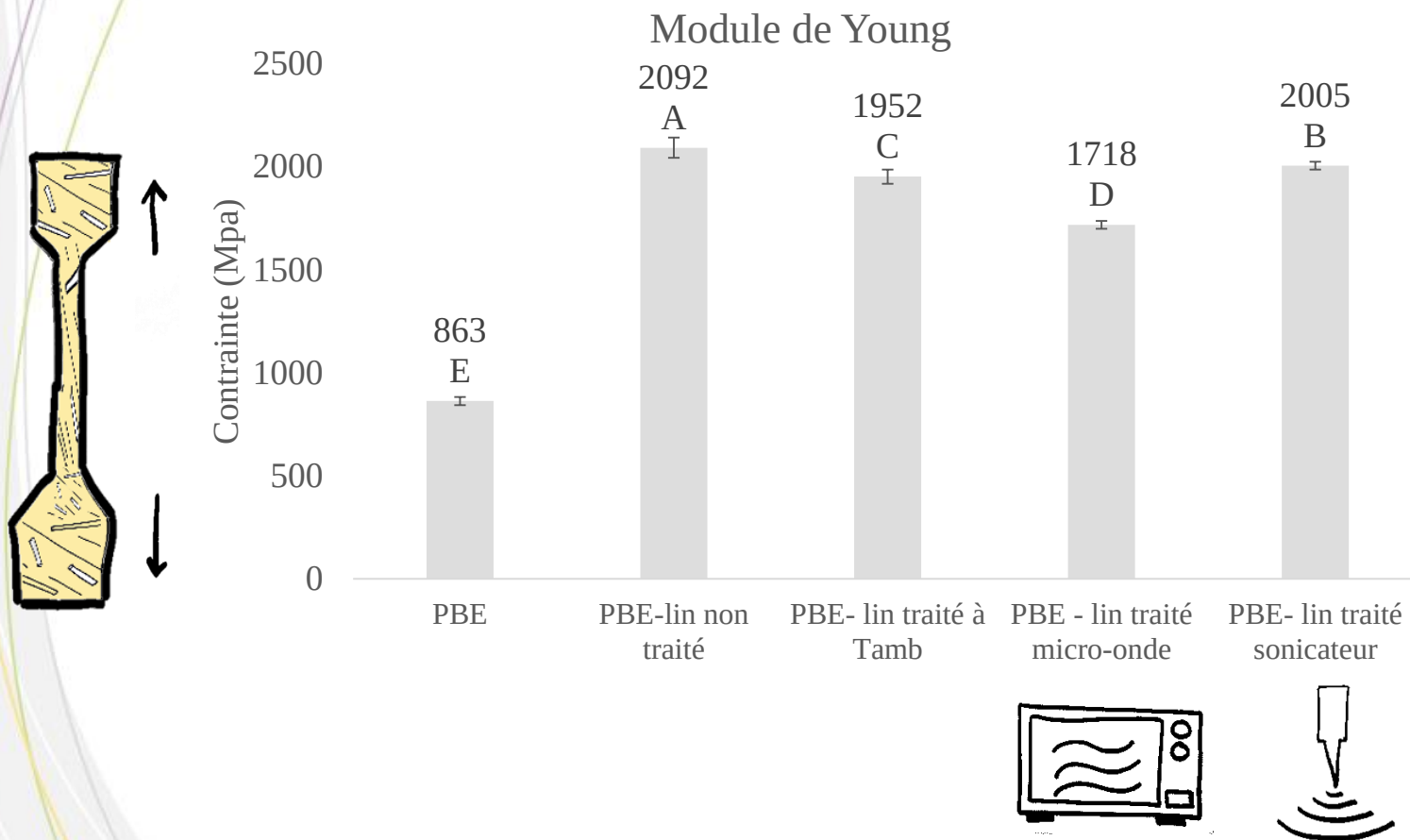
Assistance physique du traitement et changement d'échelle



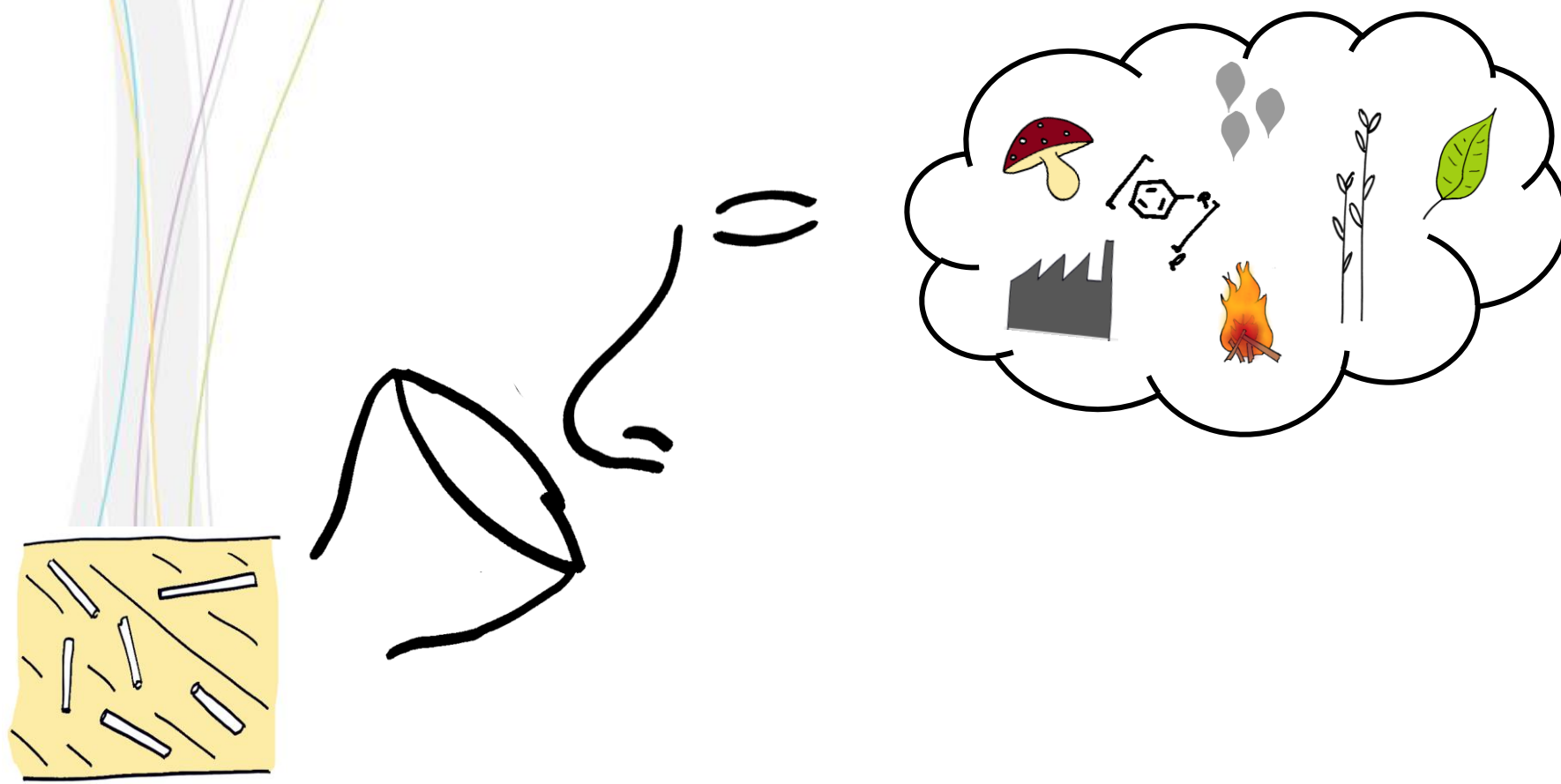
Préparation biocomposite : extrusion assistée eau



Les biocomposites à base de lin non traité et lin après ultrasons ont les modules d'élasticité les plus élevés

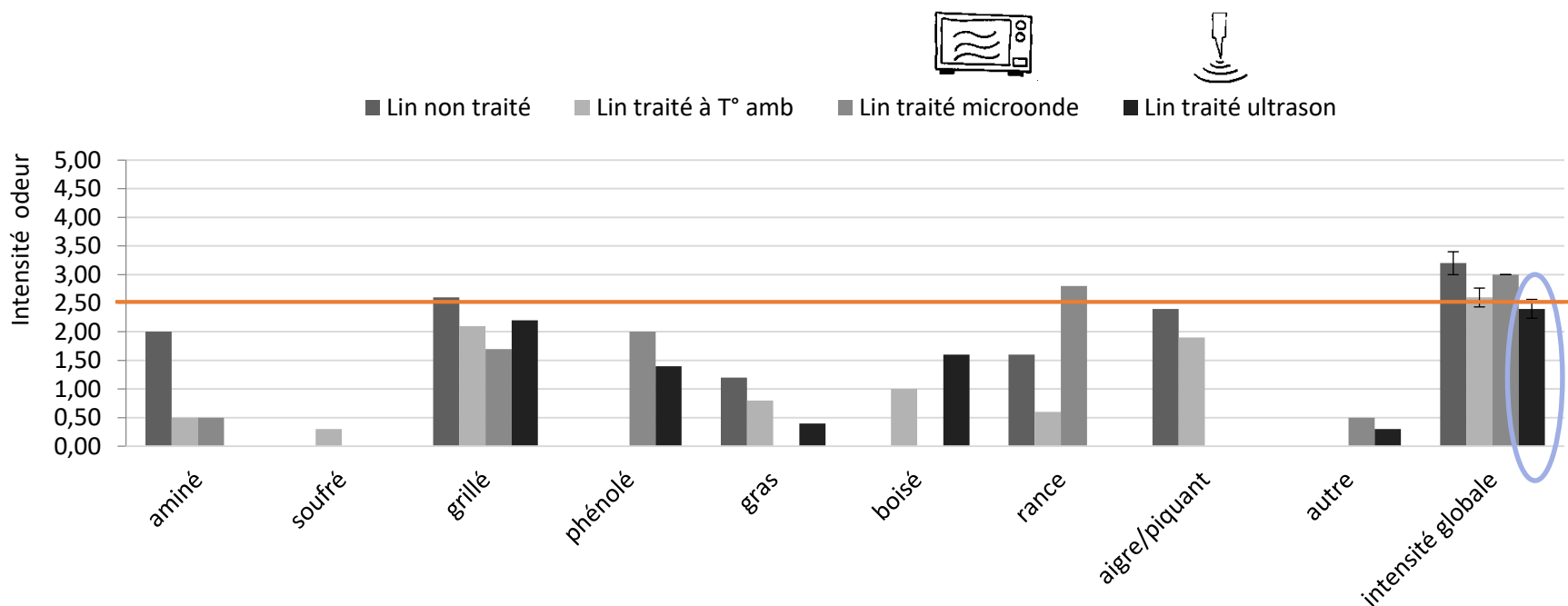


Les aspects sensoriels



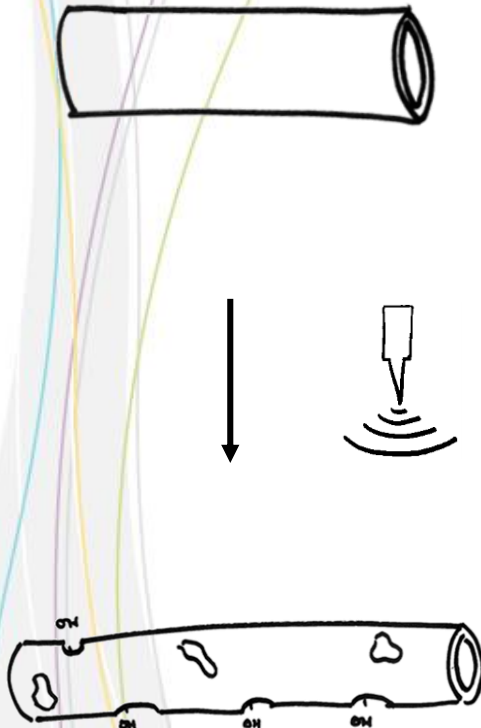
Les aspects sensoriels

Caractérisation qualitative et quantitative de l'odeur par un panel expert selon un standard automobile



Tendance à la réduction de l'odeur pour le traitement par ultrason

Conclusion



- Fibres blanchies
- Résistance mécanique similaire
- Tendance à la réduction de l'odeur pour le traitement par ultrason

14.00 COMPOSENS - Composites polymères-fibres naturelles

Traitement des fibres naturelles, impact de l'extrusion sur la longueur des fibres, propriétés olfactives, imprégnation de fibres



- CRITT MDTs - Mohamed Boudifa

- ULiège Gembloux Agro-Bio Tech - Sophie Morin



- INRAE UMR FARE - Françoise Berzin

- Certech – Marie Demeyer & Pierre Le Maitre



- Vidéo COMPOSENS



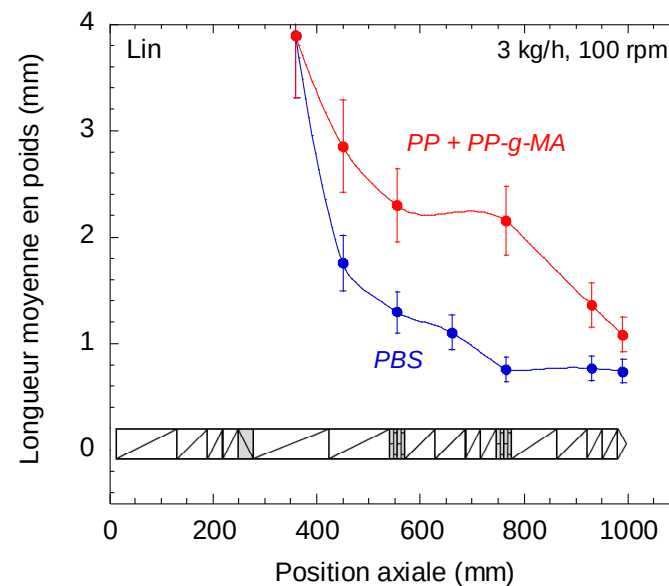
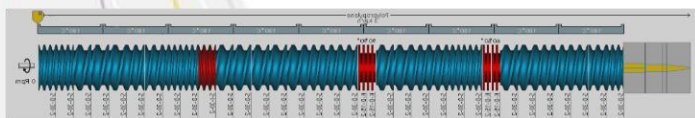
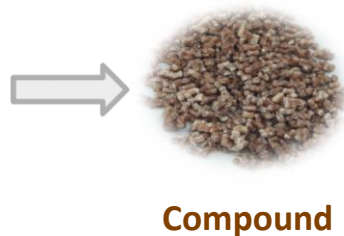
Extrusion de composites en bivis

Contexte

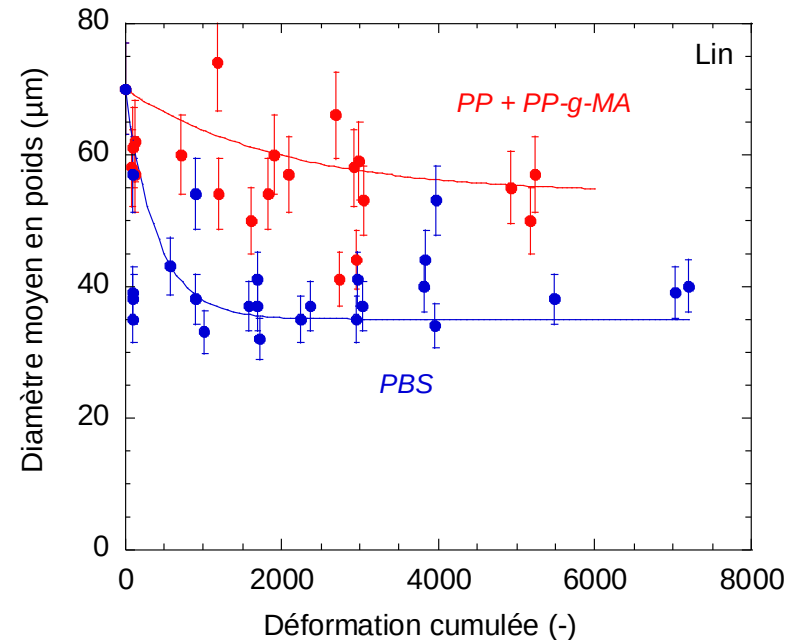
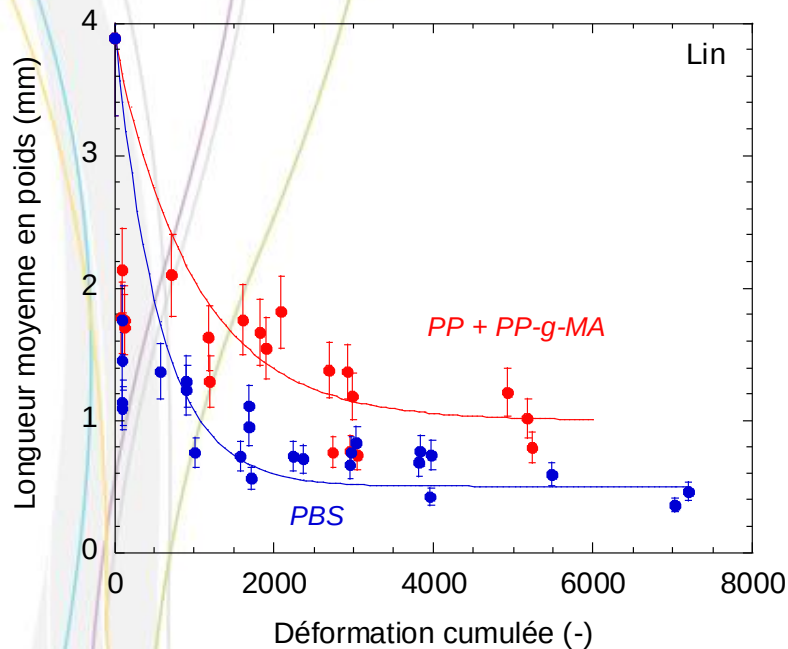
- Etudier le rôle de la polarité de la matrice polymère (PP + PPgMA et PBS) sur l'influence du défibrage des fibres (lin et chanvre) au cours du procédé
- Etudier les mécanismes de défibrage en tenant compte de la rhéologie de la matrice et de la polarité

Objectifs

- Comprendre le rôle de la polarité et de la viscosité de la matrice sur les phénomènes de casse des fibres lignocellulosiques



Evolution des longueurs et diamètres des fibres

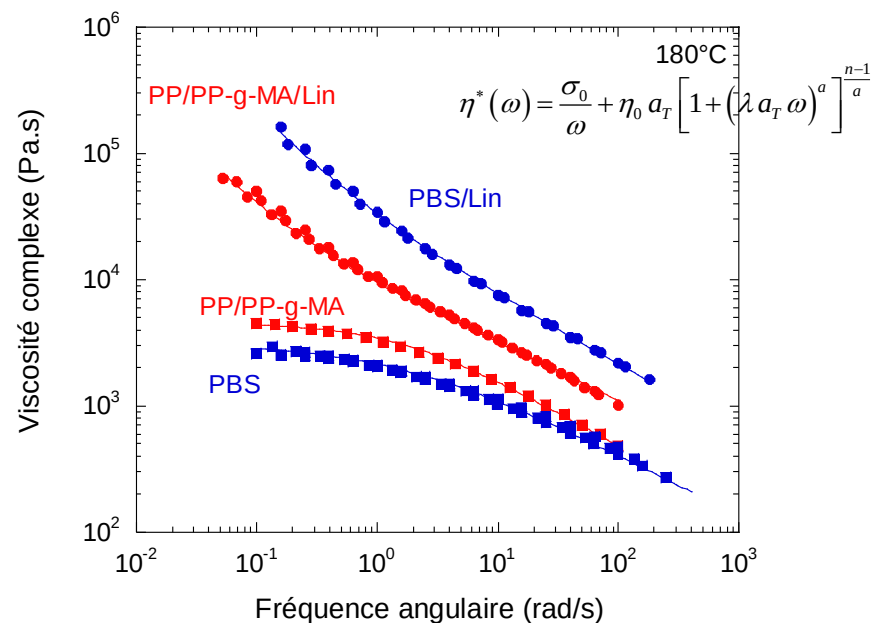
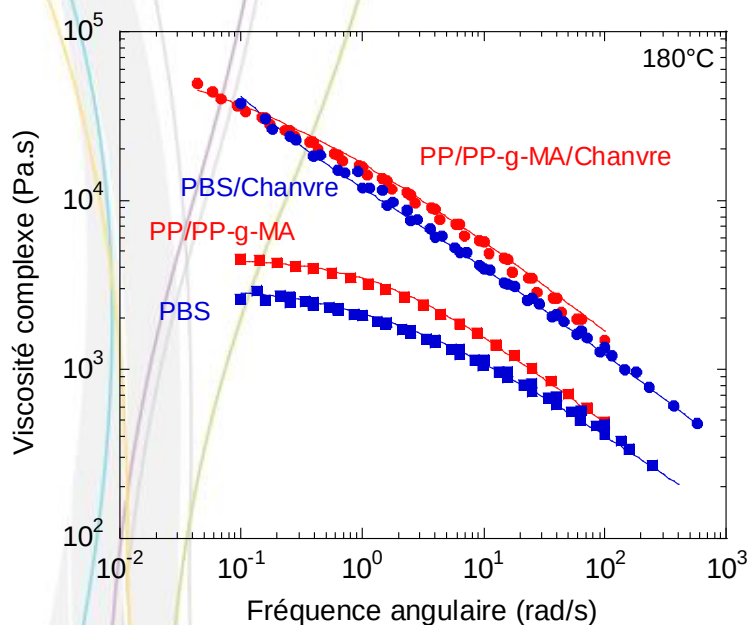


Kinetic constant	PP/PP-g-MA/flax	PBS/flax	PP/PP-g-MA/hemp	PBS/hemp
k_L	1.5×10^{-3}	1.8×10^{-3}	0.8×10^{-3}	2.0×10^{-3}
k_D	0.7×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}

Résultats marquants

- Longueurs et diamètres plus faibles avec le PBS qu'avec le PP+PPgMA
- Rôle de la polarité de la matrice prépondérant sur les phénomènes de casse des fibres (adhésion fibre/matrice plus importante)
- Comment mesurer/caractériser l'adhésion ?

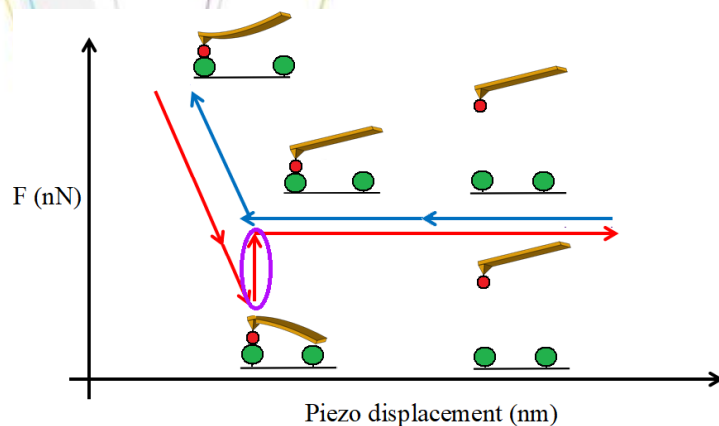
Caractérisation rhéologique des composites



Résultats marquants

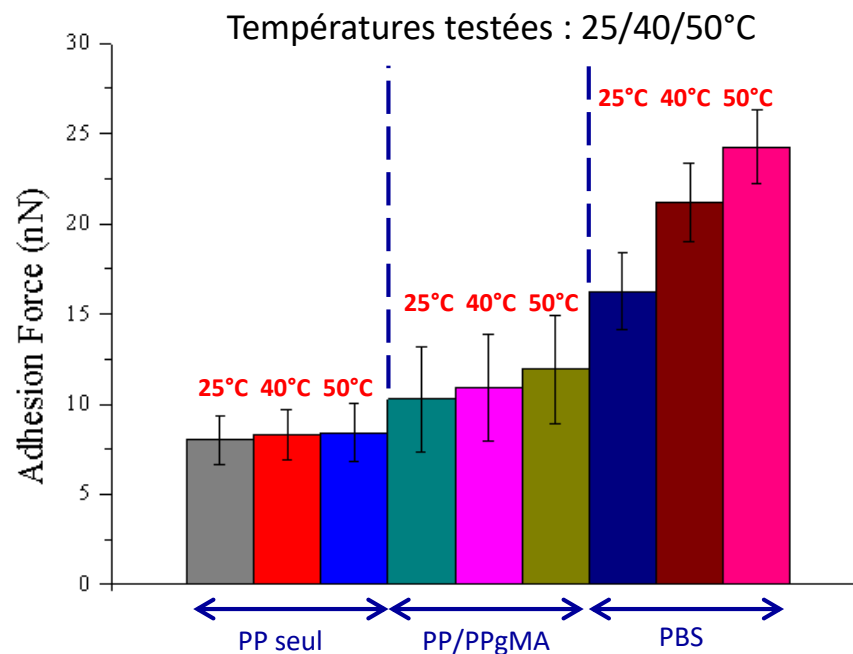
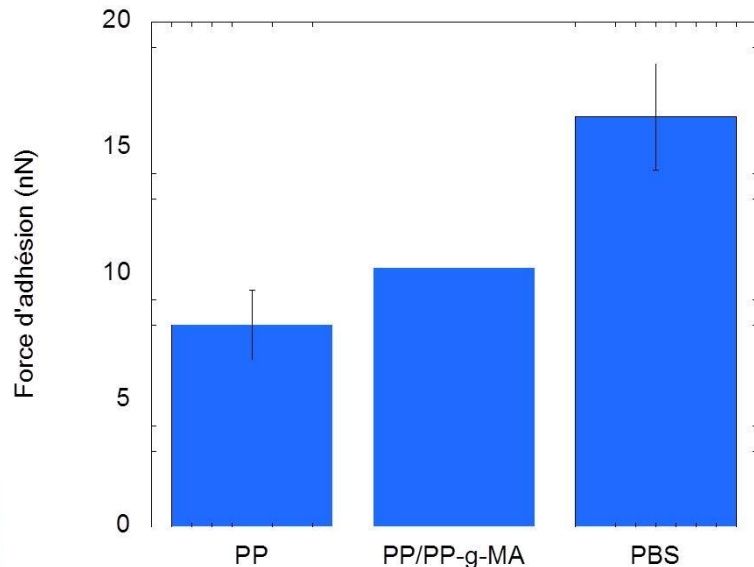
- Viscosité complexe fonction de nombreux facteurs : viscosité de la matrice, taux et dimensions des fibres, état de dispersion, interactions entre les fibres...
- Interactions fibres/PBS plus fortes que fibres/PP+PP-g-MA
- Interactions dues à des liaisons hydrogène entre les groupes ester du PBS, les groupes anhydride maléique du PP-g-MA et les groupes hydroxyles de la cellulose

Caractérisation par AFM (pointe cellulose)



- Mesurer l'interaction (forces d'adhésion) entre une pointe fine standard recouverte de cellulose et dans la surface du polymère
- Avec pointe cellulose : la matrice polaire a une affinité plus importante qu'avec la matrice apolaire :

$PP < PP/PPgMA < PBS$



14.00 COMPOSENS - Composites polymères-fibres naturelles

Traitement des fibres naturelles, impact de l'extrusion sur la longueur des fibres, propriétés olfactives, imprégnation de fibres

- CRITT MDTs - Mohamed Boudifa

- ULiège Gembloux Agro-Bio Tech - Sophie Morin



- INRAE UMR FARE - Françoise Berzin

- Certech – Marie Demeyer & Pierre Le Maitre



- Vidéo COMPOSENS



Interest of automotive industry for bio composites

Almost every car manufacturer proposes an ecological label* :



Renault



Seat



Ford



BMW

Use of bio-based / bio-composites materials* :

PARTS	CAR MANUFACTURER NON EXHAUSTIVE	VEHICLES NON EXHAUSTIVE
Lateral Shelf Door Panel Trims Seats (Foam or back seat body shell) Trunk Carpet Central Armrest ...	PEUGEOT CITROËN	C3 Pluriel, C4, C5, C8, 607, 807
	TOYOTA	Premium (Prius)
	MERCEDES	Classe A, C, E, S
	FORD	Lincoln MKX, Ford F-150, Super Duty
	BMW	BMW I3



Hemp plastic interior of a car door



Hemp plastic automobile glove box

Development of low odour & low emission biocomposite materials

Extrusion (polymer + 20wt% Hemp)



Compacted
hemp fiber

+



PP
polymer

+ or not



Remediation
agent



Reference composites obtained

2- Composite tensile
plates



1- Composite pellets
(PP + hemp)



Static conditioning and
sampling the gas phase
on specific cartridge



Reducing undesirable odour/VOC of PP/hemp composites

Comparison of composites formulations

A) Test carried out according to an automotive standard

Static ageing during 2h at 70 °C

PP + hemp (Composite)

PP + hemp + 0,5 % remediation agent (Composite + 0,5% R.A.)

PP + hemp + 1 % remediation agent (Composite + 1% R.A.)

B) Sampling of the gas phase on specific cartridge (Tenax®) or in Tedlar® bag

C) Analyses

A

Quantitative analyses of odorous compounds by measurement after dilution

Dynamic olfactometry

Accredited method EN 13725



B

Qualitative analyses of odorous compounds by evaluation according « **champ des odeurs** » with expert panels

Accredited by french OEM (ISO12219-7 and ISO5496)



VOC analysis

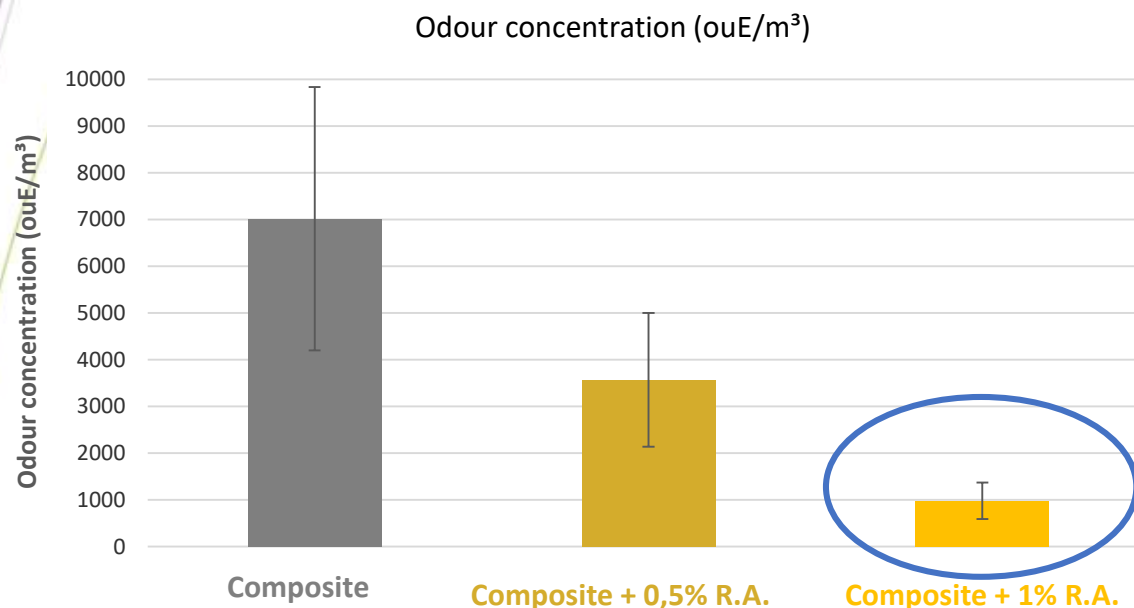
VOC and odour analysis by TD-GC-sniffing/MS

C

Thermal Desorption-GC×GC-TOF(HR)MS analysis

D

A Quantitative analyses of odour by dynamic dilution olfactometry



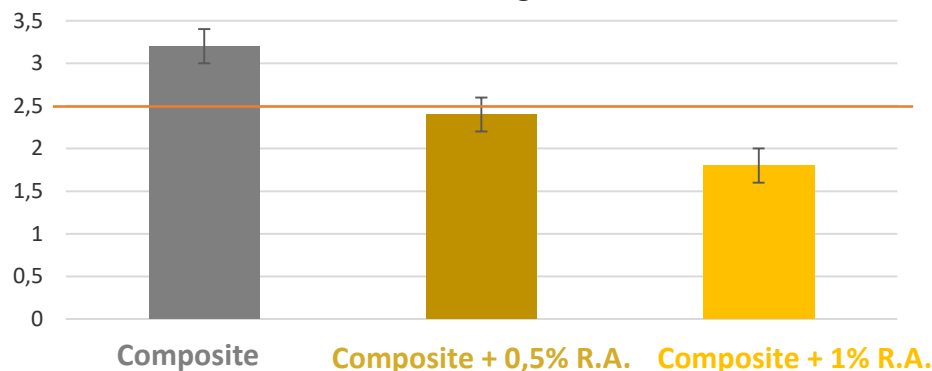
→ A difference between olfactometric results is considered as significant when at least a factor 2 is observed between 2 evaluations

→ 1% of remediation agent appears to be the most active at this stage

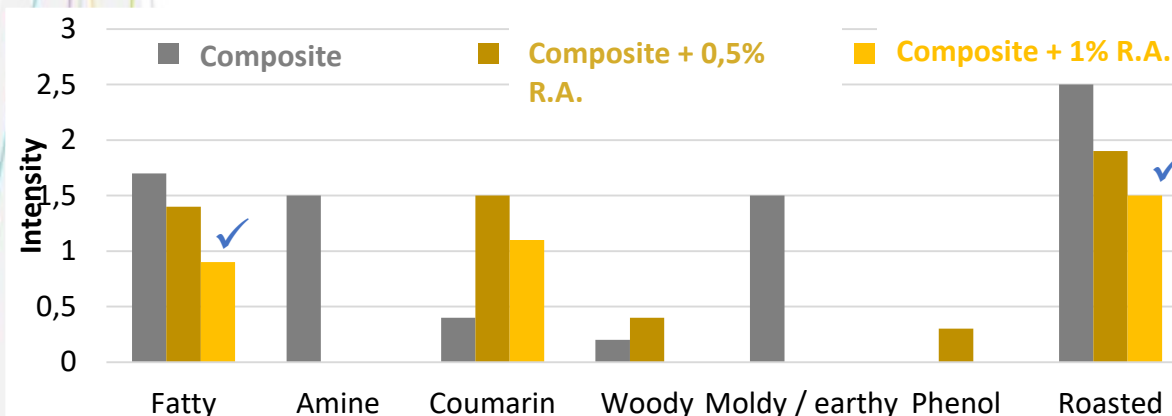
B

Quantitative analyses of odour by intensity scale and qualitative analyses by the « champ des odeurs » methodology

Comparison of bio-based formulations with remediation agents



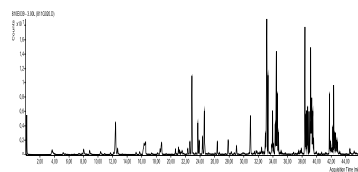
→ The biocomposite + **remediation agent (1%)** is a candidate to meet automotive specifications in terms of odour intensity



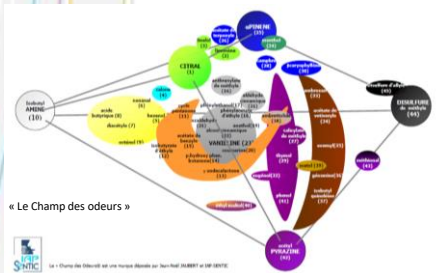
→ The **remediation agent** decreases the fatty and roasted notes (confirmed with 2 experiments)

C

VOC and odour analysis by TD-GC-sniffing/MS



Correlation
chemistry/odour



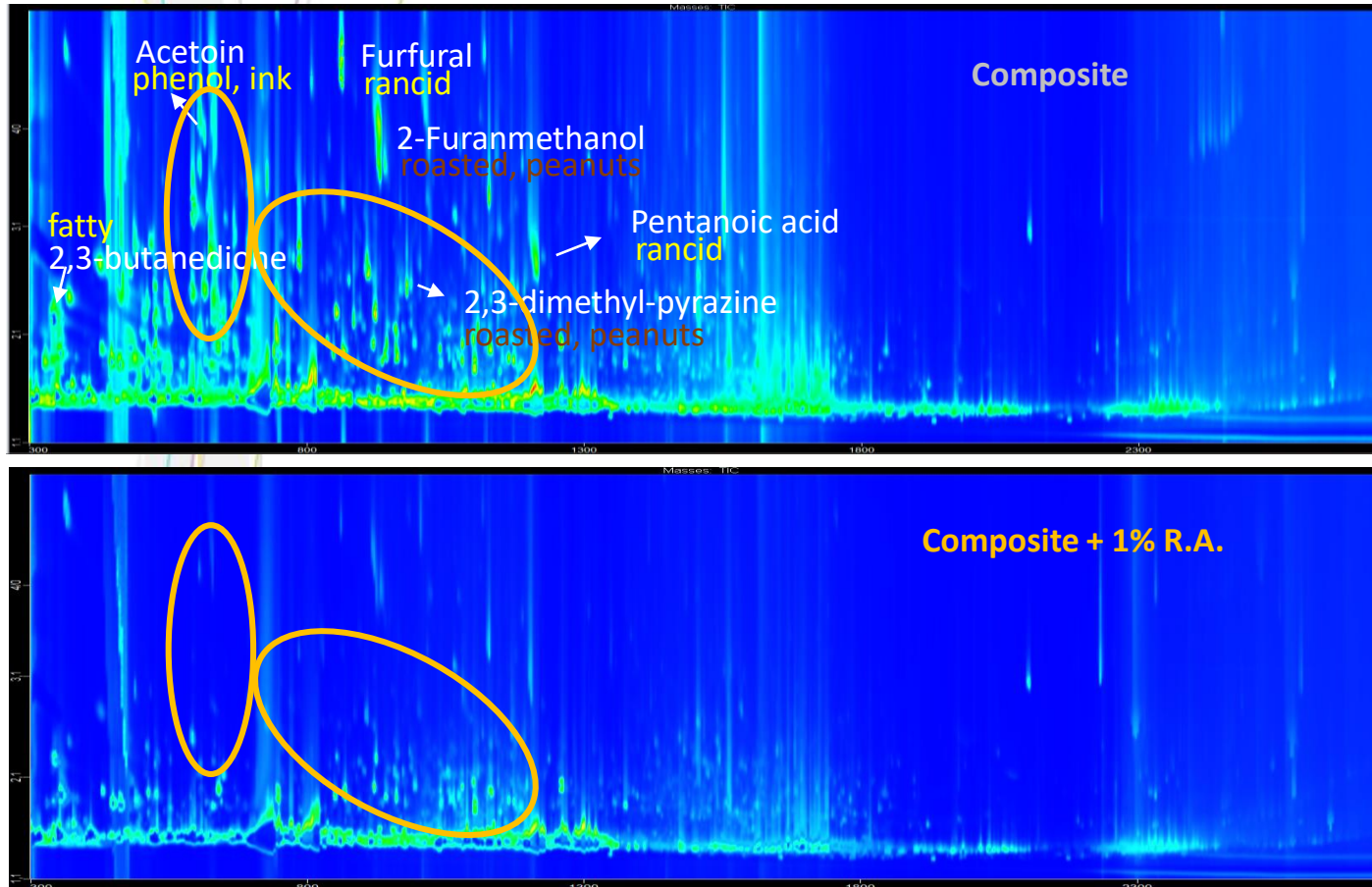
- Trained
sensorial expert
- Descriptors +
Intensity scale

Composite

T.R. (min.)	N° CAS	Analyte	Standard	Conc. (µg/m³)	Références "Champ des Odeurs"	Evocation	Intensité
6,33	75-50-3	Trimethylamine	NA		Trimethylamine	note aminée, poisson	2,5
7,81	123-38,6	Propanal	NA		cis-3-Hexenol	note verte, herbe coupée	1,5
12,15	123-72-8	Butanal	Nonanal	4	Acide butyrique	note rance	2
12,41	431-03-8	2,3-Butanedione	MIBK	50	Diacetyl	note grasse, beurrrée	1,5
15,71	590-86-3	Butanal, 3-methyl-	Nonanal	5	cis-3-Hexenol	note verte, herbe coupée	3
16,32	4170-30-3	2-Butenal	Nonanal	24	Isobutyrate d'éthyle	note fruitée, ananas	3
16,54	64-19-7	Acetic acid	Toluene	14	Acide acétique	note piquante	2
18,52	110-62-3	Pentanal	Nonanal	7	cis-3-Hexenol	note verte, herbe coupée	3
18,73	600-14-6	2,3-Pentanedione	MIBK	20	Ethyl maltol	note douce, caramel	2,5
21,05	513-86-0	Acetoin	MIBK	7	Phenol	note phénolée, encre	1,5
22,32	1576-87-0	2-Pentenal, (E)-	Nonanal	8	cis-3-Hexenol	note verte, herbe coupée	2
23,71	66-25-1	Hexanal	Nonanal	31	cis-3-Hexenol	note verte, herbe coupée	3
25,19	98-01-1	Furfural	Toluene	<1,7	Acide butyrique	note rance	2
26,89		Non identifié	Toluene	<1,7	Acétate de benzyle	note solvant, peinture	1,5
27,58		Non identifié	Toluene	<1,7	cis-3-Hexenol	note verte, herbe coupée	3
27,86	98-00-0 + 110-43-0	2-Furanmethanol + 2-Heptanone	Toluene	11	2-Acetyl pyrazine + solvant	note grillée, cacahuètes + note solvant	2,5
28,29	111-71-7	Heptanal	Nonanal	4	Limonène	note fraîche, agrumes	3
29,23	5910-89-4	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	Toluene	<1,7	2-Acetyl pyrazine	note grillée, cacahuètes	2,5
29,71	109-52-4	Pentanoic acid	Toluene	<1,7	Acide butyrique	note rance	1,5
31,48	3777-69-3	Furan, 2-pentyl-	Toluene	<1,7	Limonène	note fraîche, agrumes	1,5
31,71		Alcane non identifié	n-Octane	3	1-Octen-3-ol	note fraîche, champignons	2,5
32,46		Alcane non identifié	n-Octane	6	solvant	note solvant	2
32,77	124-13-0	Octanal	Nonanal	5	Limonène	note fraîche, agrumes	3
34,61	112-40-3 + 108-95-2	Dodecane + Phenol	Toluene	35	Phenol	note phénolée, encre	2,5
35,13	100-51-6	Benzyl alcohol	Toluene	<1,7	Nonanal	note verte, concombre	3
35,61	98-86-2	Acetophenone	Toluene	<1,7	Ethyl maltol	note douce, caramel	2
36,11		Non détecté			2-Acetyl pyrazine	note grillée, cacahuètes	2
37,14		Alcane non identifié	n-Undecane	<1,7	solvant	note solvant	3
37,35	18829- ^{EC} 6	2-Nonenal, (E)-	Nonanal	<1,7	Nonanal	note verte, concombre	3
39,69		Non identifié	Toluene	<1,7	Undecanal	note verte, coriandre	2
40,69		Non identifié	Toluene	<1,7	Eugenol	note épice, clou de girofle	2,5
41,20		Non identifié	Toluene	<1,7	b-Caryophyllene	note épice, cèdre	2,5
42,74		Alcane non identifié	n-Pentadecane	9	boisé	note boisée	2,5
42,91		Alcane non identifié	n-Pentadecane	<1,7	boisé	note boisée	2,5

D

VOC analysis by TD-GC×GC-TOF(HR)MS



GC×GC-TOF(HR)MS is a powerful tool to correlate Odour/VOC when it is not straightforward

Développement d'une méthode d'imprégnation



Filière en W



Dérouleur et passage du toron dans la filière



Bain de conformation

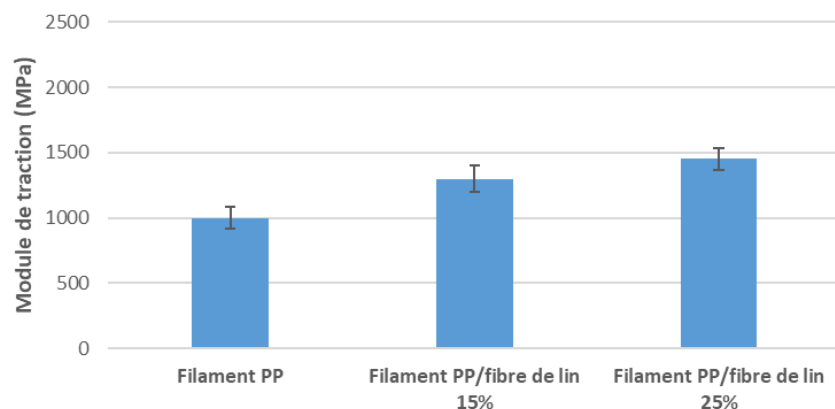


Tireur et système d'enroulement

- Filière en W designée pour l'imprégnation en continu
- Bain de conformation et système d'enroulement adaptés aux forces et vitesses d'essais
- Permet d'obtenir des filaments pour impression 3D

Développement d'une méthode d'imprégnation

Module



→ Fibres naturelles (lin – 2400 tex) : force de rupture d'environ 15 N

→ Paramètres importants : choix et débit du polymère, vitesse de tirage, quantité de fibres

→ Pour un filament de 3mm de diamètre : teneur en fibre de maximum 25% en poids avec un PP (MFI = 110 g/10')

→ Augmentation de la rigidité de 30 à 45%



Filament imprégné (15%wt)



Filament imprégné 25%wt

14.00 COMPOSENS - Composites polymères-fibres naturelles

Traitement des fibres naturelles, impact de l'extrusion sur la longueur des fibres, propriétés olfactives, imprégnation de fibres



- CRITT MDTs - Mohamed Boudifa
- ULiège Gembloux Agro-Bio Tech - Sophie Morin
- INRAE UMR FARE - Françoise Berzin
- Certech – Marie Demeyer & Pierre Le Maitre
- Vidéo COMPOSENS

