

Journées ECOTECHNOLOGIES 2012



Technologie de radiation pour fibres agro-sourcées

RAFIA

G. Tataru¹, A. Pruvost², A. Monnier³, A. Baillié², X. Coqueret¹

¹URCA, ICMR, CNRS UMR 7312, BP 1039, 51687 Reims, France
gabriela.tataru@univ-reims.fr

²IFTH, 1 rue Métissages, 59060 Roubaix, France

³IFTH, avenue Guy de Collongue, 69134 Écully, France

RAFIA

Le projet RAFIA a pour but d'introduire la photopolymérisation par UV dans l'industrie textile, pour un plus **faible impact environnemental et économique.**

L'originalité de ce travail est d'assurer une **démarche de production durable** tant sur :

- *l'origine des matériaux*
- que sur les *procédés utilisés.*

Janvier 2011 - Septembre 2014

- **IFTH (CTI) – Roubaix (59)**

- Coordination
- Initiateur du projet
- Développement technologique



- **ICMR (UNIV) – Reims (51)**

- Coordination scientifique
- Polymérisation de monomères par UV



- **TVE (PME) – Le Ronssoy (80)**

- Seule entreprise française de production d'emballage en filet de légumes
- Stratégie de développement durable et d'innovation
- Extrusion du film PEHD (polyéthylène haute densité)
- Tricotage des sacs individuels et en rouleaux, filets, toiles et gaines sur métiers



Objectifs et enjeux

➤ Synthèse et caractérisation d'une nouvelle chimie

- Cinétiques de réaction
- Paramètres de polymérisation

➤ Développement technologique

➤ Compréhension de la relation

Nature chimique du monomère et Réseau macromoléculaire

➤ Validation des procédés de radiation par UV

Approche économique

Evaluation de l'impact réel sur l'environnement

➤ Valider les performances du produit final

Caractérisation des propriétés mécaniques

➤ Mise en œuvre dans les procédés textiles

Croisement entre propriétés/Applications visées

Généralités sur la PhotoPolymérisation

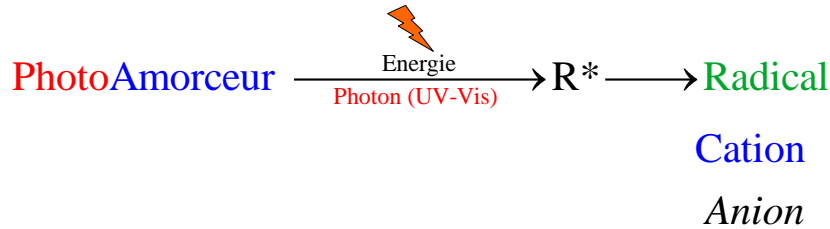
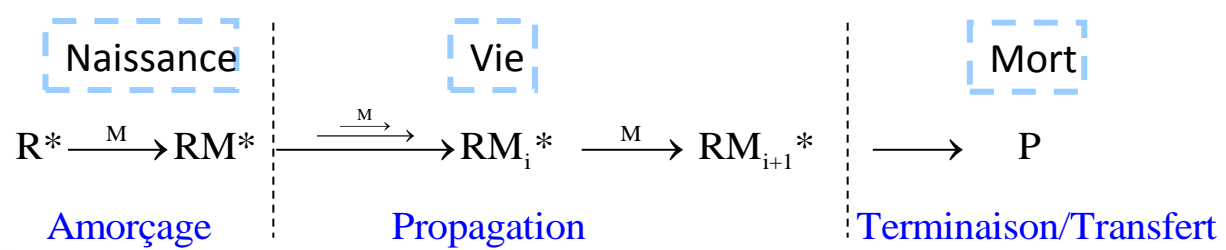
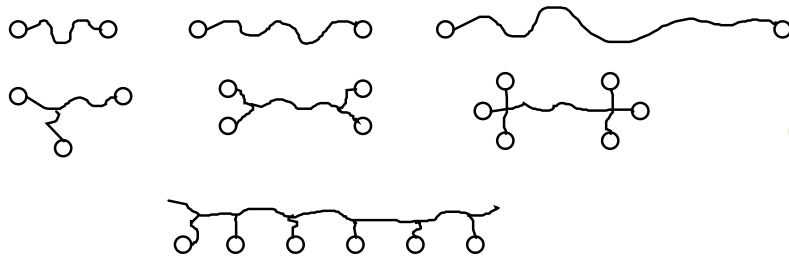
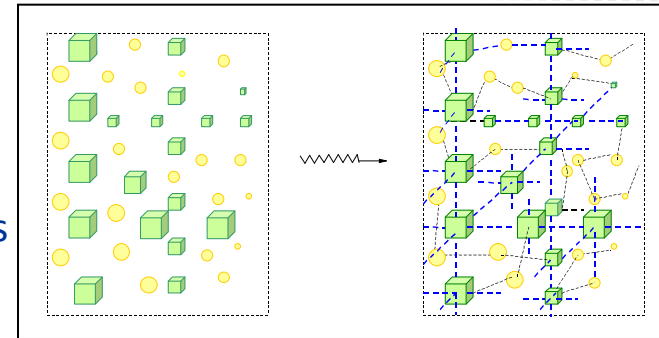


Photo-amorceurs radicalaires
 Photo-amorceurs cationiques

- **Formation d'un réseau tridimensionnel**
- **Formulation**
 - Pré-polymère, viscosifiant et/ou diluants réactifs
 - Amorceur
 - Additifs
 - Charges, agents de renforcement, Pigments



Etat initial

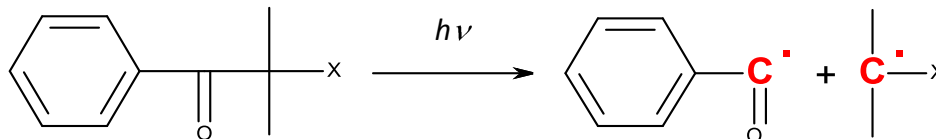
- Solution
- Liquide 100% réactif

Paramètres de traitement

- Type de rayonnement
- Dose (totale, fractionnée)
- Intensité
- Température, inertage

Photo-amorceurs radicalaires

Type I - Norrish I:



Type II:

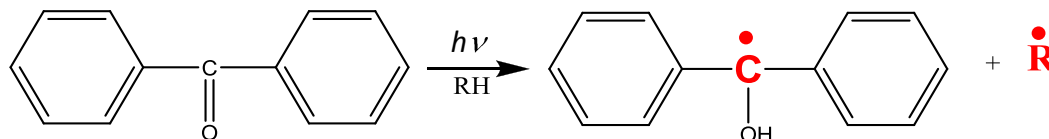
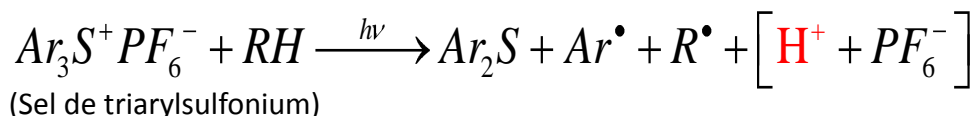
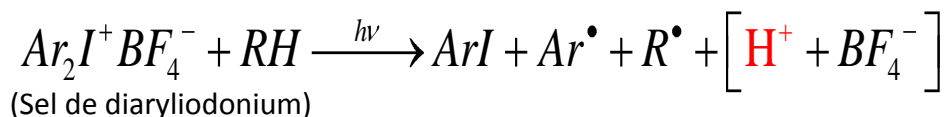


Photo-amorceurs cationiques

I. Sels d'onium: acides de Brönsted

(les plus couramment employés)

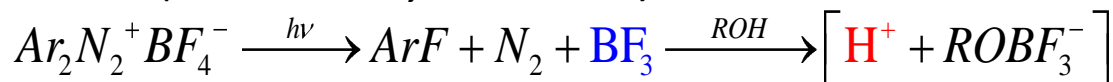


$$\lambda_{\text{Iodonium}}^{\text{Amax}} = 240\text{nm};$$

$$\lambda_{\text{Sulfonium}}^{\text{Amax}} = 315\text{nm}$$

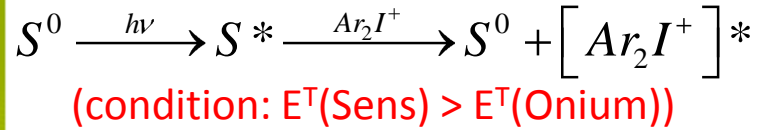
II. Sels de Cp Fer arène: acides de Lewis

(et le sel d'aryldiazonium)

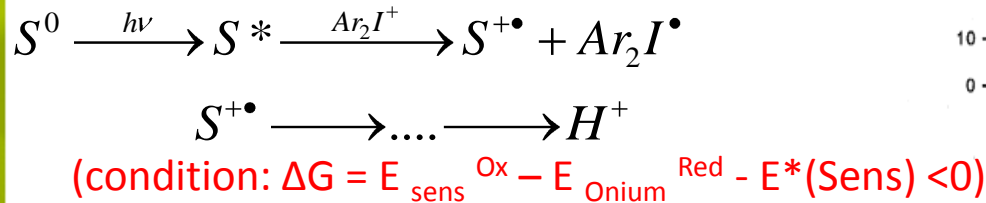


Mécanismes

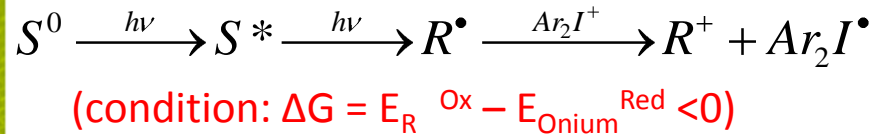
I. Transfert d'énergie



II. Transfert électronique -via un exciplexe

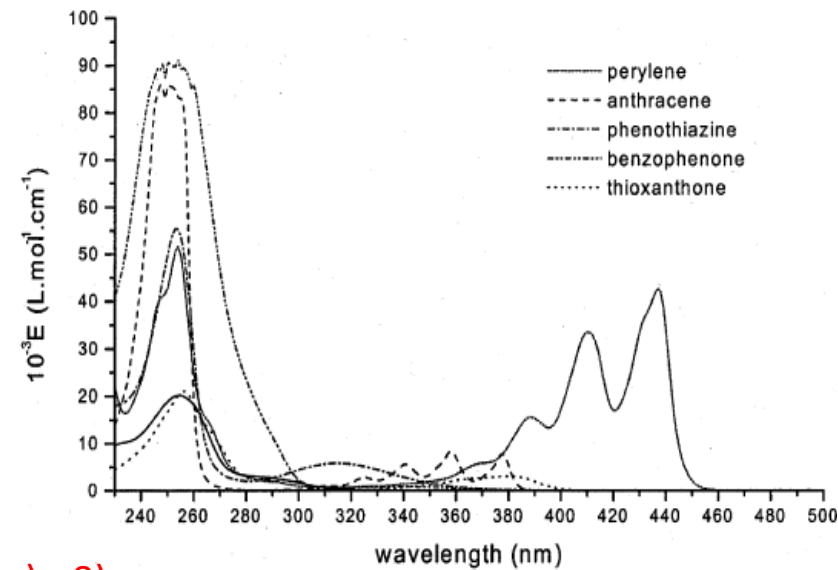


III. Réduction par des radicaux libres produits par photolyse



ex. thioxanthone

$$\lambda_{\text{ITX}}^{\text{Amax}} = (330 \text{ } 400)\text{nm}$$



Polymérisation sous rayonnement

C
O
M
P
A
R
A
I
S
O
N

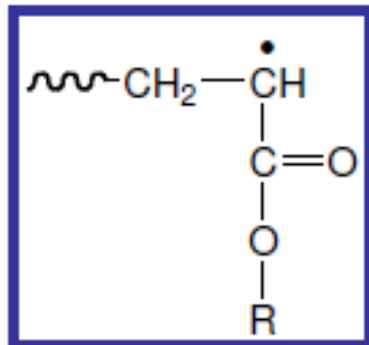
Radicalaire (90 - 95) %

- Inhibé par l'oxygène
- Terminaison rapide
- Contraction volumique
- Vaste gamme de monomères, pré-polymères et amorceurs

Polyester insaturé-styrène

Résines thiol-polyènes

Résine **acrylates** et méthacrylates



Ionique – Cationique (5 - 10%)

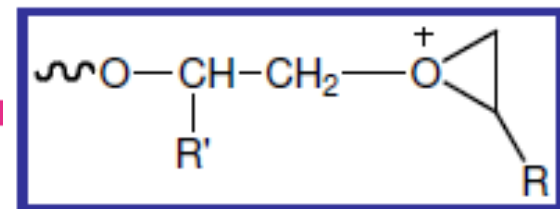
- Inhibé par les nucléophiles
- Caractère vivant
- Vitesse de polymérisation plus faible que celle des systèmes radicalaires
- Moindre choix des réactifs, coût plus élevé

Hétérocycles oxygénés (*Faible retrait*)

Éthers vinyliques

(*plus grande réactivité que les époxydés*)

Glycidyl vinyléthers



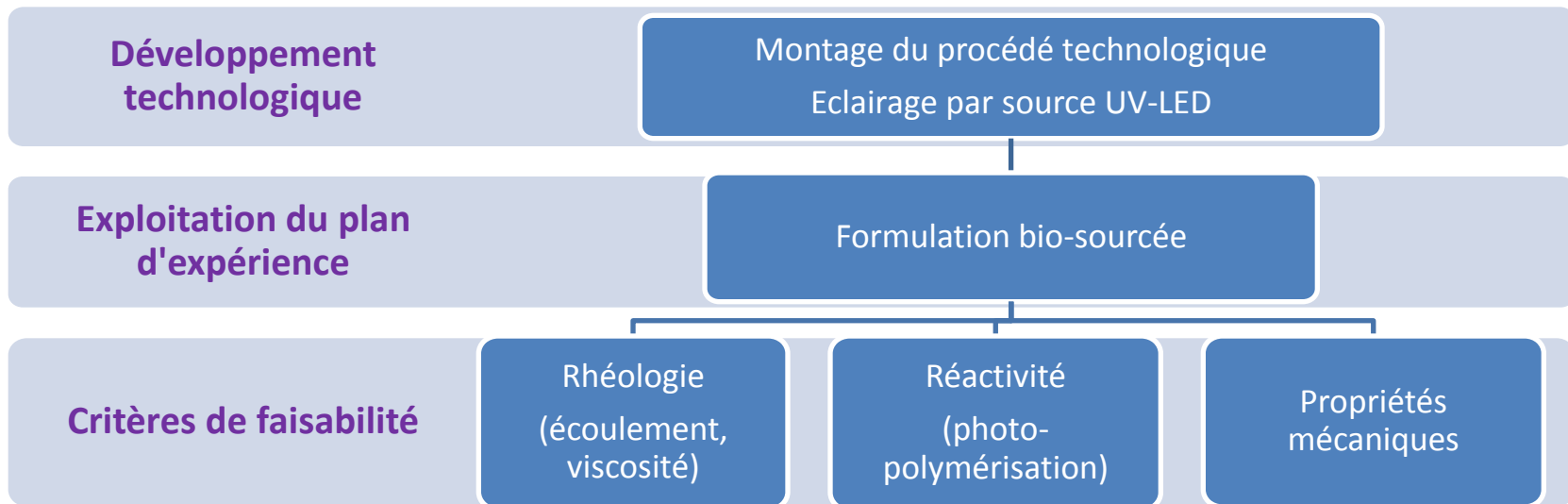
Projet RAFIA : Photo-polymérisation

Avantages technologiques, environnementaux et industriels

- Réduction globale de 67 % de la consommation énergétique:
 - ✓ Temps de chauffe réduit;
 - ✓ Installation rapide sans chaleur, pression ni solvant;
- Augmentation des cadences de production:
 - ✓ Temps de cuisson réduits;
 - ✓ Réactivité en photochimie;
 - ✓ Systèmes automatisés plus compacts;
 - ✓ Temps de mise en route réduit;
 - ✓ Production à flux tendus;
 - ✓ Possibilité de petites séries...
- Pollution atmosphérique limitée:
 - ✓ Formulations sans solvant;
 - ✓ Faible rejet de COVs ou HAPs;
- Les produits polymères obtenus par photo-polymérisation ont des caractéristiques techniques comparables avec celles obtenus par voie thermique:
 - ✓ Bonne résistance aux solvants et à l'abrasion;
 - ✓ Excellente qualité de la surface;
 - ✓ Degré de conversion très élevé.

L'association d'une **résine agro-sourcée** avec un procédé de mise en œuvre à faible impact énergétique permet de respecter les exigences croissantes des autorités de **protection de l'environnement** tout en facilitant l'acceptation du **marché par un marketing «bio» et/ou «vert»**.

Démarche



Formulation bio-sourcée

- Pré-polymères réactif (**ME**)
- Monomères - diluants réactifs (**MED**)
- Pré-polymères viscosifiant (non-) réactif (**MV**)
 - Photoamorceur cationique
(essais: UV et VIS - **SyPh**)
(SyPh=PS:PA:DH)

Paramètres de traitement:

- Effet de polymères viscosifiants
 - Nature du rayonnement
(poly- ou mono-chromatique)
- Puissance du rayonnement
(distance de rayonnement)
 - Température...

Formulations bio-sourcées

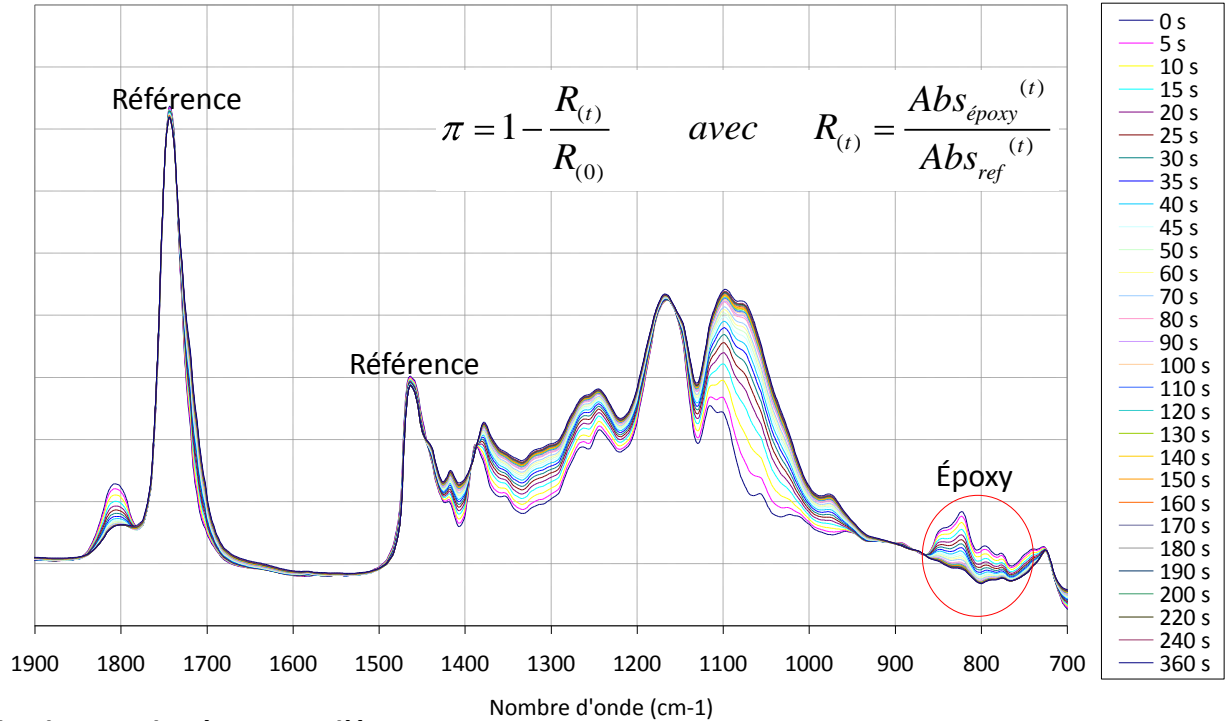
Lampe Hg-Xe
 (P=25 mW/cm²)
 Ar₃S⁺SbF₆⁻ (2% w/w)

Formulation bio-sourcée : Photo-polymérisation sous rayonnement poly-chromatique

Source de rayonnement
 poly-chromatique
 Lampe Xe-Hg

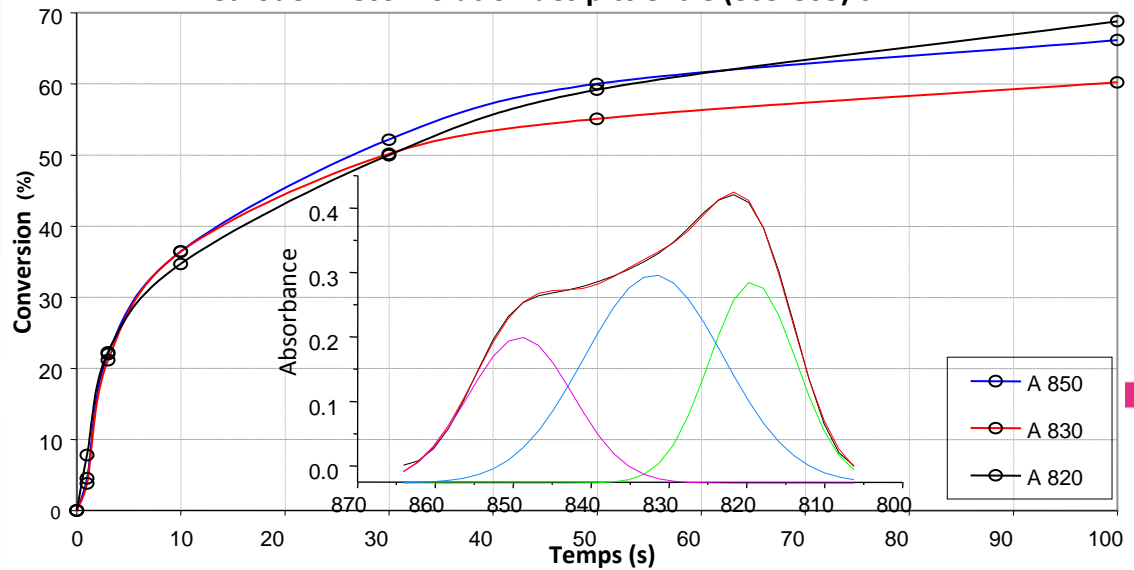


R
E
A
C
T
I
V
I
T
E



Cinétique de photo-polymérisation d'époxy

Méthode - Déconvolution des pics entre (865-805) cm⁻¹



Formulations bio-sourcées A:

Source de rayonnement mono-chromatique

LED 395 nm ($P=1.25 \text{ W/cm}^2$); SyPh= PS:PA:DH



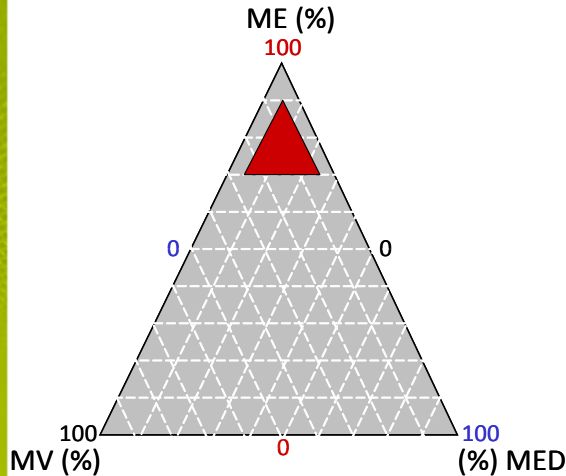
I. Plans de mélange Scheffé (modèle cubique réduit)

Variables: X_i (i: ME; MV et MED)

Réponses: Y_j (j: viscosité; $(R_p)_0$ et π_{max})

N° expériences: $2^n=8$

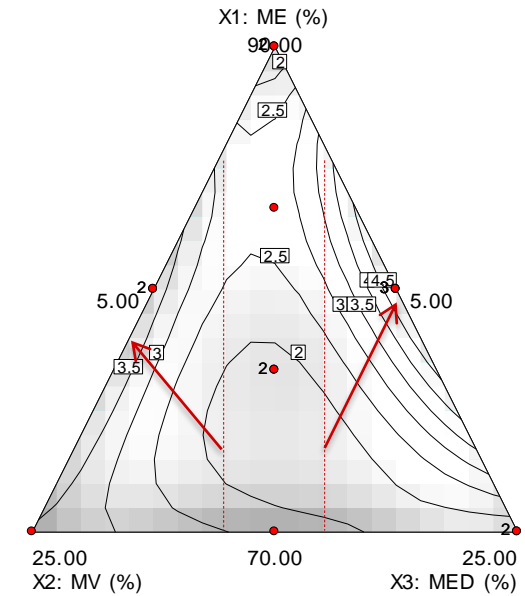
II. Définir le domaine proposé d'étudier



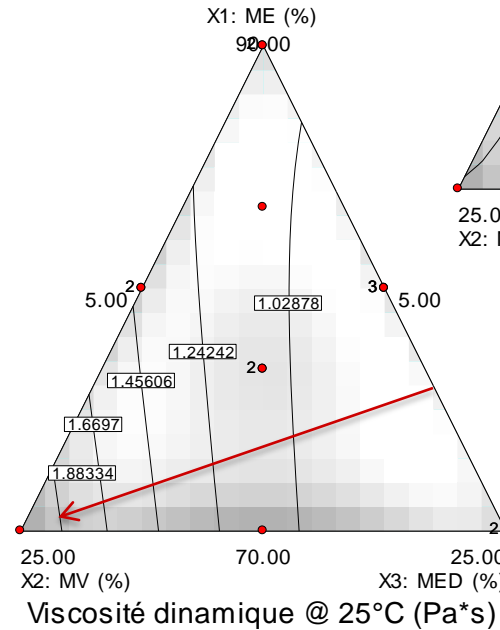
IV. Fonction réponse:

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

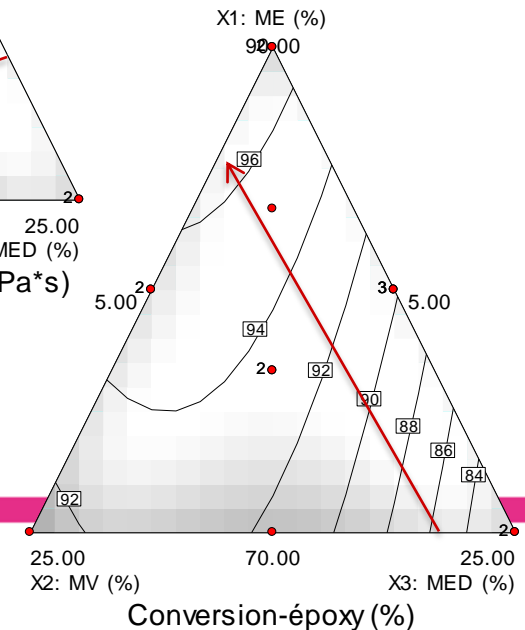
III. Matrices de Scheffé • $(R_p)_0$



• Viscosité



Rp-époxy [(moles/s)/100g A] • π_{max}



[1] RH Myers and DC Montgomery, Response Surface Methodology, John Wiley, New York 1995.

Optimisation par Plan des Expériences (ED)

- Composition des Formulations A -

Formulations bio-sourcées : LED 395 nm (P=1.25 W/cm²); SyPh= PS:PA:DH

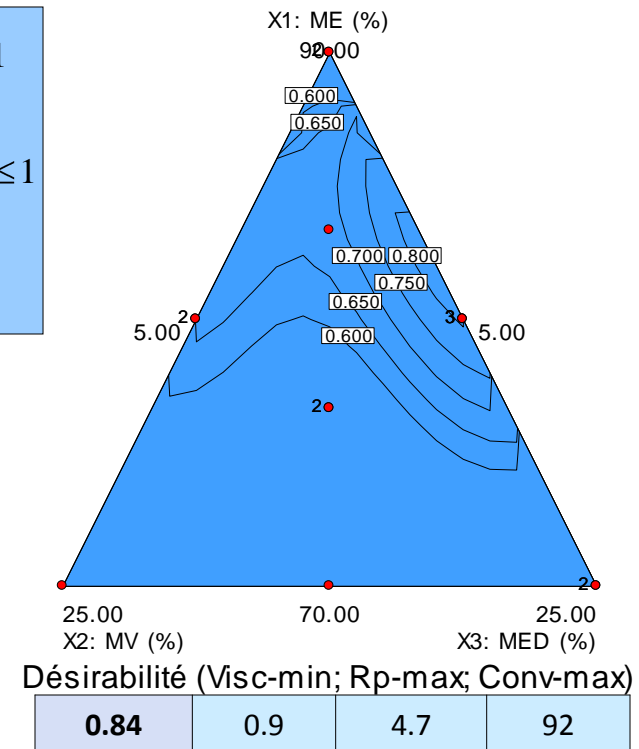
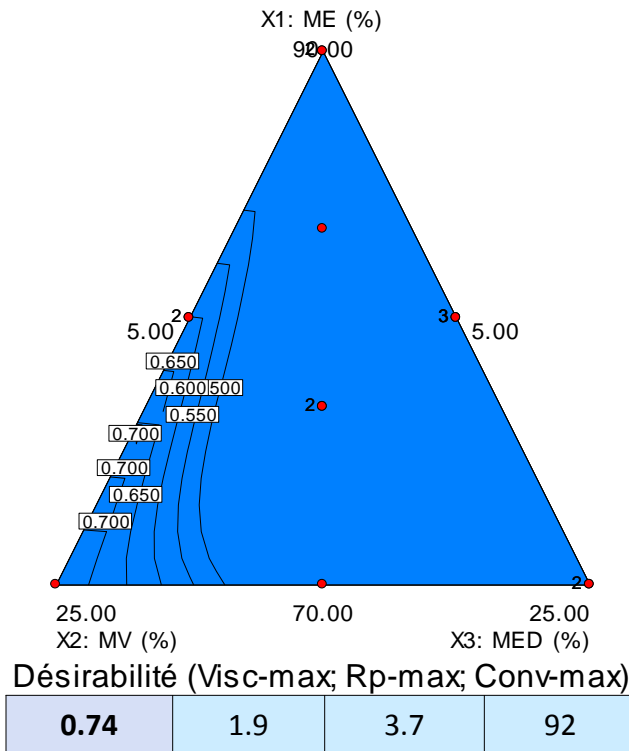
Désirabilité est une méthode de réponse multiple D (X) [1].
La fonction objective simultanée est à la moyenne géométrique de toutes les réponses transformées (di).

Fonction de désirabilité

$$D = \prod_{i=1}^n (d_i^{w_i}); 0 \leq D(X) \leq 1$$

$$d_i = \frac{|Y_i - Y_{\text{average}}|}{Y_{\text{max}} - Y_{\text{min}}}; 0 \leq d(Y) \leq 1$$

$$0 \leq \sum_{i=1}^n w_i \leq 1$$



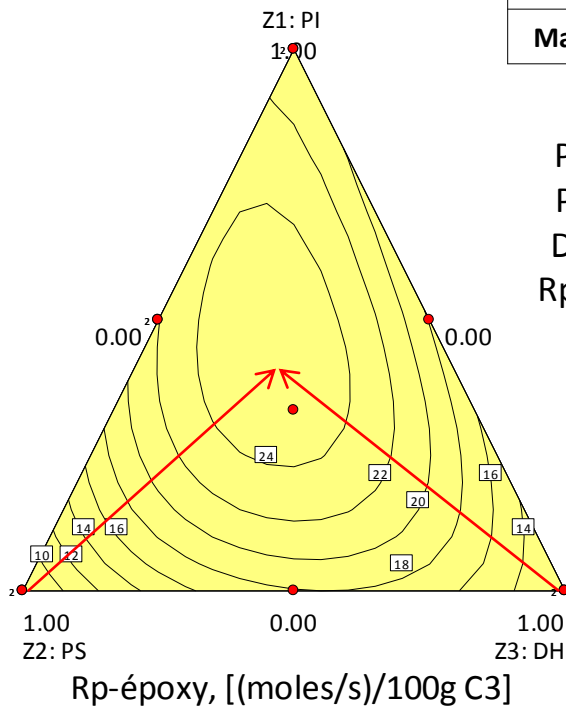
[1] RH Myers and DC Montgomery, Response Surface Methodology, John Wiley, New York 1995.

Optimisation par Plan des Expériences (ED) - Composition de systèmes des amorçage (SyPh) - Formulation bio-sourcée C3 : LED 395 nm (P=1.25 W/cm²)

Plan des expériences Scheffé: Modèle cubique spécial

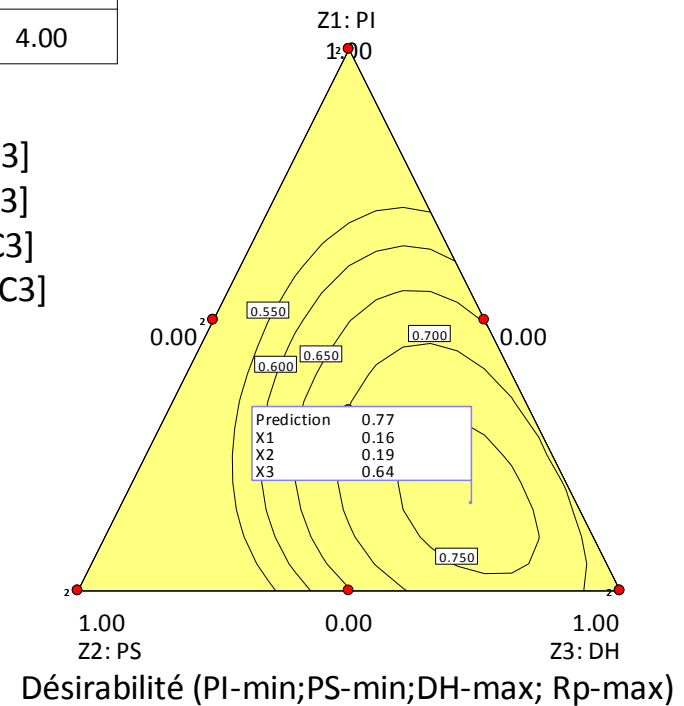
Condition pour SyPh: Val.max→1; Val.min →0

SyPh	PA	PS	DH
Min (%)	1.00	0.20	1.00
Max (%)	4.00	1.00	4.00



D=0.77

PA=Z₁=0.16=X₁=1.05, [% wt C3]
 PS=Z₂=0.20=X₂=0.45, [% wt C3]
 DH=Z₃=0.63=X₃=1.21, [% wt C3]
 Rp=Y₁=20.30, [(moles/s)/100g C3]



Formulations C3:
ME: MV = 95:05 [% w/w]

Conclusion de l'étude

Avril 2011 – Octobre 2012

- Étude bibliographique et sélection de résins bio-sourcés et autres composants
 - Monomères et Pré-polymères réactifs
 - Autres polymères (*polymère viscosifiant biodégradable*)
 - Photo-amorceurs (essais UV et essais Visible -LED)
- Travail expérimental :
 - Caractérisation des résines et autres réactifs
 - Méthode de suivi de polymérisation (cinétique)
 - Contrôle de la rhéologie
 - Contrôle des propriétés des résines par la composition des formulations
 - Contrôle des procédés utilisés
 - Contrôle des propriétés mécaniques des matériaux

Perspectives de valorisation

- (i) A mi-parcours du projet, plusieurs travaux laboratoire sont encore nécessaires pour se rapprocher de conditions industrielles acceptables :
 - Optimisation d'un outil technologique à échelle laboratoire
 - Nouvelle sélection de mélanges de monomères et adaptation du système de photo-initiateur correspondant (pour améliorer les propriétés mécaniques)
- (ii) Le consortium est en relation directe avec des fournisseurs de monomères.

Une veille active sur les sources d'approvisionnement est donc menée pour étendre le choix des structures chimiques du polymère formé par photopolymérisation. Cette démarche peut conduire à de nouveaux partenariats.