

https://energystrategyassociates.com/publications%2Fstudies

Une croissance organique : les PVC prennent leur essor De nouvelles possibilités pour les additifs Focus sur le marché de l'automobile Mélangeurs pour composés de matières plastiques

Caractéristiques des additifs | Additifs

Des additifs pleins de succès

Les entreprises travaillent d'arrache-pieds pour mettre au point de nouveaux additifs (ou charges) susceptibles d'améliorer les performances et la rentabilité des composés plastiques. Chris DeArmitt, expert dans l'industrie plastique, nous présente quelques développements récents ayant retenu son attention.

Les matières plastiques sont un élément irremplaçable de notre vie quotidienne en raison de leurs excellentes propriétés, de leur aptitude à être transformées et de leur polyvalence. Cette polyvalence provient, dans une large mesure, de l'utilisation d'additifs et, en particulier, de l'ajout de charges qui peuvent améliorer les propriétés intrinsèques des plastiques, compenser des déficits ou introduire des propriétés totalement nouvelles que les matières plastiques pures ne permettent pas d'obtenir. Cet article examine les dernières nouveautés en mettant l'accent sur les charges spécialisées.

Toute matière particulaire peut potentiellement être utilisée comme charge pour les plastiques et les élastomères. Les minéraux sont souvent utilisés, et comme il en existe des dizaines de milliers, les possibilités sont presque infinies. Cependant, tous les candidats ne sont pas aussi adaptés à une utilisation en tant que charge. Les meilleurs matériaux sont ceux qui présentent les propriétés

disponibilité aisée partout dans le monde

suivantes:

- particule chimiquement inerte et insoluble
- faible dureté pour éviter une usure excessive
- sûr, c'est-à-dire non toxique et ininflammable
- exempt d'impuretés (métaux de transition) pouvant dégrader les plastiques

Ainsi, parmi les innombrables possibilités, une liste plus restreinte émerge, comprenant des matériaux tels que le carbonate de calcium, la dolomite, la silice (sous forme de petites billes ou de fibres), le noir de carbone, le mica, la wollastonite et le kaolin. Ce petit groupe représente de loin la majorité des charges en termes de volume d'utilisation et de valeur totale (estimée à plus de 5 milliards d'euros par an). Elles sont principalement utilisées pour ajuster les propriétés mécaniques des polymères, tandis que d'autres charges, moins connues, sont utilisées pour atteindre des objectifs de performance différents.

Les trois des principales faiblesses des plastiques sont :

- Module / rigidité spécifique (rigidité par unité de poids)
- Températures de ramollissement Vicat / HDT (température maximale pour les pièces porteuses).
- Fluage (déformation progressive du plastique sous l'effet d'une contrainte constante)

Il s'est avéré que les charges aident à surmonter ces trois inconvénients et il est donc facile de comprendre pourquoi les plastiques composites ont connu un tel succès.

Charges ou additifs conventionnels

L'effet des charges (fillers) conventionnelles sur les propriétés mécaniques des thermoplastiques est résumé dans le tableau n°1. Les charges isotopes (rondes ou cubiques) comprennent le carbonate de calcium, la dolomite, les billes de verre, les cendres volantes et les silices. Parmi les charges plates, les plus courantes sont le kaolin et le mica. Les charges à fibres courtes comprennent les fibres minérales et la wollastonite. Les améliorations les plus spectaculaires de propriétés proviennent des fibres assez allongées telles que les fibres de verre, de carbone, de graphite ou de kevlar.

Les dispersants facilitent la fabrication en réduisant la viscosité. Ils augmentent aussi la résistance aux chocs en brisant les agglomérats susceptibles de générer des points de tension, facilitant l'apparition de fissures. Les agents de couplage sont utilisés pour améliorer l'adhérence entre les charges et les résines, ce qui renforce la résistance du composite. En particulier dans des conditions chaudes et humides.

Nous allons maintenant examiner quelques charges individuelles pour voir les améliorations des propriétés que chaque type apporte.

Le carbonate de calcium

Bien que les charges telles que le carbonate de calcium, le kaolin, le mica, la wollastonite et la silice existent depuis des décennies, de nouvelles avancées sont régulièrement réalisées. Soit pour améliorer les performances des applications existantes, soit pour permettre leur utilisation dans des domaines entièrement nouveaux. **Imerys** est une société active dans le domaine des charges techniques où un contrôle minutieux de la composition granulométrique et du traitement de surface permet à la charge d'atteindre de nouveaux sommets. La gamme de produits FilmLink de la société sont bien établis sur le marché des films respirants. Elle a maintenant développé une nouvelle gamme de carbonates de calcium traités en surface qui s'appelle FiberLink, dont les produits sont destinés à être utilisés dans les produits fibreux et non tissés. La présence de particules de grande taille, même en quantité infime, peut entrainer de graves problèmes de production lors de la filature des fibres. Renita Anderson, responsable du marché chez Imerys, explique que les

produits FiberLink éliminent ce problème grâce à un Top Cut maîtrisé et à un traitement de surface optimisé permettant une excellente dispersion.

Les avantages sont nombreux : augmentation de la cadence de production grâce à la conductivité thermique élevée de la charge, réduction de l'empreinte carbone par rapport à un PP non chargé et réduction bienvenue sur le coût des matières premières.

Charges renouvelables – cendres volantes

L'année dernière, la société **RockTron** a présenté une alternative intéressante aux charges traditionnelles avec le lancement de son nouveau produit MinTron ecominerals, produit à partir de cendres volantes récupérées dans les centrales électriques au charbon (cliquez ici pour consulter notre rapport complet sur cette technologie).

L'entreprise vient d'annoncer les résultats de nouveaux essais utilisant MinTron pour remplacer des charges telles que le talc et le noir de carbone. Des améliorations significatives de la résistance aux rayures et sur les émissions ont été observées dans le cadre d'une collaboration avec des producteurs de polypropylène, en remplacement du talc dans un copolymère de polypropylène. L'objectif était de répondre à la demande d'un professionnel du marché de l'automobile. Là, le remplacement du talc par des microsphères de verre solide MinTron a permis de dépasser les exigences de la demande initiale. En outre, la température de fléchissement sous charge (TFC/HDT) a été augmentée.

Tableau 1 : Les effets des charges conventionnelles sur les propriétés mécaniques des thermoplastiques

Property	Isotropic	Platy	Fibres
Modulus	↑	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
Yield Strength	-	1	个个
HDT amorphous polymer	-	-	-
HDT semi crystalline polymer	↑	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
Impact resistance	↑ or ↓	\downarrow	↑ or ↓
Elongation to break	\	$\downarrow \downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
Permeability	\downarrow	$\downarrow \downarrow$	\

Tableau 2 : Propriétés des nanocharges d'Halloysite

Particle shape	Halloysite	
Dimensions	Length 0.5-3 microns, Diameter 50-70 nm	
Material	Silicate	
Density	2.52 g/cm³	

Ces succès ouvrent la possibilité à la production d'équipements intérieurs et extérieurs, des pièces situées sous le capot à l'aide du MinTron. La faible densité de la charge (2,1-2,3g/cm³) permet de réduire le poids par rapport au talc dont la densité est de 2,7g/cm³. Comme il est recyclé à 100% et que son empreinte carbone est faible (0,08 kg de CO²/kg de produit), le MinTron permet également aux équipementiers automobiles d'atteindre leur objectif d'utiliser des matériaux plus respectueux de l'environnement dans leurs véhicules.

Un autre développement récent est la substitution partielle du noir de carbone par le MinTron, permettant l'amélioration des propriétés physiques de certaines parties du pneu par un fabricant de pneumatiques. Cela va mener à d'autres développements et essais.

Les nanocharges

Les nanocharges peuvent conférer des propriétés remarquables pour un volume relativement faible. Toutefois, ces petites particules peuvent être difficiles, voire impossibles à disperser, ce qui entraîne des problèmes de résistance aux chocs et d'allongement à la rupture. Cependant, des progrès récents ont permis de résoudre le problème de la dispersion. Tandis que les nanoargiles de type platy sont difficiles à exfolier, l'utilisation de nanoargiles tubulaires permet de potentiellement éviter ce genre de problèmes.

La nanoargile tubulaire d'Halloysite est plus facile à disperser et ne nécessite pas d'exfoliation pour obtenir de bonnes propriétés. **Applied Minerals** a montré qu'il est possible d'incorporer 35 à 40% en poids d'Halloysite sans avoir recours à un traitement de surface. Le module et la résistance sont tous deux améliorés, sans sacrifier la résistance à l'impact ou la résistance à la soudure.

L'Halloysite peut également être utilisé comme agent ignifuge en synergie avec d'autres agents, en augmentant la température de décomposition, en réduisant le taux de dégagement de chaleur maximal et en améliorant la densité du charbon. D'autres améliorations comprennent la nucléation de la cristallisation pour réduire les temps de cycle et la possibilité d'encapsuler des additifs dans le noyau creux des tubules. La libération lente d'ingrédients actifs, qui peuvent aller des parfums aux insecticides, suscite un grand intérêt. Il existe des traitements de surface par lesquels des molécules organiques anioniques se lient à la surface et empêchent l'agglomération.

Augmentation de la dispersion

La société **Sasol** développe et commercialise des matériaux nanoparticulaires depuis des années. Ses alumines de boehmites sont bien connues car elles sont faciles à disperser et très pures grâce au procédé de synthèse utilisé pour leur production. Plus récemment, les produits à base d'hydrotalcite de la société ont suscité un intérêt croissant. Contrairement aux nanoargiles montmorillonites bien connues, composées de couches anioniques, les hydrotalcites sont tout l'inverse. Les couches sont de nature cationique et peuvent être facilement dispersées dans les polymères. Des traitements de surface sont disponibles, grâce auxquels des molécules organiques anioniques se lient à la surface et empêchent l'agglomération.

Le chef de produit de Sasol, Olaf Torno, cite une publication récente intitulée « The influence of the compatibiliser on the morphology and thermal properties of polypropylene-layered double hydroxide composites » (*Polymer Composites*, Volume 31, issue 4). La nano hydrotalcite non traitée a été dispersée avec succès dans le PP avec une augmentation correspondante des propriétés barrières et mécaniques, comparable à celles obtenues en utilisant des nanoargiles. L'acide dodécylbenzène sulfonique a agi comme dispersant tandis que le PP maléaté a agi comme agent de couplage en se liant à la fois à la charge et à la matrice PP. Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'un mélangeur Brabender et pourraient être encore plus impressionnants avec une dispersion plus poussée, par exemple à l'aide d'une extrudeuse à double vis.

Produits de remplissage spécialisés

Les charges spéciales sont souvent doubles ou multifonctionnelles et brouillent la frontière entre les charges et les autres types d'additifs. L'oxide de fer micacé MIOX en est un excellent exemple. Cette charge, qui connait un succès commercial dans les revêtements depuis des décennies, fait aujourd'hui son entrée sur le marché des plastiques. En raison de sa forme plate, le MIOX améliore le module de flexion, la

limite d'élasticité et les propriétés barrières. Les qualités les plus fines de MIOX ayant une couleur rouge caractéristique, elles sont également utilisées pour la pigmentation qu'elles apportent. D'autres qualités sont de couleur noire et sont également utilisés comme pigment et pour la protection contre les UV. Christian Rupp, de **Kärntner Montanindustrie**, explique que la polyvalence du MIOX ne s'arrête pas là. Deux qualités nouvellement développées se sont révélées êtres des auxiliaires de fabrication extrêmement efficaces pour les thermoplastiques tels que le PE, le PP et le PA. Une étude récente a fait état de réductions spectaculaires du temps de cycle, de la conductivité et du retrait thermique. Le MIOX est un matériau très inerte et peut être utilisé même dans les plastiques à très haute température comme le PSU et le PEEK. Sa densité élevée (~ 5 g/cm³) et sa forme plate font du MIOX un matériau idéal pour les applications d'insonorisation, par exemple dans l'industrie automobile.

Nan-O-Sil **d'Energy Strategy Associate** est un autre exemple de charge spécialisée ayant la capacité d'agir comme un auxiliaire de fabrication chez les thermoplastiques, y compris les polyoléfines, les nylons et les polyesters. Richard Oder, président d'Energy Strategy Associate, explique que même avec des charges de seulement 0,4 à 0,8 % en poids, Nan-O-Sil peut considérablement réduire les temps de cycle, comme l'ont montré des études indépendantes. Il n'est donc pas surprenant que le produit ait connu un succès commercial pendant plusieurs années chez les principaux compoundeurs et qu'il continue à pénétrer de nouveaux marchés.

Le Nan-O-Sil étant une silice artificielle, il ne donne pas de couleur propre, ce qui est un grand avantage dans certaines applications. En fait, l'ajout de Nan-O-Sil peut même améliorer la couleur. Lorsqu'il est utilisé dans les masterbatches, le Nan-O-Sil augmente la force des pigments, ce qui permet d'obtenir des couleurs plus intenses ou de réduire la quantité de pigments nécessaire pour obtenir une couleur donnée.

NX Ultra est un nouveau produit de la société **Stabilization Technologies** qui va audelà du rôle d'une charge typique puisqu'il agit également comme piégeur d'acide. Bien que plusieurs charges puissent agir comme piégeurs d'acide, NX Ultra est unique en raison de ses performances dans les fluoropolymères et les fluoroélastomères.

Joe Webster, président de Stabilization Technologies, explique que la plupart des piégeurs d'acide tels que le carbonate de calcium ou l'hydrotalcite sont basiques et favorisent plutôt la dégradation des polymères fluorés à haute température. NZ Ultra n'est pas basique et n'induit donc pas de dégradation thermique. Grâce à sa structure moléculaire spéciale, il peut piéger les acides libérés lorsque le polymère commence à se dégrader, les empêchant de catalyser une dégradation plus importante. D'autres technologies intéressantes de Stabilization Technologies comprennent une gamme de zéolithes qui peuvent stabiliser les colorants et les additifs pour les films plastiques servant à prolonger la durée de conservation des fleurs et des aliments.

Curv est un matériau révolutionnaire de la société **Propex Fabrics** qui apporte une touche nouvelle au concept de remplissage. Curv se présente sous la forme d'une feuille et est composé à 100 % de PP, où un tissu de PP a été pressé et chauffé pour faire fondre la peau des fibres et les fusionner. Le matériau obtenu peut être considéré comme du PP rempli de fibres PP et ses propriétés sont vraiment remarquables. Ce matériau est disponible dans le commerce depuis un certain temps et connaît aujourd'hui un grand succès commercial.

Avec un module de flexion et une résistance supérieure à ceux du PP, on peut déjà entrevoir les avantages. Mais ce n'est pas tout, comme nous explique Kirk Smith de Propex. Alors que le PP devient cassant aux alentours de 0°C, le Curv conserve et gagne même en résistance aux chocs lorsque la température est abaissée jusqu'à une température cryogénique. La nouvelle gamme de valises Samsonite Cosmolite, présentée comme « la plus solide et la plus légère de toutes les valisent Samsonite », est une démonstration impressionnante de l'attrait de Curv. De toute évidence, la légèreté est appréciée par les clients et l'incroyable résistance aux chocs signifie qu'il n'y a quasiment jamais de défaillance. D'autres applications de Curv comprennent les cônes de haut-parleurs, les protège-tibias des footballers et les protections personnelles.

Plus d'informations

Comme vous pouvez le constater, le monde des charges est bourré d'innovations diverses et variées. Il existe aussi bien des solutions déjà établies que de nouvelles approches. Vous aurez la possibilité de vous rendre compte par vous-même des dernières innovations et aussi de rencontrer de nombreuses entreprises mentionnées dans cet article afin de discuter avec elles en personne. En tant que président de la conférence, je me réjouis de vous y voir !

À propos de l'auteur

Le Dr Chris DeArmitt est une sommité dans le domaine des plastiques, des additifs et de la résolution de problèmes.

Fort de son expérience dans des entreprises telles qu'Electrolux et BASF, il a fondé sa propre entreprise, Phantom Plastics. Avec plus de 40 publications, dont de nombreux brevets. Il met son expertise au service de ses clients dans le monde entier. Le palmarès de Chris en matière d'innovation comprend trois prix Innocentive Open Innovation et le développement de nombreux nouveaux produits révolutionnaires, notamment des plastiques, des matériaux intelligents et bien plus encore.

E-mail: chris@phantomplastics.com

Tél.: +1 601 466 8342 www.phantomplastics.com