Date : Wednesday 29 October 2008
Mercredi 29 octobre 2008

Title/Titre : New materials : intelligent packaging and nano-components
Barrier materials : nanocomposites and coating by sol-gel process

Nouveaux matériaux : emballage intelligent et nano-composants
Matériaux barrière : nanocomposites et revêtement par procédé sol-gel

Speaker/ Intervenant : Lan TIGHZERT (ESIEC, France)

Université de Reims Champagne-Ardenne
École Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement

Plan

- Matériaux barrière : nanocomposites
- Matériaux barrière : revêtement par procédé sol-gel
- Perspectives
- Conclusion

Nanocomposites

• Industries alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, … : matériaux barrière et transparents

• Matériaux barrière :
- Empêcher le transfert des gaz (O_2, CO_2, …) et de la vapeur d'eau
- Prévenir l'invasion des bactéries et microorganismes
- Préserver la qualité, la saveur, la couleur, …
- Augmenter la durée de vie des produits emballés

• Matériaux transparents :
- Mettre en valeur le produit emballé
- Attirer l'œil du consommateur

Nanocomposites

- Matériaux barrière : solutions actuelles
  - Multicouches OPP/PVOH/PE
  - Multicouches avec une couche d'aluminium : PE/Al/PET/PE
  - Vernis acrylique : sur OPP, barrière aux arômes
  - Dépôt SiO_x, Al_2O_3 par PVD (Physical Vapour Deposition) ou par CVD (Chemical Vapour Deposition)

- Inconvénients des solutions actuelles :
  - Multicouches: procédé complexe, instabilité de coextrusion,…
  - Perte de transparence avec la couche Al
  - Déchets non recyclables
  - Multimatériaux : incompatibles avec le concept de la réduction à la source

Nanocomposites

- Matériaux performants
- Réduction du coût de fabrication
- Quantité de matière réduite $\Rightarrow$ légèreté
- Recyclabilité

Nanocomposites

Une matrice de polymère

Une faible quantité (2 – 5%) de charges (renforts) de dimensions nanométriques

Nanocomposite

Améliorations :

- Propriétés mécaniques, thermiques et optiques
- Résistance chimique
- Propriétés barrière
- Conductivité électrique
- …

Nanocomposites : Nanocharges ou nanorenforts

Trois types

Trois dimensions ordre nm :
- Particules isodimensionnelles
- Nanosphères de silice

Deux dimensions ordre nm et la 3è plus grande :
- Nanotubes (de carbone)
- Whiskers (de cellulose)

Une seule dimension (épaisseur) ordre nm largeur et longueur 10^2 – 10^3 nm :
- Feuillets → nanocharges lamellaires

Nanocomposites : Nanocharges lamellaires

Nanocharges lamellaires
Phyllosilicates
- Montmorillonite
- Hectorite, saponite,…

→ **Structure feuillets** ralentit la diffusion: principe de la **tortuosité**

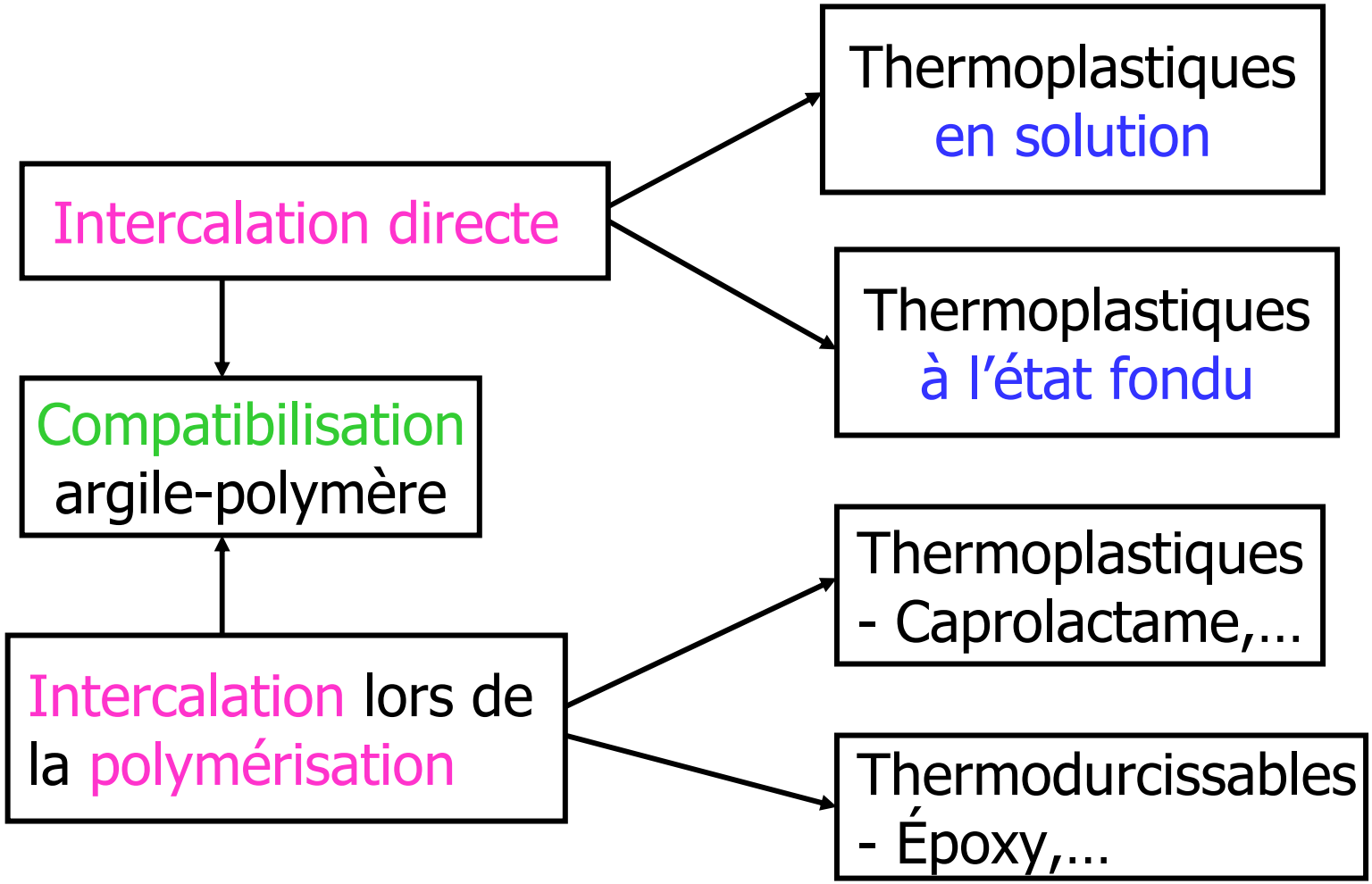
→ **Absorption des odeurs,** UV, IR

Facteur de forme (L/E) très important
A l'interface feuillets - matrice polymère :

→ Mobilité réduite des macromolécules
⇒ renforcement du matériau

→ Modification de la taille des cristallites via effet nucléant
⇒ transparence

Nanocomposites : Elaboration



Nanocomposites : Elaboration

Difficulté de dispersion
Intercalation et exfoliation

→ Microcomposite

→ Nanocomposite

Silicates : origine inorganique Na^{+}/Ca^{2+}

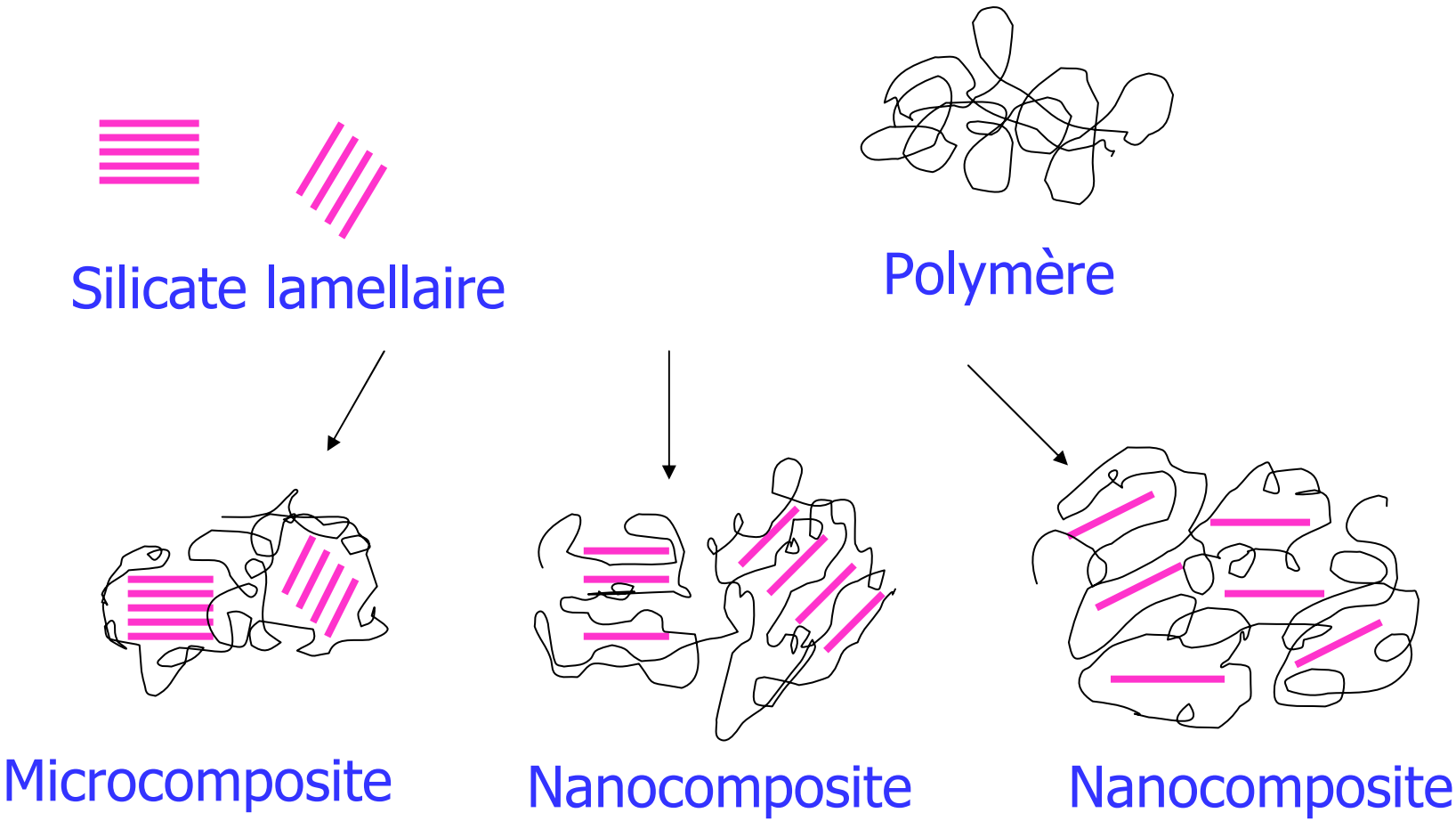
→ Rendre les silicates organophiles

→ Modification par échange de Na^{+}/Ca^{2+} avec les ammoniums quaternaires plus volumineux

→ Augmentation de la distance inter-feuillets

→ Meilleure compatibilité avec le polymère

Nanocomposites : Elaboration



Nanocomposites : Propriétés

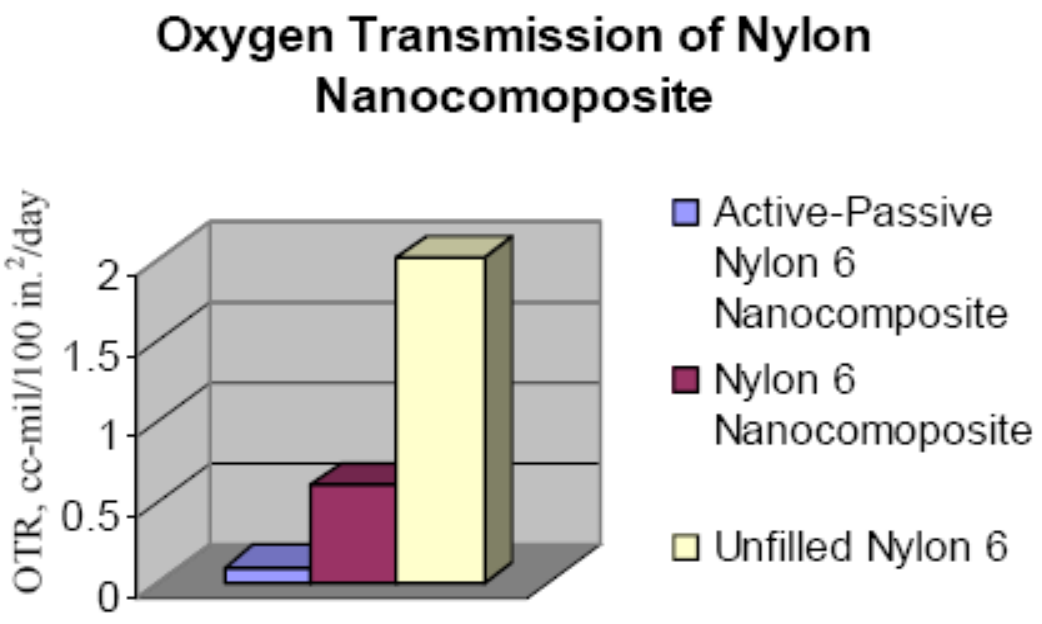
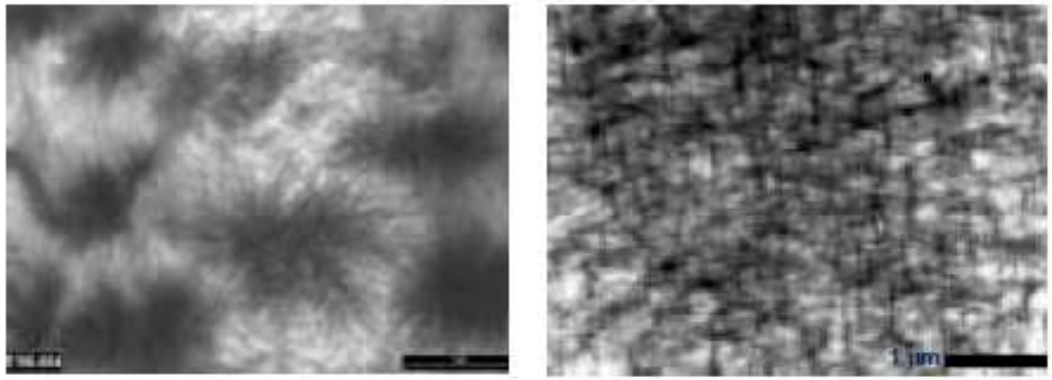


Figure 2 (Source: Plastics Technology, 2001)

Source:http://www.iopp.org/files/Nanostructures.pdf?pageid=pageid

Nanocomposites : Mophologie cristalline



Durethan B38FKA (TEM, cross section) Durethan KU 2-2601 (TEM, cross section)

Fig. 2: TEM pictures of film cross sections

PA 6 PA 6 + nanocharges

Source : http://www.tappi.org/content/enewletters/eplace/2004/10-4schwarz2.pdf

Nanocomposites : Transparence

Source : http://www.cmt.anl.gov/

Nanocomposites : Propriétés

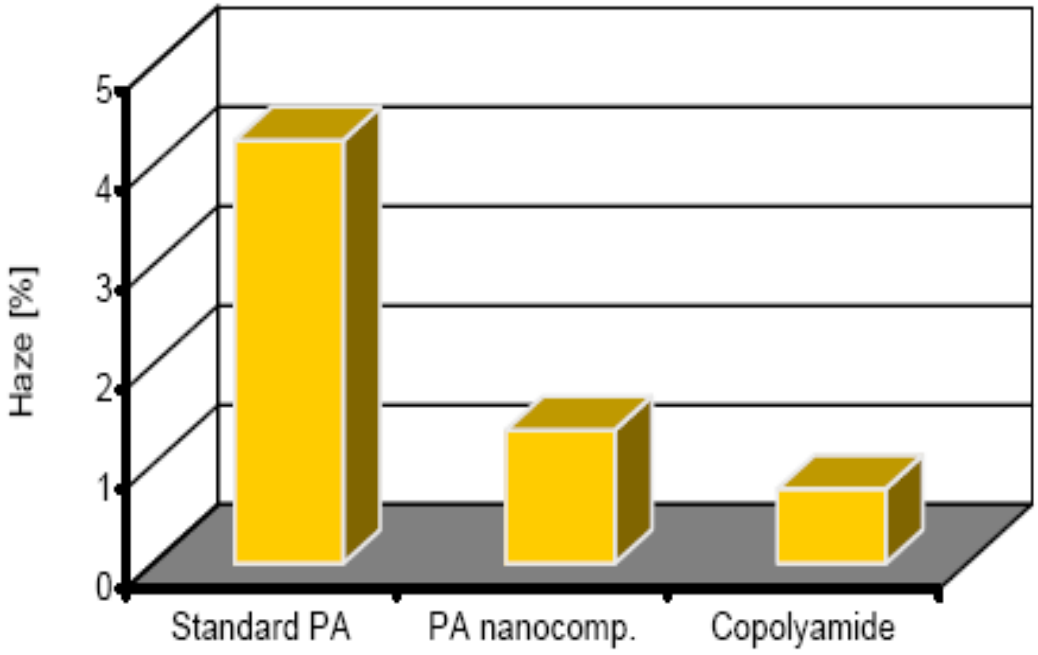


Fig. 1: Haze values of different PA materials

PA nanocomposite : petites cristallites
Copolyamide : amorphe

Source : http://www.tappi.org/content/enewletters/eplace/2004/10-4schwarz2.pdf

Nanocomposites : Produits commerciaux

• Honeywell, Mitsubishi et Nanocor : Imperm N (MXD6+nanocharges), entre 2 couches PET

- OTR 100 fois plus faible que celle du PET

• Honeywell : Aegis (PA6 + nanocharges), entre 2 couches PET : bouteilles et films

- Barrière X3 avec 2% et X6 avec 4% d'argile

• Kuraray Co : 1µm de revêtement contenant les nanocharges sur 2 faces d'un film polyester

→ OTR < ou = 1cc/m^2.j

• LG Chem Ldt (Corée du Sud): monocouche PEhd+nanocharges pour le toluène et les HC légers

- Perméabilité diminuée d'un facteur de 40 – 200

Nanocomposites : Produits commerciaux

Source : http://www.Kurarister.eu

Nanocomposites : Produits commerciaux

(Source: Butschli

Figure 5 (Source: U.S. Army, 2005)

Source : http://www.iopp.org/files/Nanostructures.pdf?pageid=pageid

Revêtement par procédé sol-gel

- Revêtement inorganique SiO_x
- Revêtement hybride organique - inorganique

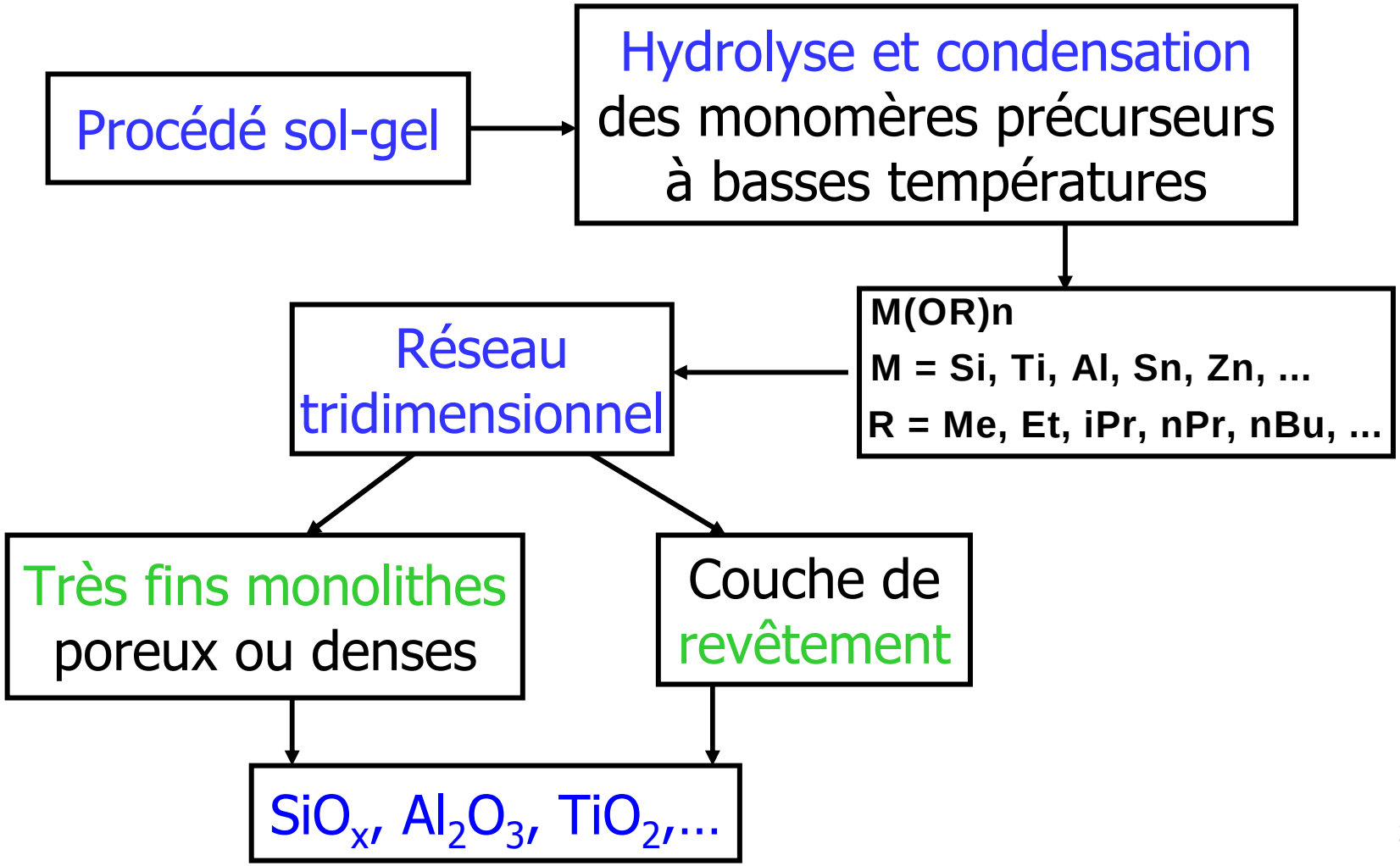
Revêtement par procédé sol-gel

- Réaction dans les conditions douces : basse température

- Réaction en deux étapes
  - Hydrolyse catalysée par acide ou base et condensation partielle : colloïdale suspension (sol)
  - Condensation : gel visqueux

- Couche mince
  - Bonne adhésion sur plusieurs substrats (polymère, métal, …)
  - Propriétés barrière (O_2, H_2O)
  - Anti-salissure, anti-buée
  - Antistatique

Revêtement par procédé sol-gel

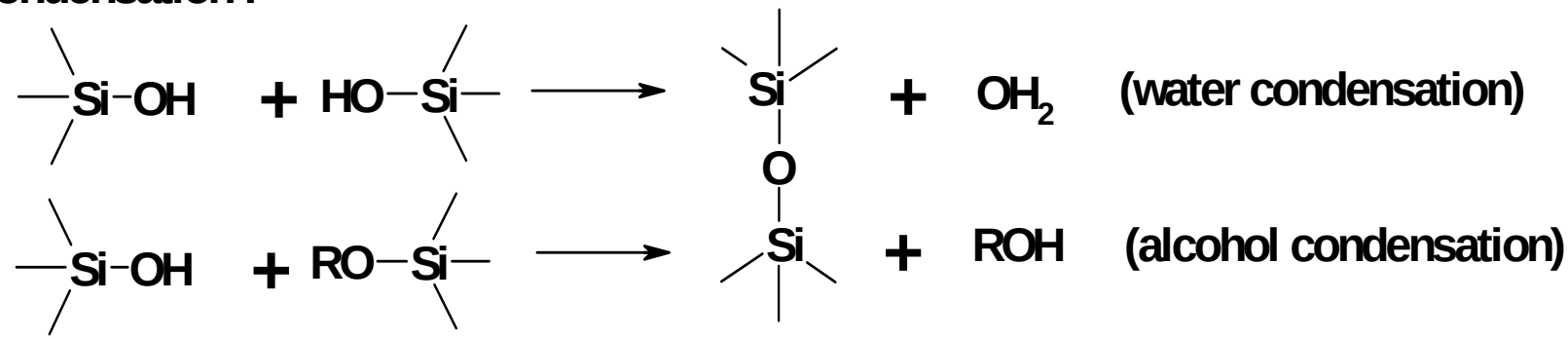


Revêtement par procédé sol-gel : Formation de réseaux inorganique SiO_x

Hydrolysis :

$$Si(OR)_4 + 4\,OH_2 \xrightarrow{H+/OH-} Si(OH)_4 + 4\,ROH$$

Condensation :



Revêtement par procédé sol-gel : Réseaux inorganique SiO_x

- Couche SiO_X (≅12µm) sur PET, OPP
  - Transparente, incolore, microondable
  - Propriétés barrière satisfaisantes
  - SiO_x rigide et fragile

    → Fissuration pendant usage ou manipulation

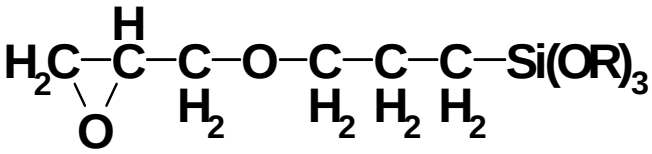
    → Développement de revêtements plus flexibles

- Revêtement hybride organique-inorganique
  - OrMoSil (Organically Modified Siloxane), OrMoCer (Organically Modified Ceramic), Ceramer (Ceramic Polymer), Polyceram (Polymeric Ceramic)
  - Groupes organiques non hydrolysables liés par liaisons covalentes au réseau siloxane

Revêtement par procédé sol-gel : Réseau hybride organique - inorganique

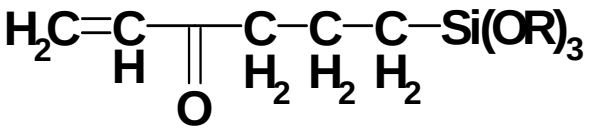
- Propriétés combinées :
  - Matériaux organiques (flexibilité, faible densité)
  - Matériaux inorganiques (rigidité, dureté, stabilité thermique)

- Monomères précurseurs :



3-glycidoxypropyltrimethoxysilane

(GLYMO)



3-methacryloxypropyltrimethoxysilane

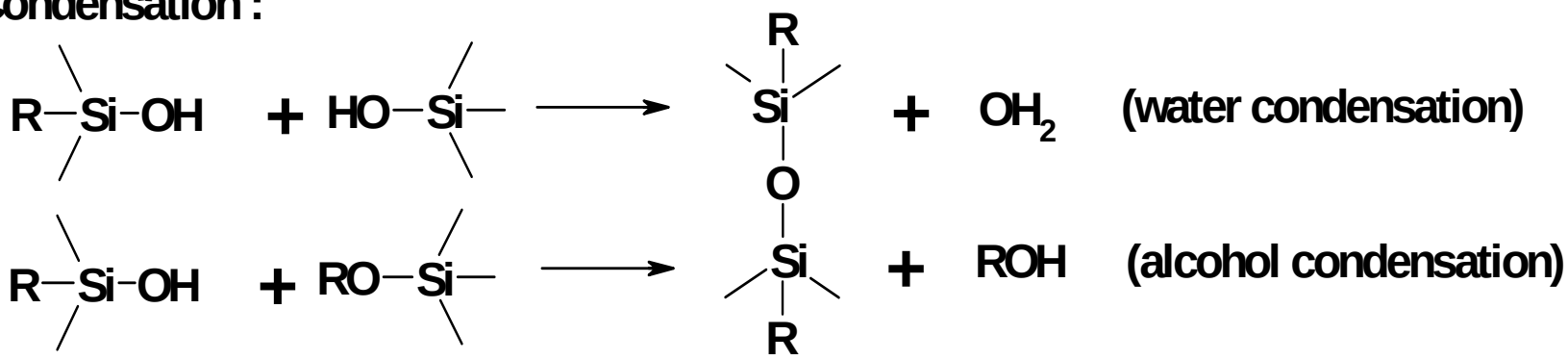
(MEMO)

Revêtement par procédé sol-gel : Réseau hybride organique - inorganique

Hydrolysis :

$$RSi(OR)_3 + 3\,OH_2 \xrightarrow{H+/OH-} RSi(OH)_3 + 3\,ROH$$

Condensation :



Polymerization of polymerizable groups R :

R = Epoxy, vinyl,...

Revêtement par procédé sol-gel : Réseau hybride organique - inorganique

- Réseau hybride
  - Moins fragile et cassant que le réseau SiO_x
  - Inorganique : rigidité
  - Organique : élasticité

- Propriétés spécifiques par rapport au polymère organique
  - Transparence
  - Perméabilité plus faible
  - Excellente protection contre la corrosion
  - Propriétés mécanique et thermique meilleures
  - Bonne adhésion sur plusieurs substrats (polymère, métal, …)

Perspectives : Nanocomposites

Barrière H_2O
PE, PP

Barrière O_2
Revêtements
Polyacrylique
Polyglycolique

Barrière O_2, CO_2
Polyacrylonitrile

Nanoargiles lamellaires

Matériaux de propriétés barrière renforcées

Perspectives : Nanocomposites

Polymères

Nanoargiles lamellaires :
- Absorber les UV
- Empêcher l'invasion des micro-organismes

$NanoTiO_2$: UV
$NanoCaCO_3$: retardateur de flamme

Nanocomposites
- Matériaux barrière
- Matériaux actifs

Perspectives

Microcapsules :
Arôme, parfum, colorant, répulsif d'insectes,…

Huiles essentielles
lysozyme, nisine,…

Revêtement hybride
par procédé sol-gel

Matériaux barrière et actifs/intelligents

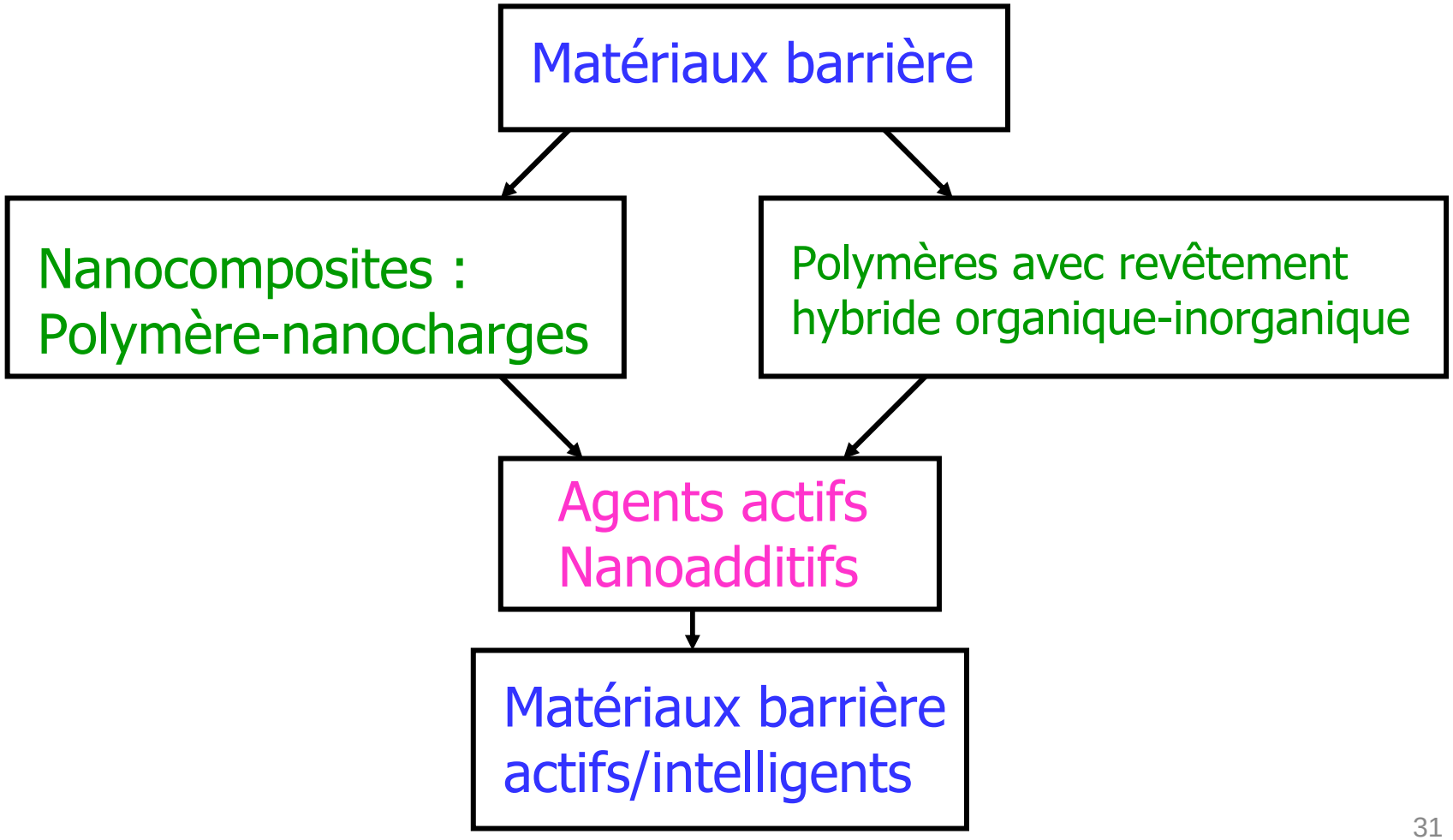
Conclusion

- Nano-argiles
  - Faible coût : 2,25 – 3,25 $/lb
  - Pas de modification chimique universelle pour les rendre compatibles avec les polymères
  - Modification cas par cas

- Marché total pour les nanocomposites devrait être de 211 M$ en 2008 (BCC)

- Nanocomposites ou revêtement hybride
  - Transparence
  - Recylabilité
  - Chauffage par micro-ondes

Conclusion


Matériaux barrière
Nanocomposites : Polymère-nanocharges
Polymères avec revêtement hybride organique-inorganique
Agents actifs Nanoadditifs
Matériaux barrière actifs/intelligents

Merci pour votre attention