

EXTRUSION REACTIVE : UN MODE DE SYNTHÈSE POUR UNE CHIMIE DURABLE ?

Véronique Bounor-Legaré, Philippe Cassagnau

Univ Lyon, Université Lyon1, UMR CNRS 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères,
Lyon, F-69622, France

bounor@univ-lyon1.fr



IMP EN BREF

Elaborer des architectures ou des morphologies de matériaux polymères pour des fonctionnalités



A Chaque étape :

- Identifier des questions scientifiques
- Utiliser un large éventail d'approches et d'outils
- Caractériser finement par des méthodes couplées
- Modéliser pour prévoir
- Proposer des approches alternatives

<http://www.imp-umr5223.fr/>

POSITIONNEMENT/STRATEGIE IMP

Objectifs et Questionnement scientifique:

- ◇ Maîtriser l'architecture/la morphologie d'un matériau polymère mono ou multiphasé à toutes les échelles pour un ensemble de propriétés spécifiques ?
- ◇ Concevoir des matériaux polymères vertueux, respectueux de l'environnement avec une fin de vie contrôlée?

Architecture 2021-2025: 54 chercheurs et enseignant-chercheurs, 25 personnels techniques et d'accompagnement à la recherche, 120 doctorants et postdocs

| -CHEM- | -PHYSICO- | -StERHEO- | -PHYS- |
|--|---|--|--|
|  CHIMIE DES POLYMERES |  PHYSICOCHIMIE DES POLYMERES |  STRUCTURE & RHEOLOGIE DES POLYMERES |  PROPRIETES PHYSIQUES DES POLYMERES |
|  POLYMERES A L'INTERFACE POUR LES SCIENCES DE LA VIE | | | LIFE |
|  POLYMERES POUR LE DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX A FAIBLE IMPACT ENVIRONNEMENTAL | | | DEFI |

EXTRUSION REACTIVE



Chimie

Procédé



L'EXTRUDEUSE, REACTEUR CHIMIQUE

Permet de travailler classiquement des milieux de **HAUTE VISCOSITE**

AVANTAGES

- Procédé Continu - Productivité
- Pas de solvants nécessaires – Environnement
- Réaction chimique et mise en forme en une seule étape
- Ajustement du temps de résidence et de la durée de la réaction en modulant le profil de vis

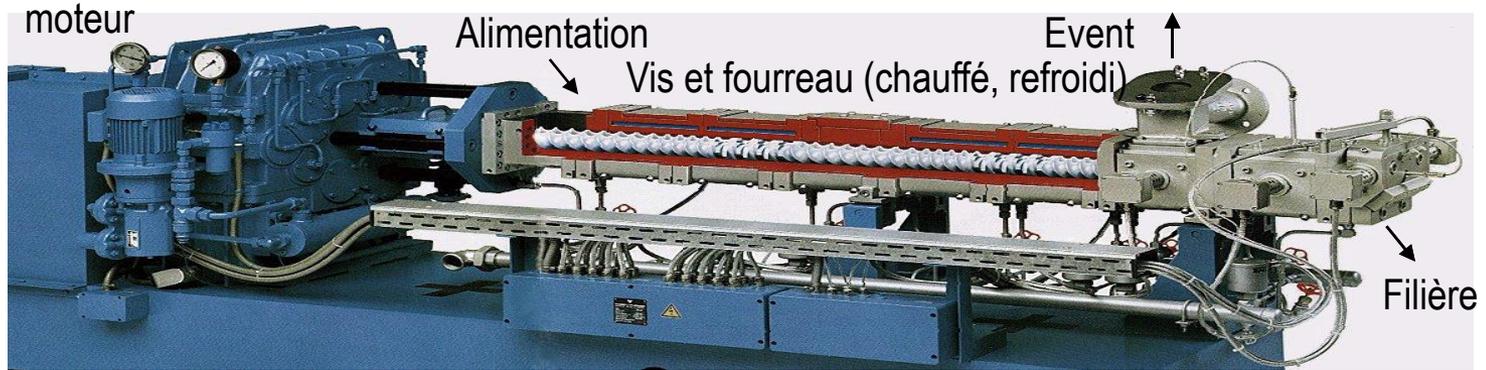


VERROUS

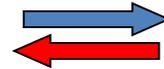
- Cinétiques rapides – Temps de résidence très limité (10s-120s)
- Nécessité d'avoir des conversions et sélectivité maximales
- Milieu réactionnel souvent hétérogène du fait de la masse molaire élevée des polymères- Miscibilité/Dispersion des réactifs/monomères??



Outil préféré : Extrudeuse bi-vis corotative



Monomère : Polymérisation (Copolymérisation)



Polymère (Copolymère)

Polymère + Monomère(s)



Copolymère

Polymère + Réactif(s)



Polymère Modifié

Polymère + Polymère



Mélange à morphologie contrôlée et stabilisée ou copolymères

Polymère + charges

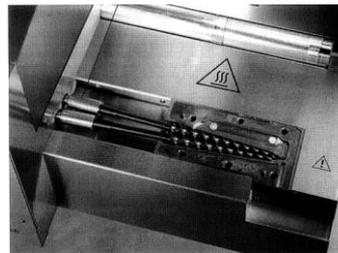


Composites

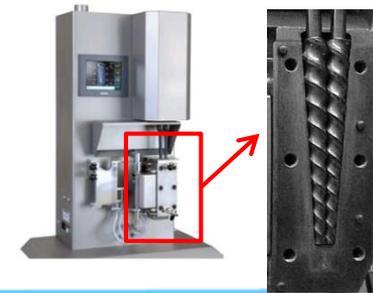
Micro-extrudeuse- Capacité de 15 ml



Mélangeur interne
50cm³

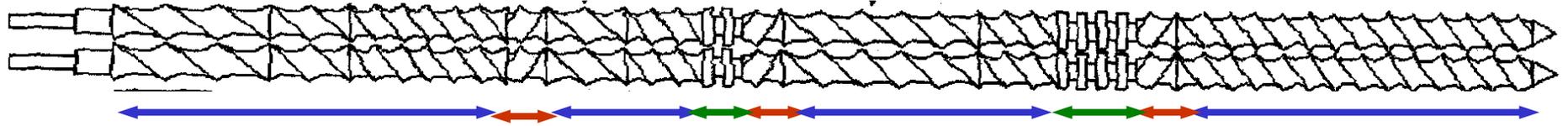


Mini-extrudeuse- Capacité de 7 ml



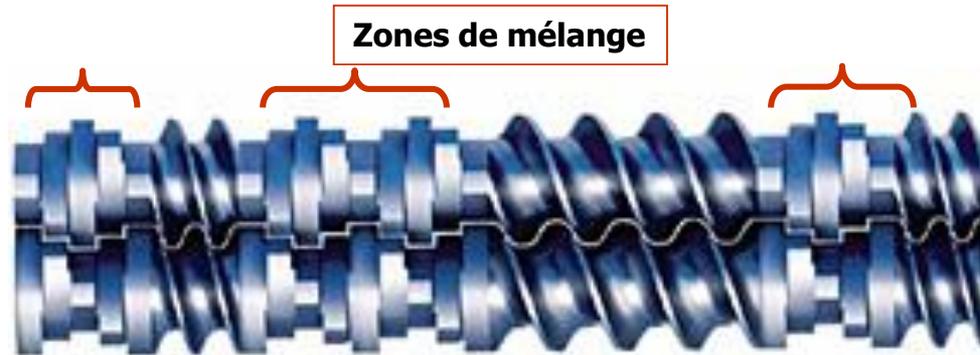
Comment optimiser la mise en contact des réactifs

Profils de vis **modulaire** (sur mesure) à adapter en fonction de la tâche à réaliser



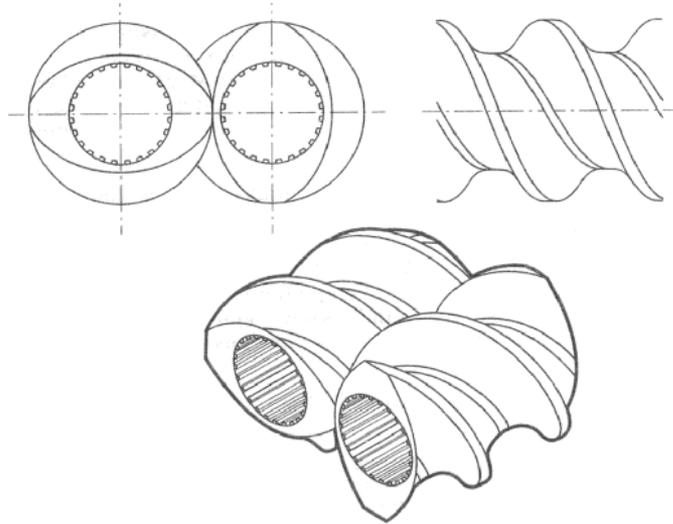
Trois types d'éléments de vis permettent de réaliser des zones d'action différente tout au long de la vis:

- ↔ • Zone de "transport"
- ↔ • Zone de malaxage (différent types de tronçons de malaxeurs)
- ↔ • Zone à pas inverse (vis à pas inversé imposant un débit de retour)



Comment optimiser la mise en contact des réactifs

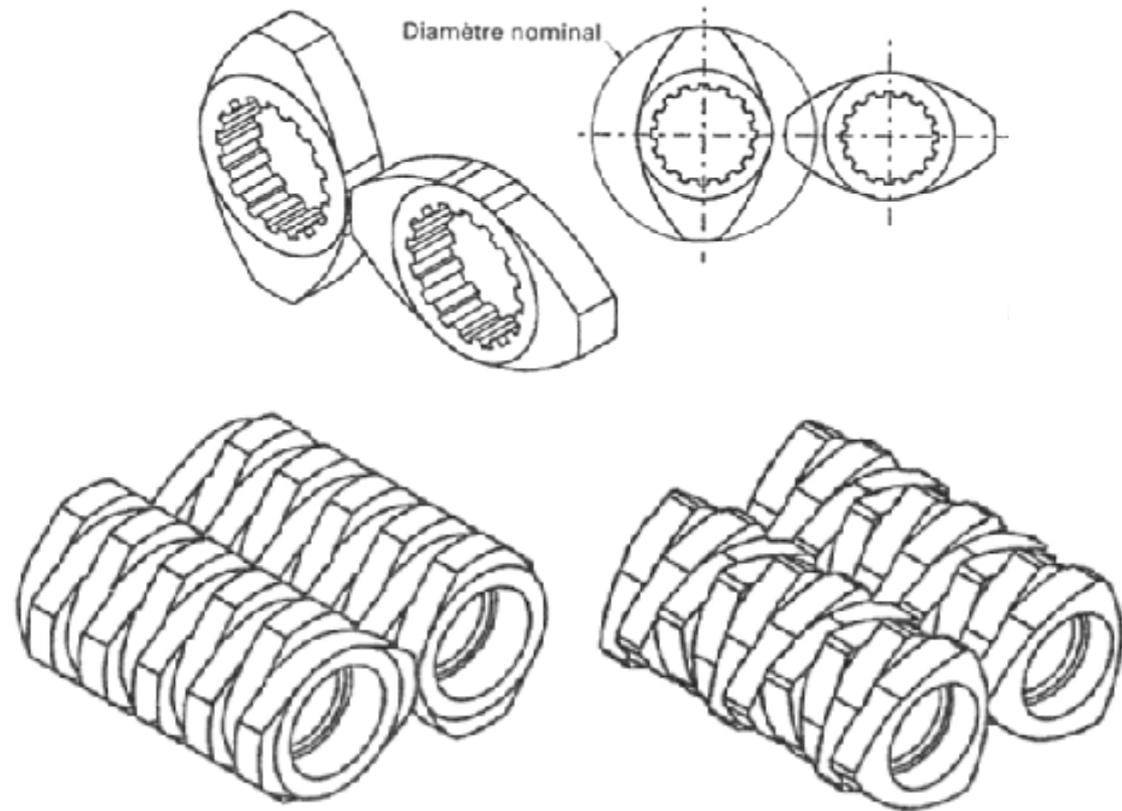
Eléments de vis



A pas direct: fonction de transport et un peu de mélange

A pas inverse: fonction de retention et de mélange (s'oppose au flux)

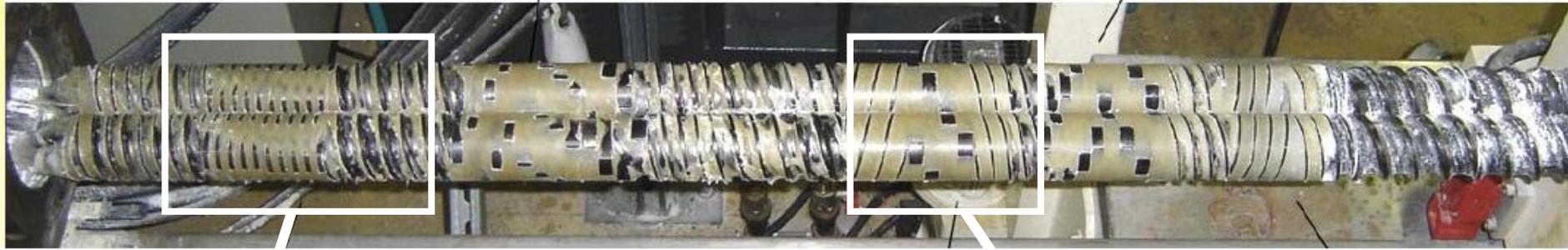
Eléments de mélange



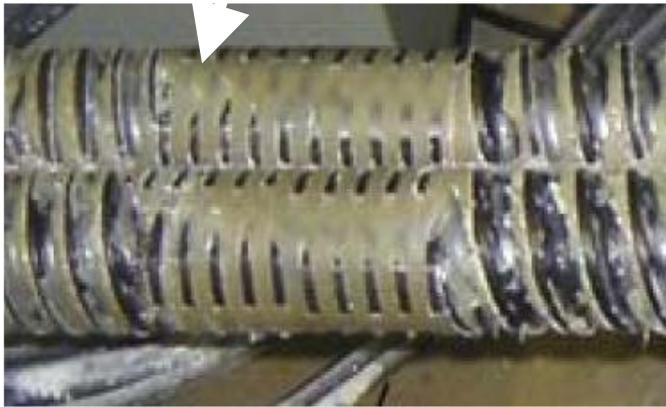
Très modulaires

- Types de blocs
- Nombre de blocs
- Leur épaisseur
- L'angle de décalage

Comment optimiser la mise en contact des réactifs

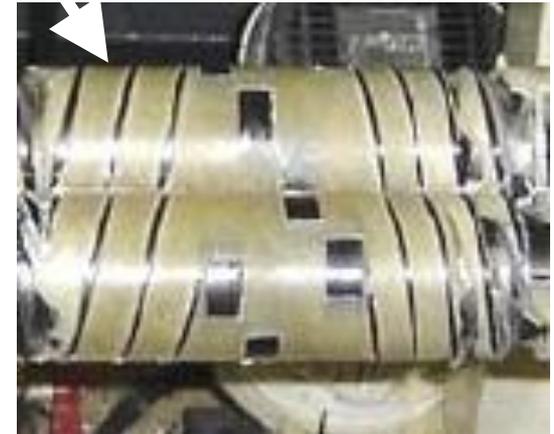


←
SENS DU FLUX



Malaxeur

Elément de transport
(partiellement vide)



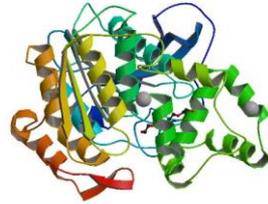
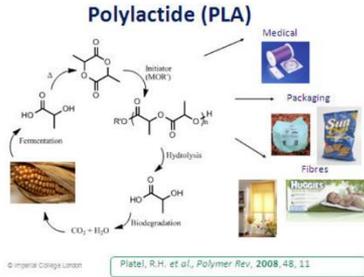
Contre-filet
(plein)

Malaxeur

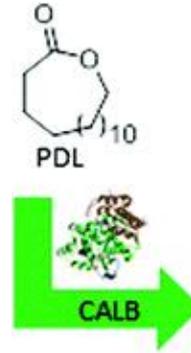
Elément de transport
(partiellement vide)

Remarque: le contre-filet génère beaucoup de contre-pression

QUELQUES EXEMPLES : Synthèse de matériaux polymères

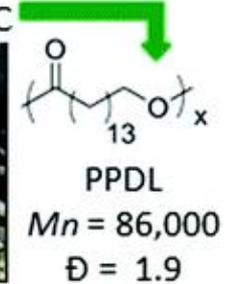


ENZYME IN EXTRUDER

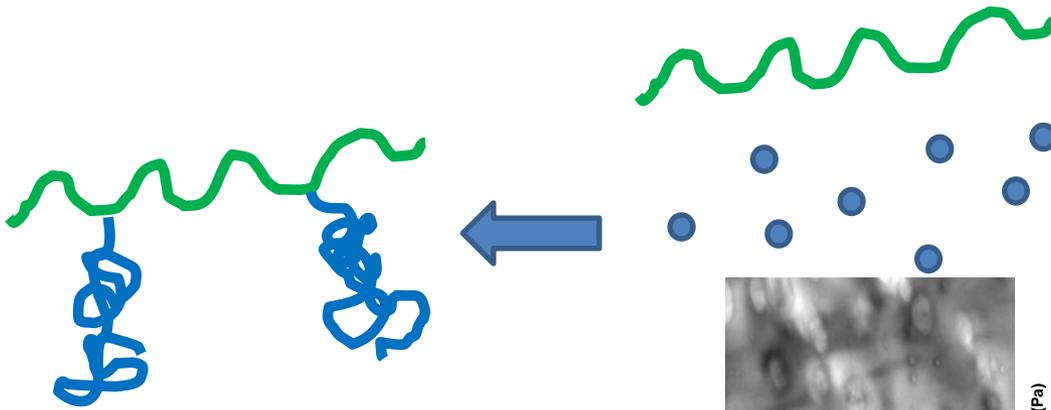


Reactive Extrusion Bulk

15 min, 90 – 130°C

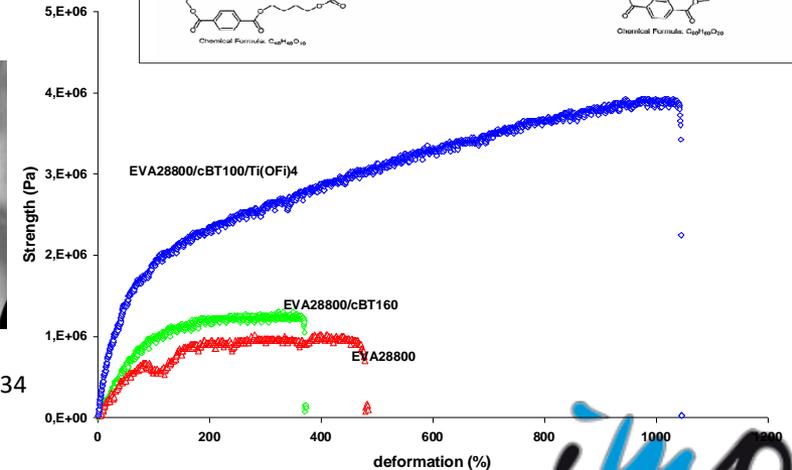
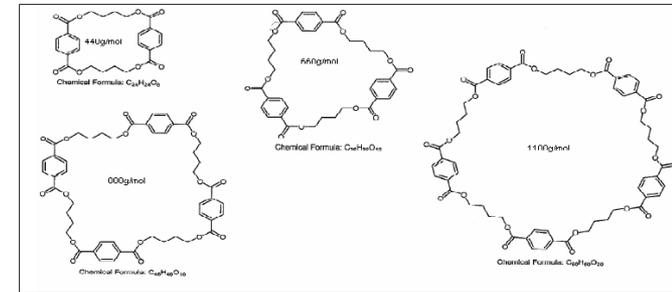
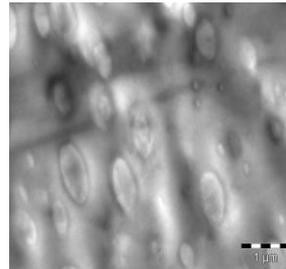


Enzymatic reactive extrusion: moving towards continuous enzyme-catalysed polyester polymerisation and processing S. Spinella et al., Green Chemistry, 2015, 17,4146



EVA/PBT or PCL by in situ cBT/CL polymerization

- Impact of the initiator
- Impact of the homopolymers molar masses



Balhou W., Bounor-Legaré V., Fenouillot F., Cassagnau P. 2009. *Polymer*, 50(12), 2527-2534

QUELQUES EXEMPLES : Synthèse de matériaux composites

Chimie sol-gel hydrolytique en milieu polymère par extrusion réactive

MODIFICATION DU COMPORTEMENT AU FEU



PA/SiO₂PO(OR)₂

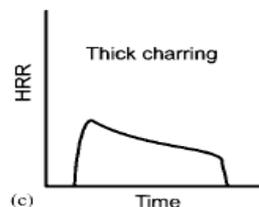
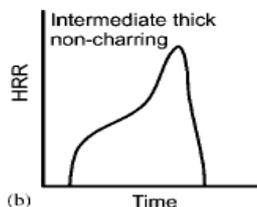


Photo du résidu pour le PA6+SiP (Pas de résidu pour le PA6).

P. Theil-Van Nieuwenhuysse, V. Bounor-Legaré, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98, 2635-2644

ANTIBACTERIEN



| Samples | Test bacteria | CFU |
|------------------------------------|---------------|----------|
| PP | E. Coli | 21400000 |
| | S. aureus | 11000000 |
| PP/TiO ₂ (anatase) | E. Coli | 35400000 |
| | S. aureus | 220000 |
| <i>In situ</i> PP/TiO ₂ | E. Coli | 30 |
| | S. aureus | 5650 |

PP/TiO₂

Balhoul W. et al. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(1); 399-406

ENERGIE:

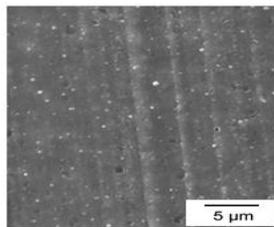
PVDF-HFP/silice-SO₃H = Conduction protonique

15 m% SiO₂ (R₁=1,6, R₀= 0.5)
CEI = 0.8 meq.g⁻¹ et conductivité de
13mS.cm⁻¹ (54 mS.cm⁻¹)

FR 2961212, EP 2582451,
WO2014 /173888A1 ,
WO2014 /173885A1

Seck, S; Bounor-Legaré et al., V. Materials Chemistry and Physics, 2020, 252

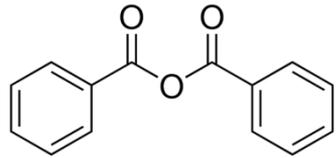
S. Seck, V. Bounor-Legaré et al. Materials Chemistry and Physics, 2015, 163 54-62



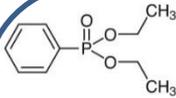
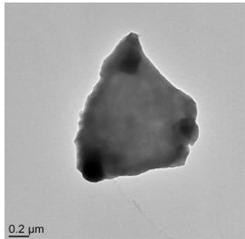
PVDF-gAM-0,75 (0,75% wt d'AM)



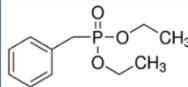
QUELQUES EXEMPLES : Autres verrous



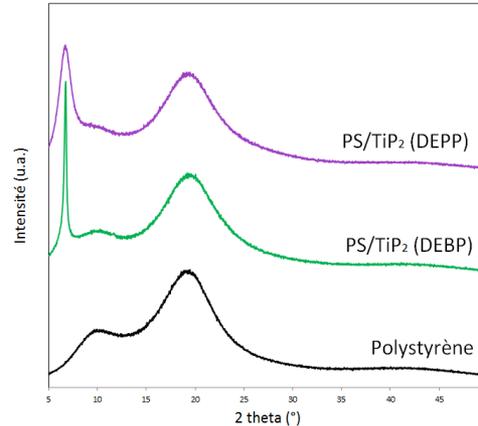
PS/TiO₂



DEPP



DEBP

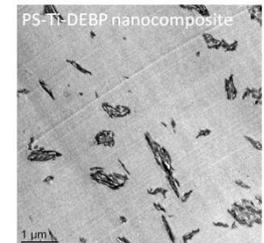


DRX du PS et des composites PS/TiP₂

Signal aux bas angles
➤ Composé lamellaire^[1]

$$d_{\text{inter-lamellaire}} = 13 \text{ \AA}$$

Meilleure organisation pour **DEBP**



Sol-Gel non hydrolytique ➔

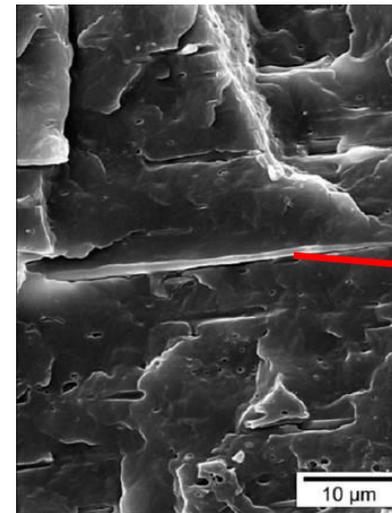
Phosphonate de titane

Besancon, Bounor-Legaré et al : Polymers 2022, 14(11)

Besancon, M; Bounor-Legaré, V et al, J of Sol-Gel Sci.Tech, 2021, 99(1), 39-54

Besancon, M; Bounor-Legaré, V et al, J of Sol-Gel Sci.Tech, 2023, accepted

Polycondensation



Formation d'aiguilles de silice après étirage en sortie de mini-extrudeuse

Blancaert J, Bounor-Legaré V J of Sol-Gel Sci. and Tech., 2012, 63(1) ; 85-94

OU EN SOMMES NOUS A PRESENT ????

Ten Chemical Innovations That Will Change Our World: IUPAC identifies emerging technologies in Chemistry with potential to make our planet more sustainable

Fernando Gomollón-Bel _
From the journal [Chemistry International](https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203)
<https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203>



Nanopesticides, Enantio-selective organocatalysis, Solid-state batteries, Flow chemistry, **Reactive extrusion**, MOFs and porous materials for water harvesting, Directed evolution of selective enzymes, From plastics to monomers, Reversible-deactivation of radical polymerization, 3D-bioprinting



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY



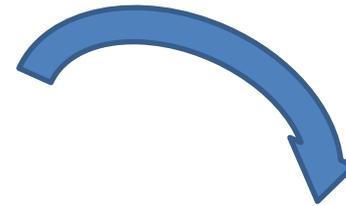
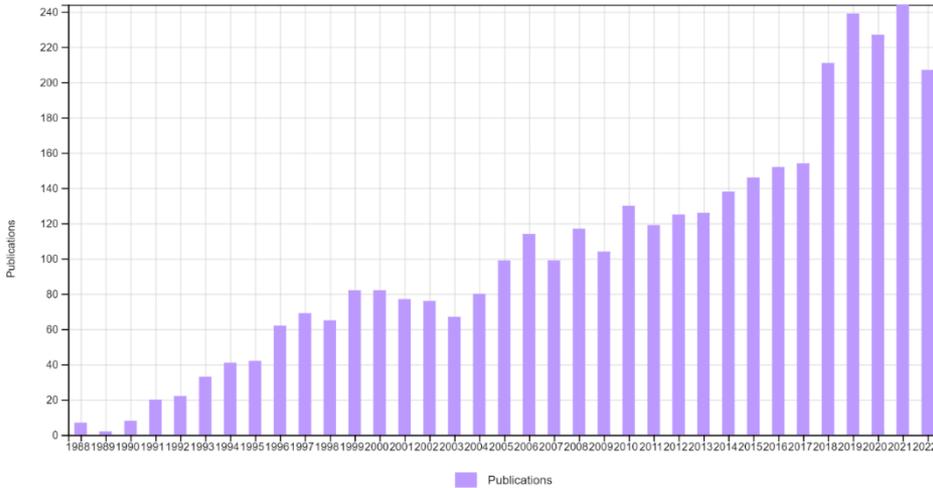
The chemical processing industries can improve manufacturing efficiency through new catalysts, **optimized process design**, and new separations processes. Achieving economic growth and sustainable development requires instant reduction of ecological footprint by **changing the way of producing** and consuming goods and resources.

DONNEES SUR L'EXTRUSION REACTIVE

Développement de l'extrusion réactive depuis le début des années 90

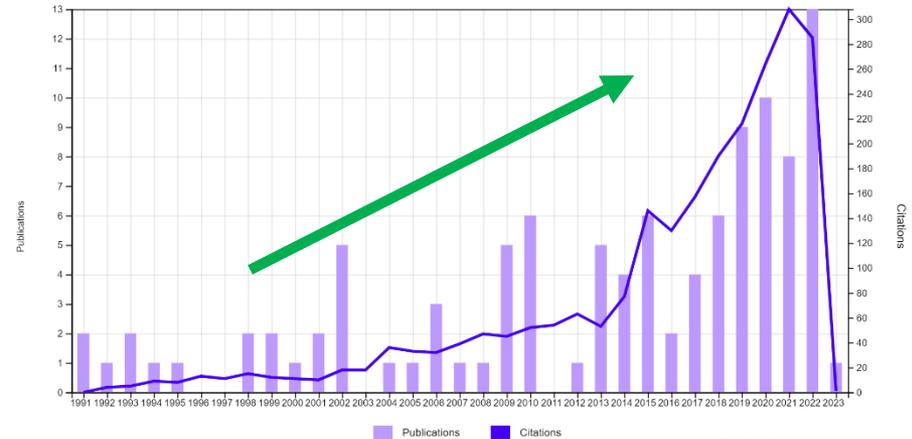
Mot clef dans le titre « Reactive extrusion »

- Brevets dans Espacenet: > 1600
- Articles Scientifiques sur Web of science: 3588



106 articles

Reactive extrusion and organic synthesis



QUELQUES EXEMPLES : Synthèse de molécules organiques

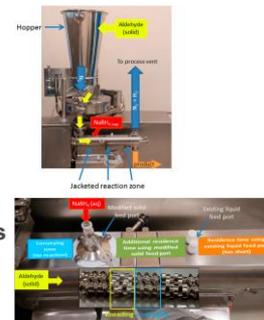
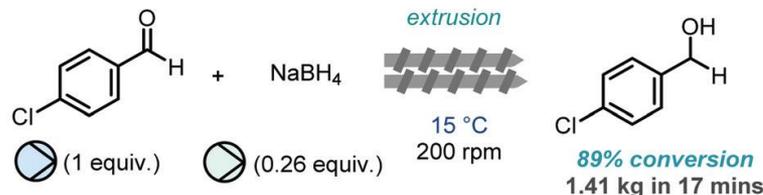
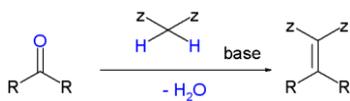
Bolt et al .Chem. Soc. Rev., 2022, 51, 4243–4260

Revue sur les Réactions chimiques étudiées : Condensation de Knoevenagel, addition de Michael, synthèse d'imine, oxydation, multicomposants etc..

Généralement des faibles débits : quelques centaines de g/h

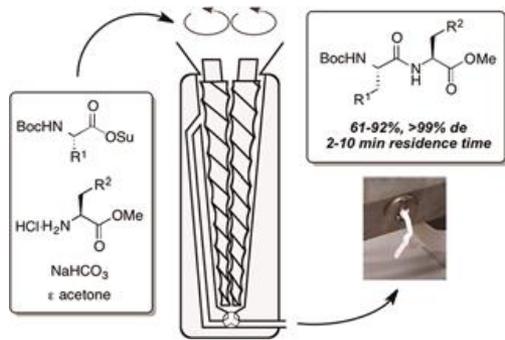
Crawford et al, Green Chemistry, 2017

Impact de la mouillabilité dans la réaction de l'acide barburique et des aldéhydes



Réduction d'aldéhyde : 4,53 kh/h

The future outlook for exploring and implementing reactive extrusion for organic synthesis is rather exciting. There are a myriad of reactions that remain to be explored and developed, including several key reactions currently applied at high volume with vast amounts of solvent consumed



**Peptide Couplings
by Reactive Extrusion**

CMR-free
 Solid-tolerant
 Efficient
 Fast
 Versatile
 Continuous

Yves Yeboue, Frederic Lamaty, et al.. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (12), pp.16001-16004.

Micro-extrudeuse- Capacité de 15 ml

Autre : Amidation by Reactive Extrusion for the Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients Teriflunomide and Moclobemide

Extrusion Réactive à l'IMP : Voie de synthèse éco-compatible



2 Thèses

Pack Ambition
ICBMS/IMP
Estelle Metay



Synthèse de Résines



SAINT-GOBAIN



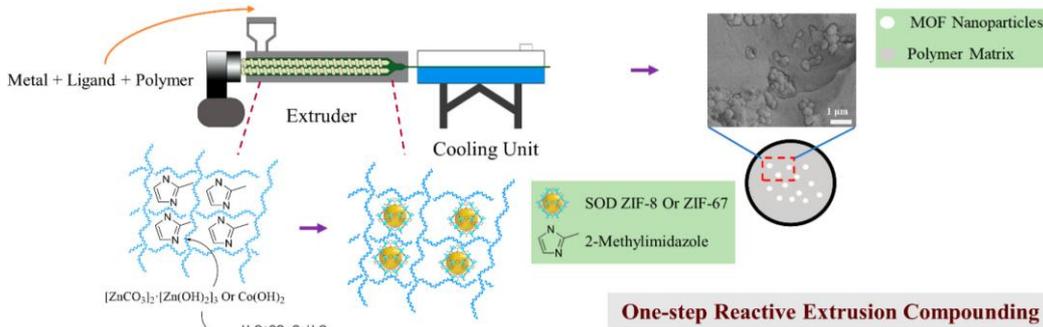
Co-rotative Twin Screw Extruder
Leistritz ZSE Model 18 HPe
(L/D = 68, D= 18mm), T max
450° C, 20kg/h, 1200tr/min



QUELQUES EXEMPLES : Synthèse de composés hybrides

MOF par Extrusion réactive

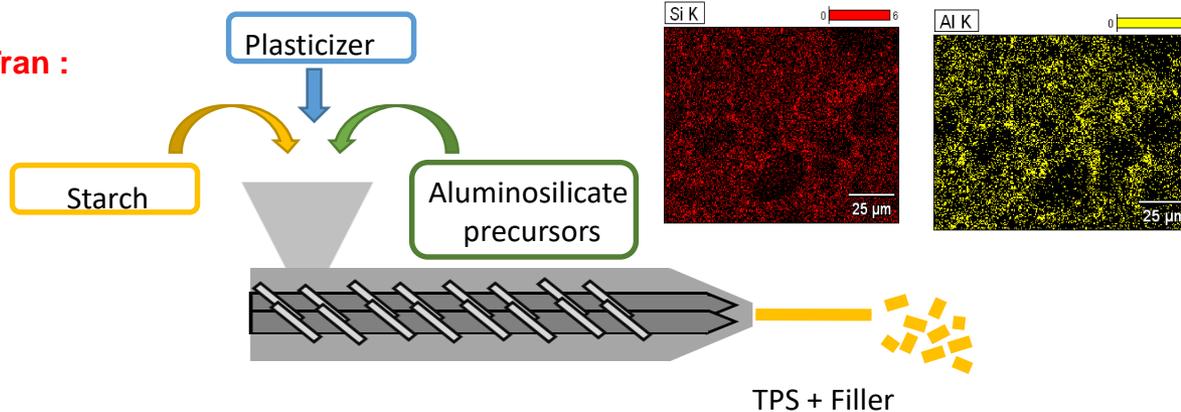
Yufeng Quan *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022, 10, 22, 7216–7222



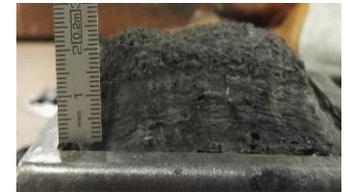
Thermo Fisher Process 11 (D = 11.0 mm et L/D=40.0), max 10g/min

In situ synthesis of hybrid bio-based composites with enhanced fire properties

IMP : PhD K. Tran :



Expansion and cohesive ashes during fire

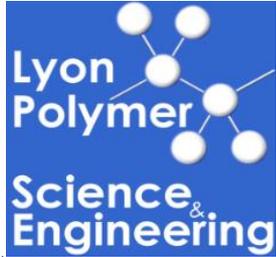
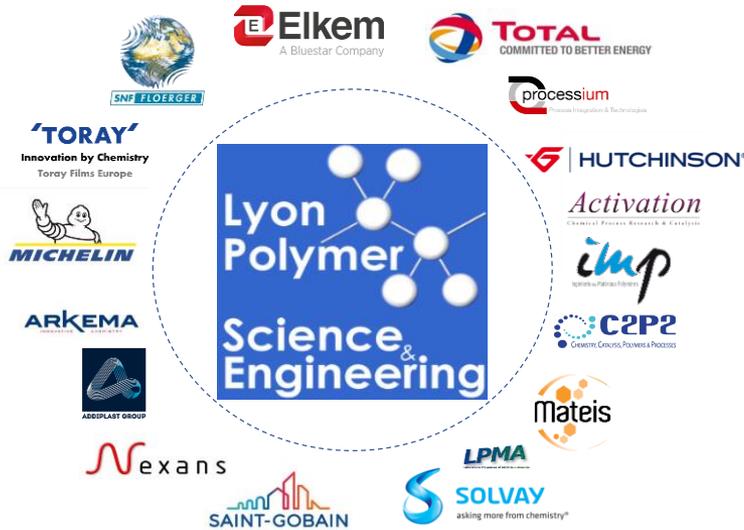


Appuis scientifiques et Techniques



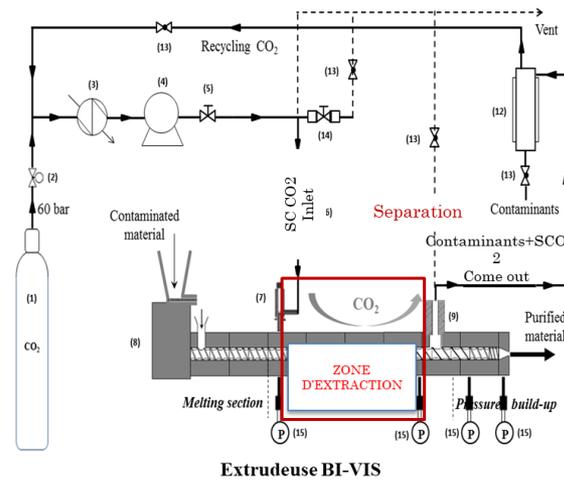
Le contexte local de la recherche

Purification et désodorisation des plastiques par extraction en extrusion sous CO₂ supercritique



RECYCLAGE-PURIFICATION

Décontamination en continue par couplage extrusion-extraction



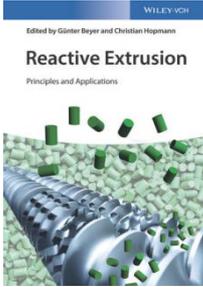
- Originalités**
- ✓ Procédé continu
 - ✓ Contrôle de la pression et du débit de CO₂SC
 - ✓ Extraction des molécules jusqu'à 400 g/mol
 - ✓ Plus efficace que les procédés par désorption thermique ou entraînement à la vapeur.



Couplage fluides supercritiques et extrusion de polymères pour une réponse multisectorielle



References



Johannes Karl Fink, 2005 (chapître 15) “Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers”

Raquez JM, Narayan R, Dubois P, Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, Macromol. Mat. Eng., 2008, 293,447-47

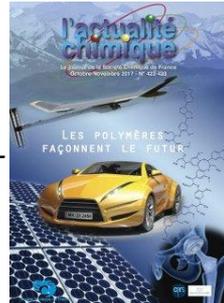
Cassagnau P, Bounor-Legaré V, Fenouillot F, Reactive processing of Thermoplastic Polymers: A Review of the fundamental Aspects, Intern. Polymer Processing, 2007; 22, 218-258

Bounor-Legaré V, Cassagnau P, In situ synthesis of Organic-inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers, Progress in Polymer Science, 2014, 39(8): 1473-1497

Reactive Extrusion : Principles and Applications edited by Gunter Beyer and Christian Hopmann (Janv 2018, 432 pages)

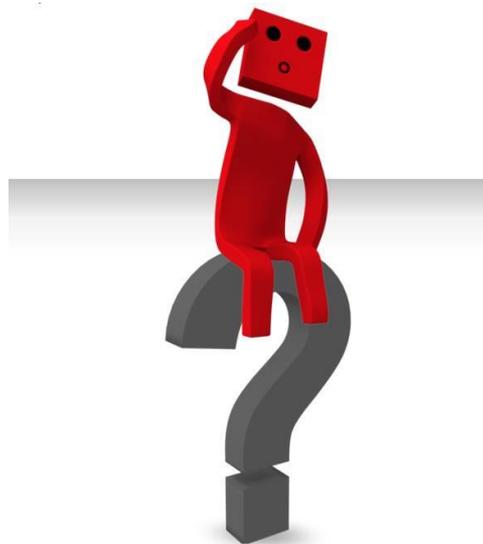
Véronique Bounor-Legaré , Frédéric Becquart , Françoise Fenouillot L'Actualité Chimique: L'extrusion réactive : une voie privilégiée pour la synthèse de nouveaux matériaux polymères et composites, oct-nov 2017, 47-58

Bounor-Legaré V, Cassagnau P, Extrusion réactive : Des aspects fondamentaux aux développements industriels –Hermès Science Publication- Edition Lavoisier- 13 novembre 2019



Les perspectives d'exploration et de mise en œuvre de l'extrusion réactive pour la synthèse organique sont très intéressantes. Il existe une myriade de réactions qui restent à explorer et à développer, y compris plusieurs réactions clés actuellement appliquées à haut volume avec de grandes quantités de solvant consommées.

MERCI A TOUS LES COLLEGUES QUI ONT D'ORES ET DÉJÀ PARTICIPE AUX TRAVAUX PRESENTES!



MERCI POUR VOTRE ATTENTION !