



HAL
open science

Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique)

Jean Mario Julien

► **To cite this version:**

Jean Mario Julien. Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique). Matériaux. Université de Lille 1, 2011. Français. NNT : . tel-00726158

HAL Id: tel-00726158

<https://theses.hal.science/tel-00726158>

Submitted on 29 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 40548

THÈSE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

en MOLECULES ET MATIERES CONDENSEES

par

Jean Mario JULIEN

DÉVELOPPEMENT DE POLYMÈRES ET COMPOSITES ALVÉOLAIRES BIO-SOURCÉS À BASE DE POLY(ACIDE LACTIQUE)

Soutenue le 17 juin 2011 devant le jury composé de :

Luc AVEROUS	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
Jean-Marie RAQUEZ	Professeur, Université de Mons (Belgique)	Rapporteur
Eric DEVAUX	Professeur, ENSAIT Roubaix	Président
Didier GRAEBLING	Professeur, Université de Pau et des pays de l'Adour	Examineur
Christian GONDARD	Professeur, ISPA Alençon	Examineur
Jean-Christophe QUANTIN	Maître assistant, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
Anne BERGERET	Professeur, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
Marie France LACRAMPE	Professeur, Ecole des Mines de Douai	Examineur

Laboratoires d'accueil:

Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique –
Ecole des Mines de Douai

Centre des Matériaux de Grande Diffusion – Ecole des Mines d'Alès

Directeurs de thèse:

*Prof. Marie-France LACRAMPE, Département Technologie des Polymères et
Composites & Ingénierie Mécanique – Ecole des Mines de Douai*

*Prof. Anne BERGERET, Centre des Matériaux de Grande Diffusion – Ecole des Mines
d'Alès*

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein d'un consortium entre l'équipe « *Matériaux Polymères Avancés* » du Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) de l'Ecole des Mines d'Alès sous la direction du Professeur Anne Bergeret et l'équipe « *Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique (TPCIM)* » de l'Ecole des Mines de Douai sous la direction du Professeur Marie-France Lacrampe. Je remercie sincèrement Monsieur Yannick Vimont ainsi que Monsieur José Marie Lopez Cuesta, Directeurs successifs du CMGD, puis Madame Patricia Krawczak Directrice de TPCIM, de m'avoir accueilli dans leur centre de recherche respectif.

Que Madame Anne Bergeret, Co-directrice de cette thèse et Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée. Son soutien, ses qualités humaines et scientifiques, sa grande disponibilité ainsi que ses précieux conseils tout au long de cette thèse m'ont permis de m'épanouir dans mes recherches et de réaliser ce travail dans des conditions idéales.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame Marie-France Lacrampe, Co-directrice de cette thèse et Professeur à l'Ecole des Mines de Douai, de m'avoir également accordé sa confiance. Ses conseils avisés, sa rigueur intellectuelle ont été déterminants pour ces travaux.

Un grand merci à mes encadrants de proximité dont j'ai pu apprécier leurs qualités tant scientifiques qu'humaines, à savoir Monsieur Jean-Christophe Quantin et Monsieur Jean-Charles Bénézet, Maître assistant et chargé de recherche, respectivement à l'Ecole des Mines d'Alès. Leur très grande compétence, leurs conseils et l'intérêt constant qu'ils ont porté à l'égard de ce travail ont été un réel soutien. De plus, ce travail fut d'autant plus agréable grâce à leur disponibilité, leurs encouragements et leur gentillesse.

Je remercie les personnes qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Merci à Monsieur Luc Avérous et Monsieur Jean-Marie Raquez d'avoir consacré une partie de leur temps pour juger mon travail en tant que rapporteur. Mes remerciements vont également à Monsieur Eric Devaux, Monsieur Christian Gondard et Monsieur Didier Graebing d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Je leur témoigne tout mon respect et ma reconnaissance.

Je tiens également à exprimer ma sympathie et tous mes remerciements à l'ensemble du personnel du CMGD. Un grand merci à Sylvie Cruvellier sans qui nous sommes perdus dans le laboratoire, Danièle Larroze, Sylvain Buonomo, Robert Lorquet, Jean-Marie Taulemesse, Jacky Bartorello, Benjamin Gallard, Ousseynou Seck pour son aide et sa sympathie, Alain Diaz, Marc Longerey pour son aide et sa disponibilité, Laurent Ferry pour ses conseils tout au long de cette thèse, Didier Perrin, Claire Longuet reste comme tu es, Belkacem Otazaghine, Aurelie Taguet, Rodolph Sonnier et bien d'autres encore □

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de TPCIM : Murielle Delsert, Hervais Vincent, Laurent Charlet, Rémy Dominique, Mylène Deleglise, Prashanta Kalappa, soulestin Jérémie, Eric Lafranche pour son aide et ses précieux conseils, etc.

Ce travail a bénéficié de l'aide de nombreux collaborateurs qui ont accepté de mettre à ma disposition des produits et savoir-faire. Un grand remerciement à Laurent Donald de la société Clariant Masterbatches de France (Brignais) et Laurent Stéphane de la société Rettenmaier JRS de France (Saint Germain en Laye).

Un grand merci à l'ensemble des doctorants et ex-doctorants, avec lesquels j'ai partagé ces années de travail. J'ai eu l'occasion de vivre une ambiance chaleureuse, et d'avoir des échanges avec des personnes que j'ai beaucoup appréciées, Julien B., Vincent B., Nicolas P., Madiha A., Lucie T., Vincent M., Sami L., Marcos B., Mohamed T., Elanga M., Siska H., Pierre-Erwan L-M., Thomas D., Madhi M., Hossein V., Amandine V., Audrey P., Nicolas C.L., Melissa M., Rashmi B.J., Rindra R-R, Hélène S. □

Une pensée toute particulière pour les stagiaires qui ont participé activement à la réalisation de ce travail, à savoir Benjamin François et Joy Fresner.

Je tiens à remercier toute ma famille et mes beaux-parents, particulièrement mon père et ma mère qui m'ont soutenu et suivi tout au long, choses qu'ils continuent à faire. Je leur exprime toute mon affection et ma gratitude, ce manuscrit leur est dédié. Un grand merci à mes frères et sœurs qui sont toujours là pour moi, à qui j'exprime toute mon admiration.

Enfin, un grand merci à ma femme Mélanie qui, à sa façon, m'a beaucoup aidé durant toutes ces années. Je lui dois mon admiration et mon affection pour sa patience, son courage et ma gratitude pour son soutien indéfectible.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	8
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART.....	11
1.1 Polymères biodégradables.....	11
1.1.1 Classification	15
1.1.2 Applications et propriétés	17
1.2 Cas particulier du PLA.....	18
1.2.1 Synthèse et structure.....	19
1.2.2 Propriétés.....	22
1.2.2.1 Propriétés thermiques.....	23
1.2.2.2 Biodégradation	25
1.2.2.3 Propriétés mécaniques	26
1.2.2.4 Propriétés rhéologiques.....	28
1.2.3 Voies de modification du PLA.....	31
1.3 Fibres végétales - microstructure et propriétés.....	35
1.4 Agro-composites à matrice bio-sourcée	42
1.4.1 Effet de la présence de fibres végétales	42
1.4.2 Greffage (silane) des fibres végétales	44
1.5 Agro-composites à matrice PLA	49
1.5.1 Fibres végétales non modifiées	49
1.5.2 Fibres végétales modifiées	53
1.6 Polymères alvéolaires.....	56
1.6.1 Comportement.....	56
1.6.2 Structure, classification et propriétés	57
1.6.3 Agents d'expansion et nucléants	62
1.6.3.1 Agents d'expansion	62
1.6.3.1.1 Agents d'expansion physiques.....	62
1.6.3.1.2 Agents d'expansion chimiques.....	63
1.6.3.2 Agents nucléants	66
1.6.4 Principe fondamental du moussage.....	68
1.6.5 Mise en œuvre	70
1.6.6 Extrusion	71
1.7 Mousses de PLA	76

1.7.1 Propriétés des mousses de PLA	76
1.7.1.1 Mousses de PLA non modifiées	76
1.7.1.2 Mousses à base de PLA modifiées et renforcées	86
1.8 Conclusion et programme de recherche	93
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX.....	96
2.1 Matériaux	96
2.1.1 Poly(Acide Lactique)	96
2.1.2. Agent de réticulation pour l'irradiation.....	96
2.1.3 Allongeur de chaînes.....	97
2.1.4 Agent d'expansion et nucléant.....	98
2.1.5 Fibres naturelles.....	99
2.1.6 Agent couplant type silane	100
2.2 Compoundage.....	101
2.3 Mise en forme.....	103
2.4 Caractérisations	108
2.4.1 Analyses thermiques	108
2.4.2 Rhéologie.....	110
2.4.3 Analyses physico-chimiques.....	112
2.4.4 Analyse structurale.....	115
2.4.4.1 Structure cellulaire.....	115
2.4.4.2 Structure fibreuse	121
2.4.5 Analyse mécanique	124
2.4.5.1 Traction uniaxiale	124
2.4.5.2 Flexion trois points.....	126
CHAPITRE 3 : EXTRUSION MOUSSAGE DU PLA.....	128
3.1 Caractérisation des matériaux avant expansion.....	128
3.1.1 PLA	128
3.1.2 PLA modifié.....	131
3.1.2.1 PLA irradié.....	131
3.1.2.2 PLA/allongeur de chaînes.....	136
3.1.3 Agents d'expansion	139
3.1.4 Conclusion	141
3.2 Optimisation des paramètres procédé	142
3.2.1 Température de filière et vitesse de rotation.....	142
3.2.2 Profil de température.....	143

3.2.3. Vitesse de refroidissement	144
3.2.4. Conclusion	147
3.3 Optimisation des paramètres matériaux	148
3.3.1 Fraction de vide et structure cellulaire	148
3.3.1.1 PLA	148
3.3.1.2 PLA irradié.....	154
3.3.1.3 PLA/allongeur de chaînes.....	158
3.3.1.4 Conclusion.....	162
3.3.2 Performances mécaniques.....	163
3.3.2.1 PLA	163
3.3.2.2 PLA irradié.....	166
3.3.2.3 PLA/allongeur de chaînes.....	169
3.3.2.3 Conclusion.....	173
3.4 Conclusion	174
 CHAPITRE 4 : EXTRUSION MOUSSAGE DES COMPOSITES	
PLA/FIBRES DE CELLULOSE.....	176
4.1. Caractérisation des matériaux avant expansion.....	176
4.1.1. Fibres	176
4.1.2 Compounds PLA/fibres non modifiées.....	180
4.2 Fraction de vide et structure cellulaire	192
4.3 Performances mécaniques.....	200
4.4 Conclusion	206
4.5 Effet du traitement des fibres.....	207
4.6 Conclusion	210
 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	 213
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 217

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure (Grenelle de l'environnement), une des solutions permettant de faire face à la fois aux problèmes de pollution engendrés par les pièces plastiques en fin de vie, aux fluctuations du prix du pétrole et à la raréfaction des ressources fossiles, réside dans l'utilisation de polymères issus de ressources renouvelables (polymères bio-sourcés¹, biodégradables ou non biodégradables). De par leur structure chimique et pour certains, leur aptitude à la biodégradation, ces nouveaux matériaux peuvent présenter, pour des applications spécifiques, des propriétés particulièrement intéressantes. Les capacités de production et donc leur disponibilité sur le marché restent néanmoins limitées. Parce que certaines de ses propriétés sont proches de celles de polymères conventionnels issus de ressources fossiles (polyéthylène, polypropylène, polyéthylène téréphtalate, etc.) et parce que les capacités de productions sont compatibles avec les besoins de marchés tels que l'emballage et/ou l'automobile, l'acide polylactique (**PLA**) est, parmi les polymères issus de ressources renouvelables, celui qui cristallise le plus fort taux de développements tant académiques qu'industriels. Il s'agit d'un polyester aliphatique linéaire produit à partir de la fermentation de l'amidon ou du sucre. Il présente en outre des propriétés de biocompatibilité et de résorbabilité lui permettant d'accéder à des marchés à forte valeur ajoutée (domaine médical par exemple). Son aptitude à la biodégradation peut également constituer un atout majeur en termes de valorisation (énergétique, agronomique, etc.) des pièces plastiques en fin de vie et de bilan carbone. Néanmoins, comme la plupart des polymères bio-sourcés, il présente un déficit de performances mécaniques par rapport aux plastiques traditionnels pétrochimiques. Ses performances mécaniques limitent son utilisation dans certains secteurs applicatifs techniques (automobile, construction, □). Son association avec des renforts fibreux, eux-mêmes issus de ressources renouvelables (tels que des fibres de cellulose, de lin ou de chanvre) mérite alors d'être considérée.

Une autre voie de limitation de l'impact environnemental des plastiques repose sur la substitution, à performances équivalentes, de pièces massives par des produits alvéolaires (mousses) réduisant à la fois les quantités de matières premières consommées et, en

¹ La dénomination des polymères issus de ressources renouvelables est encore sujette à discussion et les terminologies utilisées dans la littérature scientifique et/ou technique peuvent parfois prêter à confusion, le terme « bio » pouvant signifier : issus de ressources renouvelables/végétales, biodégradable ou biocompatible par exemple. Dans la suite de ce document, les polymères bio-sourcés pourront être appelés, indifféremment : biopolymères, polymères / plastiques / matériaux issus de ressources renouvelables, polymères / plastiques / matériaux végétaux.

particulier dans les domaines du transport et/ou de l'emballage, les émissions de CO₂ liées aux masses transportées. L'élaboration et la mise en forme de polymères et de composites alvéolaires suscite, à ce titre, un intérêt scientifique et industriel majeur. Un certain nombre de technologies permettent la réalisation de structures plastiques ou composites alvéolaires. Certaines, conventionnelles, utilisent des combinaisons d'agents d'expansion physiques et chimiques et d'agents de nucléation. D'autres, très spécifiques et onéreuses, utilisent des injections de gaz ou de microparticules de glace. Le procédé le plus couramment utilisé en plasturgie, qui présente l'avantage de ne pas nécessiter de modification majeure des outils de fabrication existants, consiste à élaborer un compound expansible puis à provoquer l'expansion au cours du procédé de transformation.

Aussi, la combinaison de ces deux solutions techniques, à savoir substitution de matériaux issus de ressources fossiles, polymères et renforts, et substitution de pièces massives par des structures alvéolaires, devrait permettre des gains environnementaux (en fabrication et en utilisation) significatifs et présenterait un intérêt industriel évident. Elle nécessiterait néanmoins de lever deux types de verrous scientifiques et techniques majeurs liés.

- d'une part, la possibilité de mettre en œuvre, à partir de matériaux issus de ressources renouvelables, des matériaux alvéolaires ayant des fractions de vide suffisamment élevées et des propriétés mécaniques satisfaisantes par rapport au biopolymères de départ (ces matériaux étant susceptibles d'intéresser plusieurs marchés à savoir, l'automobile, le bâtiment et la construction, les emballages industriel et alimentaire, le sport et les loisirs, le médical, etc.).
- d'autre part, la possibilité d'utiliser le procédé d'extrusion standard pour la fabrication de tels matériaux sans devoir effectuer d'importante modification.

Ces aspects sont peu abordés dans la littérature scientifique et technique.

Dans ce contexte, l'objectif global de la présente thèse concerne le développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de PLA et de fibres de cellulose par extrusion moussage chimique, et la compréhension des relations existantes entre les conditions de mise en œuvre, la microstructure (alvéolaire et fibreuse) et les propriétés d'usage résultantes (essentiellement mécaniques).

Un état de l'art scientifique et technique (chapitre 1) sur la matrice PLA, les fibres de cellulose, les composites à matrice PLA, les polymères et composites alvéolaires et les

techniques de mise en œuvre/mise en forme disponible permet tout d'abord de définir plus précisément les verrous à lever et le programme de recherche à engager pour y parvenir.

Sur cette base, les matériaux considérés et les moyens expérimentaux d'élaboration, de mise en forme et de caractérisation utilisés sont décrits au chapitre 2.

L'optimisation, sur une combinaison de critères masse/performances mécaniques, des paramètres matériaux (PLA, formulation et/ou irradiation du PLA de base, taux d'agent d'expansion) et des conditions d'extrusion moussage (températures, débits, conditions de refroidissement) est traitée au chapitre 3.

L'incorporation de fibres naturelles de cellulose, l'effet de leurs paramètres physiques (taux et facteur de forme) et de surface (traitement de surface), l'effet des conditions de mise en œuvre, sur les structures et les propriétés résultantes sont présentés et discutés au chapitre 4.

Enfin, une conclusion générale de l'étude et des perspectives de recherche sera présentée.

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

Pour répondre à la demande des marchés applicatifs de la plasturgie en matières premières et produits finis plus respectueux de l'environnement, l'utilisation de plastiques et composites alvéolaires et/ou dérivés de ressources renouvelables (polymères et composites bio-sourcés), biodégradables ou non, est de plus en plus fréquemment envisagée.

Dans cette optique, ce chapitre consiste à traiter les différentes classes de matériaux biodégradables, en particulier, l'acide polylactique (PLA) et les fibres d'origine végétale ainsi qu'une présentation du traitement de surface des fibres et des agro-composites de PLA à base de fibres naturelles d'origine végétale traitées et non traitées. Leurs principales propriétés caractéristiques et leurs applications seront énoncées. Une présentation générale des polymères alvéolaires ainsi que des mousses de PLA sera également exposée. Leur structure, leur comportement général, ainsi que les techniques de mise en œuvre de ces matériaux seront recensés.

1.1 Polymères biodégradables

L'industrie des matières plastiques représente, en termes de volume et de diversité de secteurs applicatifs, un volet majeur du secteur industriel de la chimie. En 2008, la consommation européenne de plastique a atteint 48,5 millions de tonnes, avec une part importante du secteur emballage (38 %) conduisant ainsi à des problèmes de gestion de déchets [1]. Par ailleurs, face à la baisse des réserves en énergies fossiles, le renchérissement consécutif du pétrole et la nécessité de valoriser les sous produits agricoles, ce secteur dépendant essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver une alternative aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. Par leur abondance et leur diversité, les ressources végétales offrent une nouvelle source de matières premières renouvelables en industrie plastique. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité pour certains, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique [2]. Le plus souvent, la biodégradabilité est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature, pour ces polymères [3,4].

Dans les biopolymères, les polymères biodégradables présentent souvent des propriétés mécaniques réduites comparés aux polymères de grande diffusion. Il est possible de les améliorer en les renforçant à l'aide de fibres libériennes comme le lin, le chanvre, etc. Le renforcement de ces polymères par des fibres végétales peut permettre de fabriquer des matériaux composites dont les propriétés peuvent être exploitées dans des domaines techniques très pointus (automobile, matériels sportifs, etc.). Jusqu'à présent, trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages [3,5]. Par ailleurs, le secteur du bâtiment et de l'éco-construction s'intéresse de plus en plus à ce type de matériaux.

Les matériaux polymères biodégradables peuvent être dégradés par voie chimique, physique et/ou biologique, et il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation. Cette dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau. Elle est en général précédée d'une fragmentation. De ce fait, il est impératif de faire une distinction entre la dégradation et la biodégradation. Un matériau ne se biodégrade pas sauf s'il est en contact avec un environnement favorable en microorganisme. En effet, il peut y avoir confusion avec la photodégradation (dégradation sous l'effet des rayons ultra-violets), la biofragmentation (biodégradation des additifs et dégradation physique du polymère sans désintégrations moléculaires des éléments synthétiques), la dégradation chimique (hydrolyse, oxydation des liaisons carbone-hydrogène si le matériau est dit oxodégradable) et enfin la biodégradation en présence des microorganismes.

Selon la norme ASTM D-5488-94d de « l'American Society for Testing and Materials », un matériau biodégradable se définit comme un matériau susceptible de subir une dégradation par action enzymatique des microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques et biomasse. La biodégradabilité peut être mesurée par des tests standards sur une période spécifique. Si elle est mesurée dans les conditions de compost (humidité, température et oxygénation contrôlées), on parle alors de compostabilité. La norme européenne EN 13432 est similaire à celle de l'ASTM mais les conditions du compost définies par ces deux normes sont différentes. Donc, il est difficile de comparer les résultats si les mesures ne sont pas effectuées dans les mêmes conditions [6].

L'industrie des matières plastiques produit déjà en masse, un grand nombre de polymères biodégradables, dont certains sont composés de matières premières renouvelables. Leurs propriétés encore perfectibles suffisent déjà pour de nombreuses applications.

Le tableau 1.1 regroupe les principaux polymères biodégradables déjà commercialisés, bien que certains ne sont plus produits industriellement [6,7].

Composition	Marque	Producteur	Applications
Agro-ressources			
<i>Amidon de maïs</i>	Mater-Bi	Novamont S.P.A (Italie)	Films pour l'agriculture, barquettes ou sacs
<i>PLA à partir de maïs</i>	NatureWorks	Cargill (USA)	Films, boîtes
<i>PLA à base de féculé de pomme de terre</i>	Solanyl	Rodenburg Biopolymers (Pays-Bas)	Emballages
<i>PLA</i>	Lacty	Shimadzu (Japon)	
	Lacea	Mitsui chemicals (Japon)	
	Heplon	Chronopol (USA)	
	CPLA	Dainippon Ink Chem.(Japon)	
	PLA	Galactic (Belgique)	
	Biophan wavetop	Trespaphan (Allemagne) Powerpack (Belgique)	Films transparents Sacs poubelles, films industriels
<i>PHB, PHBV</i>	Biopol	Metabolix Ink (USA)	Fibres, films
<i>PHBHx, PHBO, PHBod</i>	Biocycle Nodax	Copersucar (Brésil) Procter & Gamble (USA)	Instrument médical à usage unique et emballages de produits d'hygiène
<i>PHB, PLA</i>	Biomer	Biomer (Allemagne)	
Dérivés du pétrole			
<i>PCL</i>	CAPA Tone Celgreen	Solvay (Belgique) Union Carbide (USA) Daicel (Japon)	Emballages
<i>Copolyester aliphatique (EX. PBSA)</i>	Bionolles	Showa Highpolymer (Japon)	Films de paillage agricole, feuilles, emballages
	Enpol Lunare SE	Ire Chemical Ltd (Coré) Nipon Shokubai (Japon)	
<i>Copolyester aromatique (EX. PBAT)</i>	Eastar Bio Ecoflex	Eastman Chemical (USA) BASF (Allemagne)	Sacs et films compostables, emballages alimentaires
	Biomax	Dupont (USA)	Emballages

Tableau 1.1 : Quelques matériaux biodégradables déjà commercialisés [6,7]

La production mondiale de polymères biodégradables est passée de l'échelle pilote à l'échelle industrielle depuis le début des années 90. Ainsi en 2003, la capacité de production mondiale des polymères biodégradables s'élevait à 250 kt (mille tonnes) contre à peine 500 t en 1990. Le marché mondial des bioplastiques était estimé à environ 100 kt en 2003, dont la plus grande partie (60 %) en Europe [8]. En 2006, la plupart des bioplastiques se situaient encore autour de 6 euros/kg. Si le prix était aussi élevé, c'est que l'offre était encore limitée : aux alentours de 300 kt, dont 140 kt pour Cargill Dow, 50 kt pour Novamont, 40 kt pour Rodenburg et 20 kt pour BASF (Dupont NC), les autres n'ayant pas de production significative [9]. De 2003 à 2007, le taux global moyen de croissance annuelle était de 38 %. Suivant les indications de la figure 1.1 [10], la capacité mondiale des bioplastiques, selon les producteurs (Compagny annonces), augmentera de 0,36 Mt (million de tonnes) en 2007 à 2,33 Mt en 2013 et jusqu'à 3,45 Mt en 2020. Cette augmentation est équivalente à un taux

moyen de croissance annuelle de 37 % entre 2007 et 2013 et de 6 % entre 2013 et 2020. En 2007, les produits les plus importants en termes de volumes de production étaient les plastiques d'amidon (0,15 Mt) et le PLA (0,15 Mt). En 2020, les producteurs annoncent que les plastiques biodégradables les plus importants en termes de volume seront les plastiques d'amidon (1,3 Mt), le PLA (0,8 Mt), le PE bio-sourcé (0,6 Mt) et le polyhydroxy alcanoate (PHA) (0,4 Mt) [10]. Par ailleurs, d'autres scénarios sont proposés par PRO-BIP (BAU, HIGH et LOW) sur la figure 1.1. Ils sont basés sur des facteurs d'influence, à savoir, les barrières techniques, les applications, le coût etc [10]. Le scénario BAU assume une croissance régulière des quatre principaux bioplastiques (c'est-à-dire plastiques d'amidon, PLA, PE bio-sourcé et résine époxyde bio-sourcé) et une croissance modeste pour les films de cellulose, PHA et polyuréthane bio-sourcé (PUR). La projection BAU montre une capacité globale de production approximativement de 3 Mt pour 2020. Le scénario HIGH montre une croissance rapide du secteur bioplastique. Les quatre principaux se développent fortement, alors qu'un taux de croissance régulier est prévu pour les films de cellulose, PHA et PUR bio-sourcé. Le polyamide 11 (PA 11) et le polytriméthylène téréphtalate (PTT) n'auront pas une croissance substantielle en raison de leur utilisation limitée. Le scénario HIGH projette que la production globale atteindra 4,40 Mt d'ici 2020, approximativement 30 % plus élevée que les projections basées sur les producteurs (*company announcements*) (3,45 Mt) et sur l'espérance des industries bioplastiques (*bio-based plastics industry expectation*) (3,44 Mt). Le scénario LOW décrit une situation pessimiste. Les quatre principaux bioplastiques se développeront relativement lentement et la croissance de ceux restants sera insignifiante. L'acide succinique, le PA 6 et 66 et le PP bio-sourcés connaîtront peu d'évolution. Ce scénario projette une capacité de production de seulement 1,47 Mt d'ici 2020 (60 % inférieure aux autres projections).

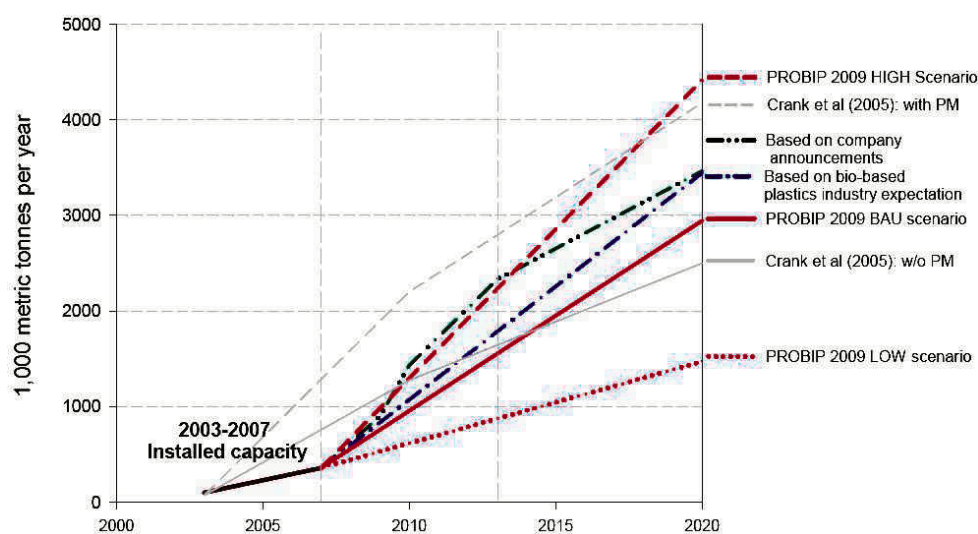


Figure 1.1 : Projection de la capacité mondiale de production des bioplastiques jusqu'en 2020 [10]

1.1.1 Classification

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, différentes classifications de polymères biodégradables sont proposées. La figure 1.2 permet de distinguer deux grandes familles de polymères biodégradables : les agro-polymères et les polyesters biodégradables [6,11-13].

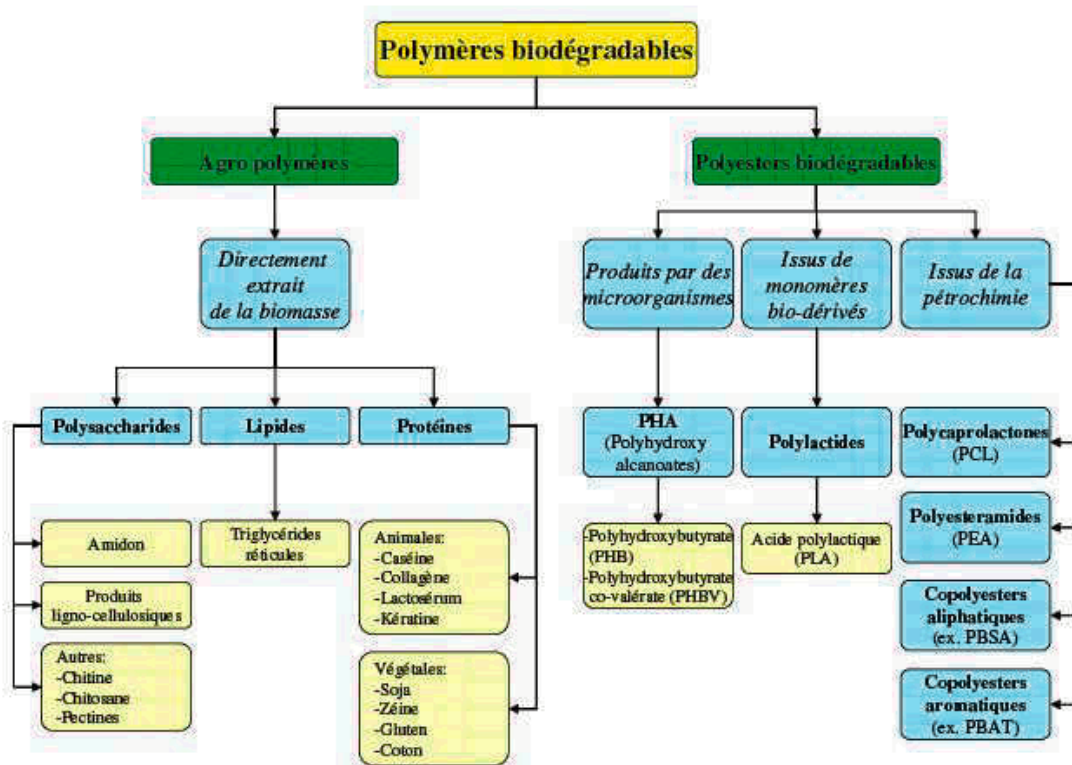


Figure 1.2 : Classification des polymères biodégradables [6,11-13]

Les agro-polymères sont directement extraits de la biomasse et sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine végétale ou animale. La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon, la cellulose, la lignine ou des protéines comprenant la caséine, le gluten ou le collagène qui sont sujets actuellement à de nombreux travaux. On retrouve ces polymères dans le bois, la viscose, la cellophane et dans toutes les fibres textiles d'origine naturelle (coton, lin, sisal) [6,14].

Les polyesters biodégradables sont, soit produits par des microorganismes, soit issus de monomères bio-dérivés ou de la pétrochimie. Comme le montre la figure 1.3 [15], les polyesters se divisent en deux grands groupes, les polyesters aliphatiques et les polyesters aromatiques. Alors que les polyesters aromatiques classiques tel que le polyéthylène téréphtalate (PET) présentent d'excellentes propriétés (résistance aux chocs, à la traction,

perméabilité aux gaz), ils s'avèrent être presque totalement résistants à l'attaque microbienne. Cependant, le PET modifié en PBAT (Polybutylène adipate téréphtalate) ou en PTMAT (polytétraméthylène adipate téréphtalate) présente des propriétés de biodégradabilité. Les AAC (Copolyesters Aliphatiques-Aromatiques) eux-mêmes combinent les propriétés de biodégradabilité des polyesters aliphatiques avec les performances mécaniques des polyesters aromatiques (Ecoflex[®] de BASF et Eastar Bio[®] d'Eastman) [16]. Les polyesters aliphatiques bio-sourcés, en revanche, sont facilement biodégradables, mais leurs propriétés mécaniques sont parfois insuffisantes pour certaines applications. La plupart des polyesters aliphatiques synthétiques sont synthétisés à partir des diols et des acides dicarboxyliques par l'intermédiaire d'une polymérisation de condensation [15].

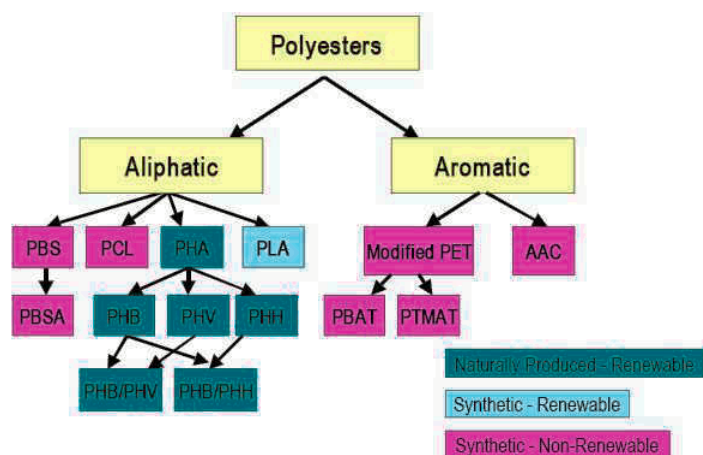


Figure 1.3 : Les familles des polyesters biodégradables [15]

Les nomenclatures de certains polyesters qui n'ont pas été citées sont données ci-dessous :

PBS : polybutylène succinate

PHV : polyhydroxyvalérate

PBSA : polybutylène succinate adipate

PHH : polyhydroxyhexanoate

De façon à obtenir un produit plus performant bénéficiant des avantages de ces composants, on rajoute à cette liste les mélanges de biopolymères. Ainsi, il est possible par exemple de mélanger du PCL ou du PLA avec de l'amidon afin d'améliorer leurs propriétés intrinsèques. Tel est le cas du copolymère de marque Ecovio[®] de BASF, qui est composé de PLA et d'Ecoflex[®] (polyester produit par la réaction de condensation entre le butanediol-1,4 et un mélange d'acides adipique et téréphtalique PBAT) [9,12,17,18]. Il est également possible d'incorporer des fibres naturelles (par exemple : lin, chanvre) à divers biopolymères pour réaliser des matériaux renforcés destinés à la fabrication, par exemple, des tableaux de bord de voiture [6,14,19].

1.1.2 Applications et propriétés

Les premières applications des polymères biodégradables sont médicales (sutures chirurgicales, greffes vasculaires, dispositifs de fixation d'os, etc.), où leurs coûts élevés peuvent être compensés par une haute valeur ajoutée. Par exemple pour le PLA, le PGA (acide polyglycolique), le PLGA (acide polylactique-co-glycolique), leurs propriétés de biocompatibilité (sans effets indésirables sur l'environnement biologique) et de biorésorbabilité (décomposition naturelle dans l'organisme humain) associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [2,3]. Ces biopolymères ne présentent aucune toxicité pour l'organisme.

Bien que leur utilité et leurs performances soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les biopolymères en générale (dégradables ou non) commencent à pénétrer avec succès certains marchés de niche, voire de masse. Les facteurs clés de ce succès résident dans le fait que les procédés de transformation de ces nouveaux polymères sont semblables aux procédés traditionnels (extrusion, moulage par injection, compression etc.). Dans ce contexte, trois types de biopolymères connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Il s'agit des polymères à base d'amidon ou de cellulose et les polylactides (PLA). Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction. Comme exemple, on peut citer le matériau biocomposite à base de PLA mélangé avec des fibres de kéraf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant [10,20]. Dans le domaine de la construction, la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie [2]. Dans le domaine des applications à faible valeur ajoutée, les secteurs visés par les biopolymères concernent particulièrement les objets à usage unique, à courte et moyenne durée de vie. On y retrouve notamment : les sacs de collecte des déchets et de sortie de caisses, l'emballage ménager et la restauration ainsi que les films pour paillage agricole [21].

Parmi les polymères biodégradables, certains, comme le PLA, possèdent non seulement des performances mécaniques comparables aux polymères traditionnels utilisés pour la fabrication des emballages rigides (PS, PET, PP) mais ils ont l'avantage d'être produits avec des ressources 100 % renouvelables.

La plupart des polymères biodégradables comportent des liaisons hydrolysables telles que amide, ester, acétal, anhydride etc. La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules [2]. Néanmoins, les polyesters aliphatiques, notamment ceux qui dérivent de l'acide glycolique (PLAGA) et des acides L- et D- lactiques (PLA), sont apparus les plus prometteurs grâce à leur biocompatibilité et leur dégradabilité. En effet, la présence d'un carbone asymétrique sur les chaînes de PLA permet de modifier facilement les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ce dernier pour les adapter à des applications différentes [22]. On peut relever dans le tableau 1.2 quelques propriétés des polymères biodégradables.

	PLA Dow-cargill (Natureworks)	PHBV Monsanto (BiopoD400G)	PCL Solway (CAPA680)	PEA Bayer (Bak1095)	PBSA Showa (Bionolle3000)	PBAT Eastman (EstarBio14766)
Densité	1,25	1,25	1,11	1,07	1,23	1,21
T _m (°C) en DSC	152	153	65	112	114	110-115
T _g (°C) en DSC	58	5	-61	-29	-45	-30
Cristallinité (%)	0-1	51	67	33	41	30-35
Module(MPa)*	2050	900	190	262	249	52
Déformation à la rupture (%)*	9	15	>500	420	>500	>500
Contrainte à la rupture ou max (MPa)*	–	–	14	17	19	9
Biodégradation minéralisation(%)**	100	100	100	100	90	100
Perméabilité à l'eau WVTR à 25°C (g/cm ² /jr)	172	21	177	680	330	550
Tension de surface*** (mN/m)	50	–	51	59	56	53
γ _d (composant dispersif)	37	–	41	37	43	43
γ _p (composant polaire)	13	–	11	22	14	11

* : Norme NFT 51-034 – ** : Déterminée à 60 jours dans les conditions de compost (ASTM 5336) –

*** : détermination par angle de contact avec un liquide.

Tableau 1.2 : Propriétés des polymères biodégradables [6]

Comparé aux autres polyesters biodégradables, le PLA est celui qui a, à présent, le potentiel le plus élevé. Cela est dû à ses propriétés proches des polymères conventionnels (PE, PP, PET, PS) et grâce à sa disponibilité sur le marché et son prix relativement faible (1,90 euro/kg en 2007) [6,10,23]. Des précisions plus pertinentes seront relatées ultérieurement sur la comparaison des propriétés du PLA et celles de certains polymères conventionnels.

1.2 Cas particulier du PLA

Comme mentionné précédemment, le poly(acide lactique), aussi dénommé polylactide (PLA) a suscité beaucoup d'attentions dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs

[24-29], notamment parce que ses propriétés mécaniques sont équivalentes voire supérieures à certains polymères techniques traditionnels [27,30].

Le PLA est un polyester aliphatique linéaire composé d'éléments constitutifs d'acide lactique (acide 2-hydroxy-propanoïque). Il s'agit d'un thermoplastique biodégradable et compostable dérivé des ressources renouvelables, telles que l'amidon ou le sucre [24,27,31]. Ses propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité lui permettent d'accéder à des marchés à forte valeur ajoutée, tel que le biomédical (vis, clous et implants en PLA sont employés pour stabiliser les fractures osseuses) [26-28,32]. Sa capacité à la biodégradation [33] présente un avantage essentiel dans le contexte de la valorisation des pièces plastiques en fin de vie et au niveau des conséquences sur l'impact environnemental des plastiques (bilan carbone, optimisation du cycle de vie). Il est possible de le composter industriellement, l'incinérer sans émanation de fumées nocives ou encore le recycler chimiquement pour refaire de l'acide lactique. Cet avantage est aussi un inconvénient puisqu'il faut lutter contre cette biodégradabilité naturelle pour permettre une utilisation durable de ces produits. De nos jours, son prix relativement faible et sa capacité élevée de production offre de nouvelles alternatives non seulement dans le domaine du conditionnement (gobelets, bouteille, films) et du textile, mais également dans le domaine de l'électronique (housse et téléphone portable réalisés par Nokia, Samsung et NEC, boîte de CD et de DVD), du transport (Toyota) ainsi que dans le domaine du bâtiment. Enfin, très récemment NatureWorks® a annoncé la production d'un PLA (Ingeo 3801X®) possédant une stabilité thermique dimensionnelle jusqu'à 120 °C. Cette découverte permettra d'élargir encore le champ d'application (par exemple l'électronique, les applications nécessitant une température d'utilisation élevée) de ce bio-polyester aliphatique linéaire [10,28,34-36].

1.2.1 Synthèse et structure

La première synthèse du PLA fut réalisée par Pelouze (chimiste français) en 1845. L'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former du PLA de faible masse molaire [37]. Les premières synthèses de polyesters biodégradables (PLA) de hautes masses molaires n'apparaîtront qu'en 1932 (Carothers) [29,31,38-40].

Le monomère c'est-à-dire l'acide lactique (acide 2-hydroxy-propanoïque) peut être synthétisé par des méthodes biologiques ou chimiques. Cependant, la méthode biologique est généralement préférée. Elle est fondée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides qui sont facilement obtenus par le maïs, la betterave, la pomme de terre, la

canne à sucre et d'autres biomasses. La majorité de l'acide lactique commercialement produit dans le monde est obtenue par fermentation bactérienne [10,36,41].

L'acide lactique possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme lévo-lactique (L-) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. Les deux stéréo-isomères peuvent être obtenus par les systèmes bactériens contrairement aux organismes mammifères produisant uniquement la forme L-. Cependant, l'acide lactique obtenu par synthèse chimique conduit à un mélange racémique d'isomères D- et L-. La figure 1.4 présente ces deux isomères [37,39,41].

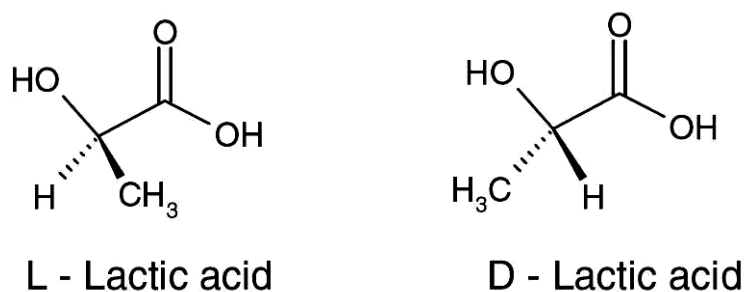


Figure 1.4 : Structure des isomères de l'acide lactique [41]

Il existe deux voies principales pour accéder à l'acide polylactique : la polycondensation directe de l'acide lactique et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) [28].

➤ La polycondensation directe :

L'acide lactique est polymérisé en présence d'un catalyseur à pression réduite. Cette méthode est la moins chère. Cependant, comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est faible ($M_w < 20\ 000$ g/mol). L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans la formation d'eau durant l'étape de polymérisation qu'il faut éliminer du mélange réactionnel visqueux. La présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation limite également la polymérisation. De plus, la stéréorégularité ne peut pas être contrôlée pendant la polymérisation, conduisant ainsi à des polymères de faibles propriétés mécaniques [37,39,41]. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour remédier à ce problème, comme l'utilisation d'un agent couplant afin d'augmenter la longueur des chaînes du polymère [36,39,41], mais au dépend d'une augmentation du coût et de la

complexité du procédé. Le rôle des agents couplants est de réagir avec le groupement hydroxyle (OH) ou les extrémités du groupe carboxylique du PLA [36,39,42]. L'eau peut être également éliminée par distillation azéotrope à l'aide d'un solvant organique (le diphényléther, par exemple) et pendant un temps relativement long (30–40 heures) à 130 °C. Mais l'inconvénient de ce procédé est la toxicité provenant des catalyseurs résiduels ainsi que la dégradation et l'hydrolyse du PLA par ses résidus [37,39,41]. D'autres méthodes comme la polymérisation à l'état solide (SSP) peuvent être également utilisées [41].

➤ La polymérisation par ouverture de cycles (ROP) :

C'est la voie la plus utilisée industriellement (*NatureWorks*[®] LLC) qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées ($M_w \geq 100\,000$ g/mol) [36-39,42,43]. Elle peut être effectuée en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension. En fonction du type de catalyseur utilisé [36,42,43], Les mécanismes de polymérisation impliqués peuvent être ioniques (anionique ou cationique) ou de coordination-insertion.

Cette voie consiste, dans un premier temps, en la formation de l'acide lactique en lactide cyclique (3,6-diméthyl 1,4-dioxane 2,5-dione) par condensation de deux molécules d'acide lactique (dépolymérisation). La dépolymérisation est habituellement effectuée en augmentant la température de polycondensation et en abaissant la pression. Un mélange de L-lactide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale (forme stéréo-isomère). La figure 1.5 montre la structure chimique de ces trois lactides.

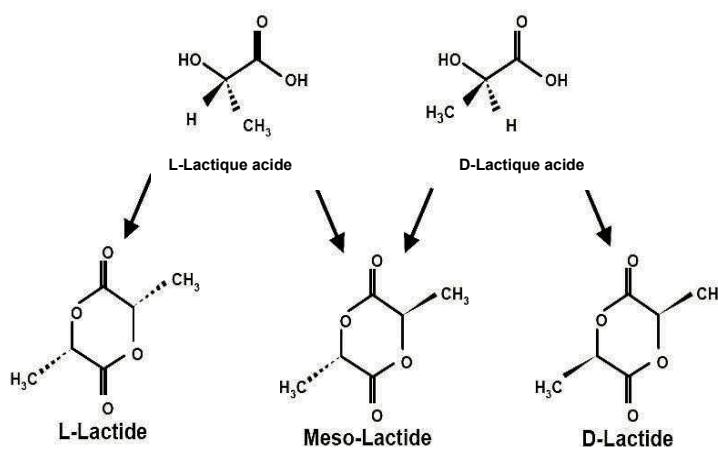


Figure 1.5 : Les trois isomères du lactide [44]

Le lactide est ensuite purifié par distillation sous vide ou recristallisation. La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle (polymérisation) en présence d'un catalyseur. Le catalyseur généralement utilisé est le 2-éthylhexanoate d'étain appelé octanoate d'étain. Cette polymérisation (ROP) présente l'avantage de travailler en absence de solvant et permet d'avoir un PLA avec des masses molaires élevées [10,36-38,42].

On trouve fréquemment le mélange racémique composé de 50 % de L-LA et de 50 % de D-LA, dénommé le D,L-lactide (méso-Lactide). La polymérisation du L-LA conduit à l'obtention d'un polymère semi-cristallin et la polymérisation du mélange racémique conduit à un polymère amorphe [37,38,41].

Pour produire un PLA économiquement viable, Jacobsen et al. [45] ont développé un procédé en une seule étape basé sur l'extrusion bi-vis réactive. Ce procédé permet d'avoir une polymérisation complète après un temps de séjour de 5 à 7 minutes environ dans l'extrudeuse [39,45].

Les voies d'obtention du PLA sont représentées par la figure 1.6.

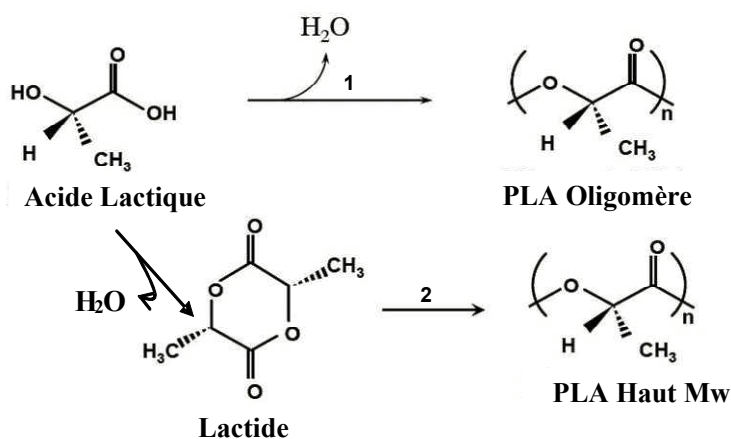


Figure 1.6 : Synthèse de l'acide polylactique (PLA) – (1: Polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle) [44]

1.2.2 Propriétés

Le polylactide est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité (principalement par hydrolyse) [41]. Le PLA peut présenter différentes propriétés chimiques et physiques en raison de la présence d'un groupe méthyle sur l'atome de carbone alpha. Les propriétés du PLA sont fortement liées au rapport entre les deux méso-formes D-lactide et L-lactide [41]. La masse volumique du P(L-LA) se situe au

alentours de 1,25–1,29 g/cm³ tandis que celle du P(D,L-LA) est de 1,27 g/cm³ [41]. Il est complètement soluble dans le chloroforme et dans d'autres solvants organiques comme : les fluorés, les chlorés, dioxane, dioxolane, furane, xylène, acétone etc.[39,42]. La masse molaire du PLA varie entre 100 et 300 kg/mol. Cette gamme est similaire à celle du polyéthylène téréphtalate (PET : 170 – 350 kg/mol). Sa résistance aux huiles et aux graisses ainsi que ses propriétés barrières aux aromes sont excellentes [10,46]. Cependant, il n'est pas approprié à l'emballage des liquides carbonatés dû à sa faible barrière à l'oxygène O₂, à la vapeur d'eau ainsi qu'au dioxyde de carbone (CO₂) [10,36,46].

1.2.2.1 Propriétés thermiques

Les taux de L- et de D- présents dans le PLA dictent sa structure moléculaire (amorphe ou semi-cristalline) [2,39,41]. Les imperfections macromoléculaires sont responsables de la diminution du taux et de l'étendue de la plage de température de cristallisation du P(L-LA) [39]. Le degré de cristallinité dépend de plusieurs facteurs, comme la masse molaire, l'histoire thermique, le procédé de mise en œuvre ainsi que la température et le temps de recuit [41]. Ainsi le P(L-LA) a une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 55 °C et 65 °C, et une température de fusion (T_f) comprise entre 170 °C et 183 °C, tandis que le P(D,L-LA) a une température de transition vitreuse de 59 °C environ [10,27,41,42].

Selon les conditions de préparation, le P(L-LA) cristallise en trois formes différentes (α , β et γ). La forme α est la plus stable avec une T_f de 185 °C comparé à la forme β qui fond à 175 °C. Cette dernière peut être obtenue pour des taux d'étirage et des températures élevés. La forme γ elle même est constituée par la cristallisation épitaxiale [39,47,48]. La cinétique de cristallisation du PLA est très lente comme c'est le cas avec le polyéthylène téréphtalate (PET) [36]. Le taux de cristallinité du PLA est habituellement déterminé par la technique de DSC (differential scanning calorimetry). La mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_m et de cristallisation ΔH_c permet de déterminer le taux de cristallisation par l'équation 1.1 suivante.

$$\text{cristallinité } \chi \text{ (\%)} = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_c|}{93} \times 100 \quad (1.1)$$

La constante 93 J/g correspond à l'enthalpie de fusion ΔH_m du P(L-LA) ou du P(D-LA) à 100 % cristallin [24,27,39,42].

La T_g du PLA dépend de la masse molaire, de la pureté optique (énantiomère) ainsi que de l'histoire thermique du polymère. En effet, la T_g augmente avec la masse molaire ainsi que le taux d'isomère L-lactide (fig. 1.7). Un PLA avec une quantité élevée de motif L-lactide a une valeur de T_g plus élevée comparé à un PLA du même taux de D-lactide [27,49,50]. Un refroidissement rapide du PLA comme dans le cas du moulage par injection aura comme conséquence l'obtention d'un polymère complètement amorphe [27,51].

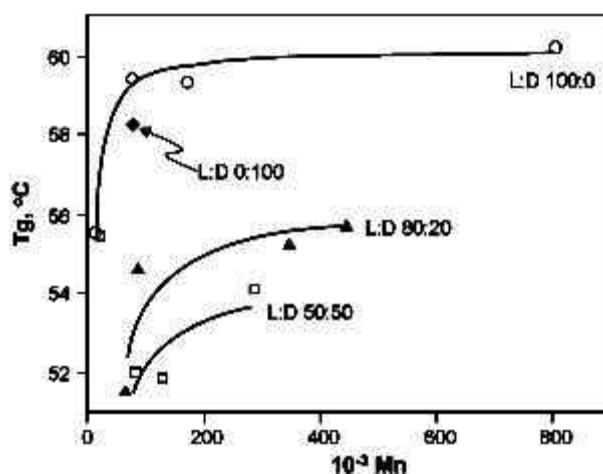


Figure 1.7: T_g du PLA à différents taux de L-lactide en fonction de la masse molaire [50]

La température de fusion T_f du PLA est également fonction de la pureté optique du polymère, des paramètres de mise en œuvre ainsi que de la masse molaire. En effet, la T_f augmente avec la masse molaire [52], tandis qu'elle diminue (jusqu'à 50 °C) avec la présence d'unités méso-lactide dans la structure, en fonction de la quantité d'isomère D-lactide incorporée dans le polymère [27,36]. La figure 1.8 montre la variation de la T_f en fonction du pourcentage d'isomère méso-lactide introduit dans le PLA, basée sur des valeurs de Witzke et Hartmann cité par Lim [27].

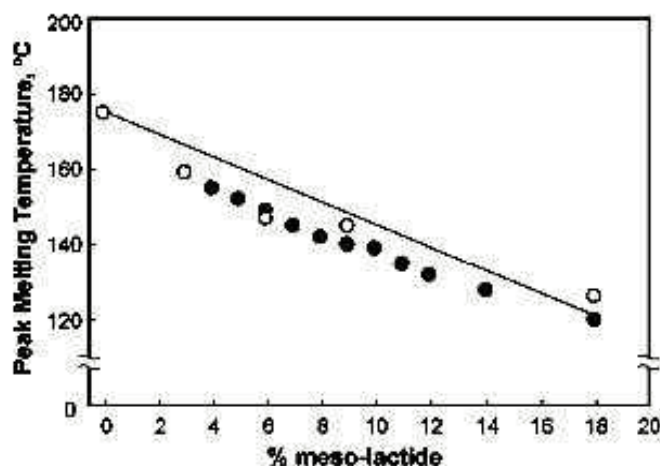


Figure 1.8 : T_f en fonction du pourcentage de méso-lactide (o : Witzke ; • : Hartmann) cité par Lim [27]

La stabilité thermique des biopolyesters n'est pas significativement élevée (inférieure à 100 °C), ce qui limite inévitablement leurs champs d'application. Le PLA se décompose à une température comprise entre 230 °C et 260 °C. Les réactions impliquées dans la dégradation thermique peuvent être attribuées à différents mécanismes comme : l'hydrolyse en présence d'eau, la dépolymérisation en présence de résidus de catalyseur, la dégradation thermo-oxydative (scission des chaînes principales) ainsi que les transestérifications intermoléculaire et intramoléculaire ayant pour résultat la formation de monomère et d'oligomère (scissions et formations de liaisons simultanément) lactides de faible masse molaire [27,39,42].

1.2.2.2 Biodégradation

Le PLA est entièrement biodégradable dans des conditions de compost à des températures supérieures à 60 °C. En deçà de cette température, voisine de sa T_g , la dégradation du PLA est difficile [15,41]. La dégradation du PLA s'effectue en deux étapes (fig. 1.9) [36] faisant intervenir différents mécanismes concurrentiels. Tout d'abord, on distingue l'étape de fragmentation majoritairement assurée par l'hydrolyse [39]. Dans cette étape, les scissions de chaînes ester conduisent à une réduction de la masse molaire et une fragmentation du PLA. Cette étape peut être accélérée par des acides ou des bases et est affectée selon la température et le taux d'humidité. La deuxième étape consiste à la diffusion des oligomères à l'extérieur de la matrice de PLA. Ses oligomères sont ensuite attaqués par les micro-organismes. La dégradation ultime conduit à la formation du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) qui pourront réintégrer la biomasse. Le processus de biodégradation peut être affecté par plusieurs paramètres tels que la structure (cristalline ou amorphe) du PLA, sa masse et sa distribution moléculaire, la forme de l'échantillon et son histoire thermique et

mécanique ainsi que les conditions de l'hydrolyse [39]. Un certain nombre de propriétés du polymère se détériorent pendant la dégradation, par exemple : le poids moléculaire et sa distribution, la morphologie externe, les propriétés mécaniques, etc. [15,37,41].

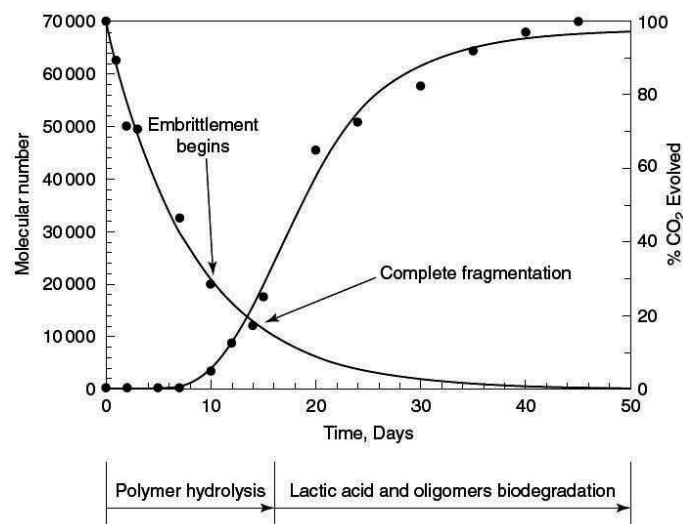


Figure 1.9 : Biodégradation du PLA en compost à 60 °C [53]

La biodégradation du PLA pour des applications médicales a été étudiée *in vivo* et *in vitro* [54]. Les études *in vitro* montrent que le pH de la solution joue un rôle prépondérant dans la dégradation du PLA et que cette analyse peut être utilisée comme outil de prévision pour la dégradation des matériaux de PLA *in vivo* [36]. Des enzymes telles que la protéinase K, ou la pronase [31,37,54], ont été testées *in vivo* pour hydrolyser le PLA, bien que ces dernières ne puissent se diffuser dans les parties cristallines du PLA pour les attaquer. Il se produit peu de dégradation enzymatique au début du processus d'hydrolyse, mais des cavités formées par fragmentation permettent de rendre accessible l'ensemble des phases aux enzymes [54].

1.2.2.3 Propriétés mécaniques

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, comparé aux thermoplastiques traditionnels. Il a une faible résistance aux chocs, comparable au PVC non plastifié. La dureté et la rigidité du PLA sont assez importantes pour des applications telles que les emballages plastiques jusque là réalisés en polypropylène (PP), polystyrène (PS), ou polyéthylène téréphtalate (PET) [10,46]. Le tableau 1.3 [55] montre une comparaison des propriétés mécaniques du PLA à ceux d'autres plastiques traditionnels (PEhd, PP, PS). Il est évident que le PLA ressemble étroitement au polystyrène, caractérisé par un module élevé et une faible elongation à la rupture. C'est-à-dire, le PLA est relativement fragile mais

possède une bonne rigidité. Pour des perspectives d'applications, le PLA devrait pouvoir concurrencer le PS.

Polymères	Module en traction (MPa)	Choc Izod entaillé (J/m)	Module en flexion (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PLA	3834	24,6	3689	4
PS	3400	27,8	3303	2
PP	1400	80,1	1503	400
PEhd	1000	128,16	800	600

Tableau 1.3 : Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec plusieurs plastiques traditionnels [55]

Les propriétés mécaniques du PLA peuvent varier amplement, allant d'un plastique souple et élastique à un plastique rigide très résistant, suivant la cristallinité, la structure, la masse molaire ainsi que la formulation (plastifiant, composites, etc.) et le procédé de mise en œuvre (orientation) du polymère [39,41]. Ainsi, avec une augmentation de la masse molaire viscosimétrique d'un P(L-LA) de 23 à 67 kg/mol, la résistance à la flexion a augmenté de 64 à 106 MPa, tandis que la résistance à la traction demeure la même à 59 MPa [41,56]. Dans le cas d'un P(DL-LA), quand la masse molaire augmente de 47,5 à 114 kg/mol les résistances en traction et en flexion augmentent de 49 à 53 MPa et de 84 à 88 MPa respectivement [41,56]. De même, un PLA commercial contenant 92 % de L-lactide et 8 % de méso-lactide a un module d'Young en traction de 2,1 GPa et une élongation à la rupture en traction de 9 %. Cependant, après une plastification du polymère, le module d'Young diminue à 0,7 GPa, tandis que l'élongation à la rupture augmente de 200 % [24].

En raison de la cristallinité, un P(L-LA) de même masse molaire qu'un P(D,L-LA) a de meilleures propriétés mécaniques (contraintes et modules en traction et en flexion) [56].

Le tableau 1.4 relate quelques propriétés mécaniques de différents PLA de NatureWorks® [41].

	PLA 2002D	PLA 2100D	PLA standard
Densité	1,24 (D792)	1,30 (D792)	1,24 (D792)
MFI (g/10min) 190 °C/2.16 kg	4-8 (D1238)	5-15 (D1238)	10-30 (D1238)
Clarté	transparent	opaque	-
Contrainte à la rupture (MPa) en traction	53 (D882)	56 (D638)	48 (D638)
Contrainte max (MPa) en traction	60 (D882)	62 (D638)	-
Module (GPa) en traction	3,5 (D882)	3,5 (D638)	-
Allongement à la rupture (%) en traction	6 (D882)	3 (D638)	2,5 (D638)
Choc Izod entaillé (J/m)	12,8 (D256)	19,8 (D256)	0,16 (D256)

() : Norme ASTM

Tableau 1.4 : Propriétés mécaniques de quelques grades de PLA de NatureWorks® [41]

1.2.2.4 Propriétés rhéologiques

Pour un procédé de fabrication et une application donnés, la connaissance des propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu présente un intérêt particulier. Elles dictent la façon dont le polymère s'écoule pendant le processus de mise en œuvre. Elles dépendent fortement de la température, de la masse molaire ainsi que du taux de cisaillement [27]. La présence d'additifs (charges, agent de moussage, etc.) ainsi que le niveau de dégradation du PLA peuvent également influencer les propriétés rhéologiques. Donc, tous ces paramètres doivent être pris en compte lors de la conception d'un outillage, de l'optimisation d'un procédé ou d'une modélisation (simulation) [27].

Justin et al. [57] ont étudié les propriétés viscoélastiques en cisaillement de quatre grades de PLLA (L104, L206, L210, L214) avec des masses molaires différentes (comprises entre 2000 et 360000 g/mol) sur une gamme de températures (170 °C à 230 °C), pulsations (0,01 à 200 rad/s) et taux de cisaillement (0,01 à 100 s⁻¹) variables, en utilisant une géométrie plateau parallèle (plan/plan). Ces auteurs ont montré que la viscosité complexe (fig. 1.10), déterminée en mode dynamique sur un des échantillons, diminue avec l'augmentation de la température (170 °C à 220 °C). Ils suggèrent que ce résultat est comparable avec certains polyoléfinés (tel que le polyéthylène) ainsi que le polystyrène. La viscosité complexe, déterminée en mode dynamique et permanent en fonction de la masse molaire du PLLA, a été également présentée (fig. 1.11). Les résultats montrent encore une fois une augmentation de la viscosité complexe avec la masse molaire des échantillons. Une bonne concordance entre la viscosité déterminée en mode dynamique et celle déterminée en mode permanent a été notée pour les échantillons L206 (40000 g/mol) et L210 (130000 g/mol). Cependant, la viscosité en régime permanent pour l'échantillon L214 (360000 g/mol) n'a pas pu être obtenue. Ceci est dû à une dégradation notable de ce dernier avec le taux de cisaillement. Le PLLA avec une faible masse molaire (40000 g/mol) montre un

comportement d'un fluide newtonien pour un taux de cisaillement typique de l'extrusion film ($\sim 100 \text{ s}^{-1}$). En revanche, le PLLA de masse molaire plus élevée (360000 g/mol) se comporte comme un fluide pseudo-plastique (rhéofluidifiant). Le domaine de linéarité diminue (plateau newtonien), lorsque la masse molaire augmente.

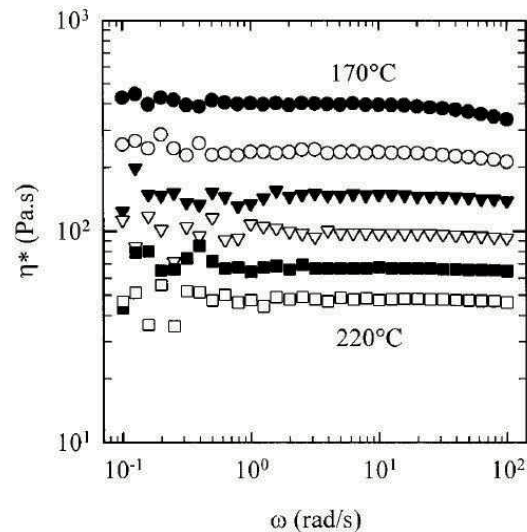


Figure 1.10 : Effet de la température sur la viscosité complexe du PLLA ($M_w = 100000 \text{ g/mol}$) à différentes températures (170, 180, 190, 200, 210 et 220 °C) [57]

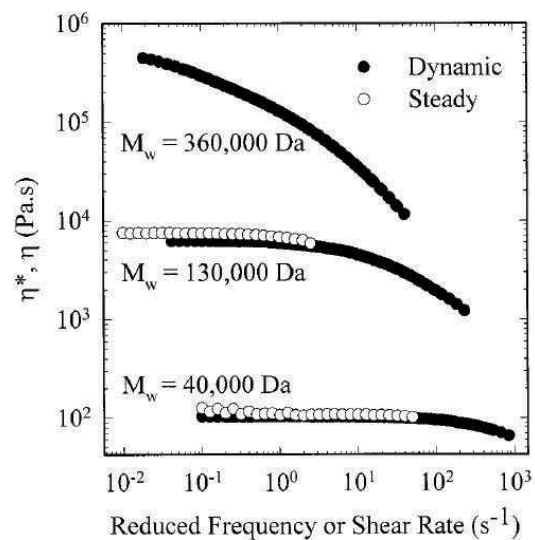


Figure 1.11 : Effet de la masse molaire du PLLA sur la viscosité complexe à 200 °C [57]

Pour des conditions de mise en œuvre similaires, un PLA semi-cristallin possède une viscosité en cisaillement plus élevée comparée à un PLA amorphe (à masse molaire identique), car leur structure macromoléculaire est différente (fig. 1.12) [58].

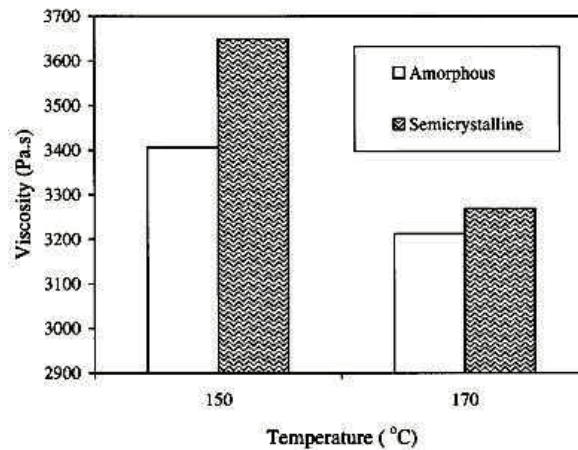


Figure 1.12 : Effet de la température sur la viscosité d'un PLA amorphe et semi-cristallin de même masse molaire [58]

La viscosité en solution du PLA permet d'accéder aux caractéristiques de ses chaînes. Cette propriété est fréquemment évaluée pour déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique du PLA, dont dépendent les propriétés mécaniques du matériau. Le lien entre la viscosité en solution et la masse molaire du PLA dilué est généralement représenté par la relation de Mark-Houwink (éq. 1.2) [27,36,41].

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \quad (1.2)$$

Avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, K et α sont des constantes dépendant du type de polymère, du solvant utilisé et de la température de la solution, M_v est la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère. Le tableau 1.5 récapitule les paramètres de Mark-Houwink déterminés par certains auteurs cités par Rafael et al. [36] pour différents PLA dans différents solvants. Il faut noter que certains PLA avec une même structure présentent plusieurs paramètres de Mark-Houwink, car les résultats sont issus de plusieurs auteurs.

Poly(acide lactique)	Constante de Mark-Houwink	Solvant
PLLA	$[\eta] = 5,45 \times 10^{-4} M_v^{0,73}$	25 °C chloroforme
PDLLA	$[\eta] = 2,21 \times 10^{-4} M_v^{0,77}$	25 °C chloroforme
PDLLA	$[\eta] = 1,29 \times 10^{-5} M_v^{0,82}$	25 °C chloroforme
PLLA linéaire	$[\eta] = 4,41 \times 10^{-4} M_v^{0,72}$	25 °C chloroforme
PLLA "étoilé" (6 branches)	$[\eta] = 2,04 \times 10^{-4} M_v^{0,77}$	25 °C chloroforme
PDLLA	$[\eta] = 2,59 \times 10^{-4} M_v^{0,689}$	35 °C THF
PDLLA	$[\eta] = 5,50 \times 10^{-4} M_v^{0,639}$	31,15 °C THF
PLLA (amorphe)	$[\eta] = 6,40 \times 10^{-4} M_v^{0,68}$	30 °C THF
PLLA (amor./semicryst.)	$[\eta] = 8,50 \times 10^{-4} M_v^{0,66}$	30 °C THF
PLLA (semicrystallin)	$[\eta] = 1,00 \times 10^{-3} M_v^{0,65}$	30 °C THF
PDLLA	$[\eta] = 2,27 \times 10^{-4} M_v^{0,75}$	30 °C benzène (viscosimètre Tuan-Fuoss)
PDLLA	$[\eta] = 6,06 \times 10^{-4} M_v^{0,64}$	25 °C chloroforme
PLLA	$[\eta] = 5,72 \times 10^{-4} M_v^{0,72}$	25 °C chloroforme
PDLLA	$[\eta] = 1,58 \times 10^{-4} M_v^{0,78}$	25 °C acétate d'éthyl
PDLLA	$[\eta] = 1,63 \times 10^{-4} M_v^{0,73}$	25 °C acétate d'éthyl

Tableau 1.5 : Paramètres de Mark-Houwink pour le PLA [36]

Les grandeurs rhéologiques du PLA peuvent être également modifiées par l'introduction de branchements dans la structure des chaînes du polymère [27]. Plusieurs itinéraires sont possibles pour induire le branchement dans le PLA, telles que, la polymérisation du PLA avec des initiateurs multifonctionnelles ainsi que la réticulation via des radicaux libres formés dans le PLA.

1.2.3 Voies de modification du PLA

Pour adapter les propriétés du PLA en fonction d'une application donnée, il est possible par exemple de le plastifier, de l'irradier, de le mélanger avec des allongeurs de chaînes.

Le PLA peut être plastifié en utilisant divers plastifiants biocompatibles comme des oligomères d'acide lactique (OLA), des citrates d'esters (CITRO) ou le polyéthylène glycol (PEG) à faible poids molaire. Leur efficacité a été démontrée en termes de diminution de la température de transition vitreuse (T_g), d'élévation de la déformation à la rupture, d'augmentation de la mobilité des chaînes et d'augmentation du taux de cristallinité (20 % à 30 %). Le tableau 1.6 résume l'effet de quelques plastifiants sur le PLA [6,24,59,60].

	T _g (°C)	T _f (°C)	Cristallinité (%)	Module d'Young (MPa)*	Elongation à rupture (%)*
PLA	58	152	1	2050	9
+10 % OLA	37	144	21	1256	32
+20 % OLA	18	132	24	744	200
+10 % PEG400	30	147	26	1488	26
+20 % PEG400	12	143	29	976	160
+10 % CITRO	51	144	12	–	–
+10 % CITRO	46	142	20	–	–

* : ASTM D882-91

Tableau 1.6 : Propriétés thermiques et mécaniques en traction du PLA pur et du PLA plastifié [6,24]

En réticulant la chaîne macromoléculaire d'un polymère, les propriétés physiques comme la cristallinité, la T_f et la T_g sont particulièrement affectées, permettant ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du polymère [61].

Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du PLA par réticulation, l'irradiation est l'une des méthodes utilisées (il s'agit d'un mécanisme radicalaire). Le PLA seul sans agent réticulant est très sensible (dégradation par scission de chaînes) à l'irradiation par des faisceaux d'électrons ainsi que par des rayons gamma (γ) [25,62]. Une irradiation du PLA par des rayons- γ conduit à une diminution de la T_f, de la T_g, de la masse molaire ainsi que des propriétés mécaniques, en augmentant la dose d'irradiation [25]. Cependant, l'irradiation du PLA [61,63-65] en présence de monomères multifonctionnels comme agents réticulants (triallyl isocyanurate TAIC, triméthylallyl isocyanurate TMAIC, triméthylolpropane triacrylate TMPTA, triméthylolpropane triméthacrylate TMPTMA, etc.) améliore significativement la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du PLA. Toutefois, le TAIC est considéré comme l'agent réticulant le plus efficace pour le PLA [64-66]. Ainsi, Fengzhe et al. [61] ont rapporté que l'irradiation du P(L-LA) avec 3 % de TAIC et 10 kGy (kilogray) ou avec 5 % de TAIC et 5 kGy permet d'avoir une fraction de gel de 100 % (fig. 1.13). Ils ont démontré également une diminution de la T_f, du taux de cristallinité (χ_c) et une disparition complète de la T_c avec une augmentation de la quantité de TAIC (tab. 1.7).

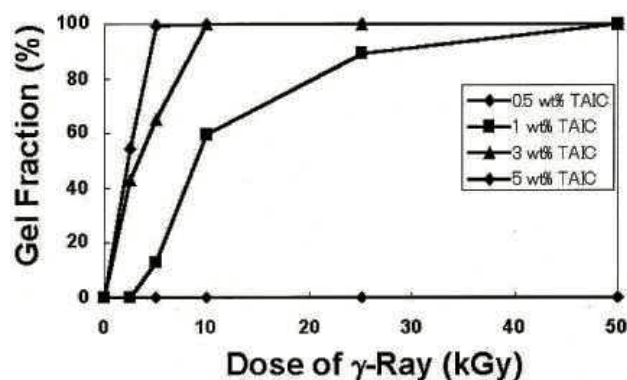


Figure 1.13 : Fraction de gel du P(L-LA) en fonction de la dose d'irradiation par des rayons- γ [61]

PLLA compound	Irradiation dose kGy	T_g °C	T_m °C	$\Delta H_m^{a)}$ J/g	$\chi_a^{b)}$ %
PLLA	–	58.8	181.9	49.27	36.5
1 wt.-% TAIC/PLLA	5	58.3	181.3	39.53	29.28
1 wt.-% TAIC/PLLA	10	58.7	180.3	45.67	33.82
1 wt.-% TAIC/PLLA	25	58.8	177	34.46	25.53
3 wt.-% TAIC/PLLA	5	57.1	178.2	31.98	23.69
3 wt.-% TAIC/PLLA	10	57.3	175	27.85	20.63
3 wt.-% TAIC/PLLA	25	57.1	169.4	17.75	13.15
5 wt.-% TAIC/PLLA	5	56.1	177.4	30.18	22.36
5 wt.-% TAIC/PLLA	10	56.1	172.7	24.38	18.06
5 wt.-% TAIC/PLLA	25	56	165.3	13.65	10.1

Tableau 1.7 : Propriétés thermiques et cristallinité du P(L-LA) pur et du P(L-LA) irradié par des rayons- γ [61]

Quynh et al. [65] ont démontré une amélioration significative des propriétés mécaniques des films de PLA pur et irradié en fonction de la dose d'irradiation, à 3 % de TAIC, au détriment néanmoins de la ductilité (fig. 1.14). Ceci est dû à la structure réticulée formée dans la région amorphe des matériaux, les rendant ainsi plus rigides que le PLA non irradié. Les propriétés des échantillons réticulés par l'irradiation sont gouvernées par la densité de réticulation. L'augmentation des propriétés est d'autant meilleure que la dose d'irradiation est élevée (jusqu'à une certaine limite).

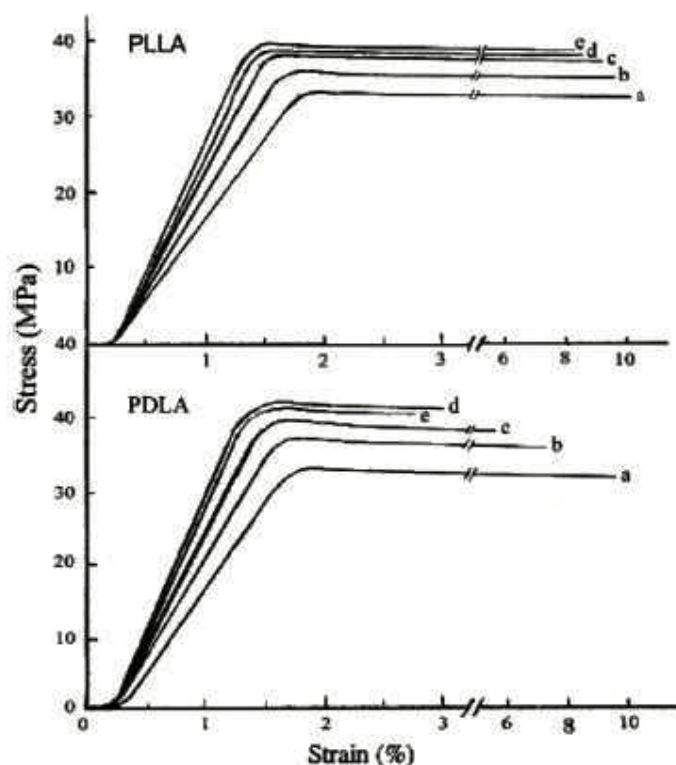


Figure 1.14 : Evolution des courbes contrainte-déformation du PLA pur (a) et du PLA réticulé à 3 % de TAIC à différentes doses d'irradiation (b) 10 kGy, (c) 20kGy, (d) 30 kGy et (e) 50 kGy [65]

La réticulation du PLA peut également résulter de réactions avec des agents chimiques. La réticulation du PLA par des peroxydes [62], par des isocyanates [67,68] permet d'améliorer la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du PLA. Un taux d'incorporation massique de peroxyde faible (de 0,1 à 0,25 %) entraîne le branchement du PLLA. La réticulation n'intervient que pour des taux plus élevés [42]. Yang et al [69] ont montré que la réticulation du PLLA avec de faibles quantités de TAIC (0,15 % à 3% en masse) et de peroxyde de dicumyle DCP (0,2 % à 1,5 % en masse) conduit à une diminution de la cristallinité, à une amélioration significative de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques (augmentation du module et de la résistance en traction). Cependant, l'augmentation de la fraction de gel et de la densité de réticulation fragilise le PLA. Yingwei et al. [67] ont montré que la modification du PLA par des allongeurs de chaînes "*chain extenders*" peut conduire, selon la quantité utilisée, à des scissions, des allongements, des réticulations de chaînes ou encore une combinaison de tous ces mécanismes.

Pour augmenter les propriétés mécaniques et améliorer la mise en œuvre du PLA durant l'extrusion, le calandrage, la fabrication des corps creux ou encore durant le moussage du PLA, on assiste déjà à la commercialisation de certains produits allongeurs de chaînes comme le Biomax[®] (copolymère d'éthylène) de la société Dupont, le Biostrength[®]

(copolymères d'acryliques) d'Arkema, le Joncryl[®] (allongeur de chaînes à base d'époxyde) de BASF, le Cesa-extend[®] (oligomère multifonctionnel à base d'époxyde) de Clariant Masterbatches etc. [70-73].

En conclusion, un grand nombre de polymères biodégradables, dont certains sont composés de matières premières renouvelables, tel le PLA, sont déjà produits en masse. Cette évolution est liée non seulement aux bonnes propriétés mécaniques de ces polymères (comparées à certains polymères traditionnels), mais, également à ces propriétés de biocompatibilité, de biorésorbabilité et de biodégradabilité. De plus, les procédés de transformation du PLA sont semblables aux procédés traditionnels (extrusion, moulage par injection, etc.). La présence d'un carbone asymétrique sur les chaînes de PLA permet de modifier facilement les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ce dernier pour les adapter à des applications différentes. Ainsi, Il est possible de le plastifier, de l'irradier, de le mélanger avec des allongeurs de chaînes. En conséquence, toutes ces possibilités de modifications nous permettront de moduler la structure du PLA pour obtenir des matériaux alvéolaires bio-sourcés comme il est question dans cette étude.

Le PLA peut également être mélangé avec des fibres naturelles dans le but de réaliser un matériau biocomposite, permettant d'améliorer les propriétés du PLA. Dans ce contexte, les parties suivantes seront consacrées à la définition des fibres naturelles, plus précisément les fibres d'origine végétale ainsi qu'à la définition des matériaux biocomposites de PLA renforcés par des fibres naturelles. Le but est de comprendre comment moduler les propriétés des biocomposites afin de réaliser des matériaux composites alvéolaires à base de PLA.

1.3 Fibres végétales - microstructure et propriétés

Généralement, l'utilisation de fibres végétales comme renfort de matériaux composites se justifie pour valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés, développer des matériaux et des technologies à faible impact environnemental. Dans cet esprit, on envisage de remplacer certains fibres (verre, synthétique, etc.) par des fibres végétales, non pour réduire les coûts, mais parce que les matériaux renouvelables présentent des avantages écologiques [74]. En outre, le choix des fibres provenant d'un milieu naturel et présentant des performances mécaniques intéressantes se fait en tenant compte de leur origine, de leur

disponibilité avec des propriétés maîtrisées et de leur composition et structure (souvent complexes). Les fibres végétales sont initialement biodégradables et doivent le rester à la suite des traitements qu'elles subissent pour une application de renfort de matériaux composites biodégradables. Cependant, la vitesse de dégradation peut être modifiée en fonction des applications ciblées [74].

En Europe, les fibres végétales les plus utilisées pour le renforcement des polymères sont le bois, le lin et du chanvre [74-76]. Mais, d'autres types de fibres comme le kénaf, le jute, la ramie sont également utilisées en grandes quantités. Toutes ces fibres peuvent dans certains cas se substituer à la fibre de verre [77]. L'avantage des fibres libériennes par rapport, par exemple, à la fibre de verre réside dans leur faible coût (généralement du tiers de celui de la fibre de verre), elles sont plus légères d'environ 40 % que la fibre de verre avec des densités comprises entre 1 et 1,5 et elles sont aptes au recyclage [77].

Les principaux marchés des fibres de renforcement végétales sont ceux des matériaux de construction, des produits industriels et des produits de consommation, de l'automobile et les marchés des infrastructures et de la marine. Le taux de croissance annuel de l'utilisation des fibres naturelles dans les plastiques est estimé à 30 % dans le secteur de l'automobile et à 60 % dans celui des matériaux de construction [77-79].

Les fibres végétales sont biodégradables par nature et permettent la réalisation d'agro-composites biodégradables, en utilisant des matrices tels que les polyesters thermoplastiques biodégradables comme le PLA [80-83].

Une fibre végétale est assimilable à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose. Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire (fig. 1.15). En général, le taux de renfort et l'orientation des fibres conditionnent les caractéristiques élastiques d'un matériau composite. De même, dans une fibre végétale, les propriétés physiques des fibres sont principalement déterminées selon la composition chimique et physique, le pourcentage de cellulose, l'angle microfibrillaire, la structure, la section et le degré de polymérisation [74,75]. En d'autres termes, pour une quantité de cellulose donnée, plus l'angle microfibrillaire sera faible et plus la rigidité et la résistance de la fibre seront élevées. Plus l'angle microfibrillaire sera important et plus l'allongement à la rupture sera important. De plus, la structure des fibres végétales varie en fonction des paramètres tels que l'origine botanique, la maturité et le mode d'extraction. Ces caractéristiques influencent les propriétés mécaniques des fibres [84]. À côté des propriétés

mécaniques des fibres végétales, les conditions de traitement jouent un rôle important pour l'usage industriel de ces matériaux.

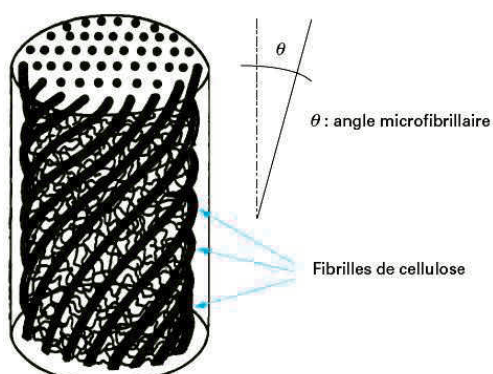


Figure 1.15 : Schéma de la structure d'une fibre végétale [74]

À l'exception du coton, les fibres végétales sont composées de cellulose, d'hémicellulose, de lignine, de pectine, de cire et des substances hydrosolubles, avec la cellulose, l'hémicellulose et la lignine comme composants de base en ce qui concerne les propriétés physiques des fibres [75] (tab. 1.8). Chaque constituant contribue aux propriétés globales de la fibre. Ainsi, les hémicelluloses sont responsables de la biodégradation, de l'adsorption de l'humidité et de la dégradation thermique, alors que les lignines stables thermiquement sont à l'origine de la dégradation aux UV [85].

Fibres	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Lignine (%)	Cire (%)
Coton	82,7	5,7	5,7	–	0,6
Jute	64,4	12	0,2	11,8	0,5
Lin	64,1	16,7	1,8	2	1,5
Chanvre	55 -72	8 -19	4-8	2 - 5	<1
Ramie	68,6	13,1	1,9	0,6	0,3
Sisal	65,8	12	0,8	9,9	0,3
Noix de coco	33,2	31,1	–	20,5	–

Tableau 1.8 : Composition de différentes fibres végétales en pourcentage massique [74,75,86,87]

Les propriétés spécifiques (rapport propriété/densité) des fibres végétales, particulièrement la rigidité, sont comparables à celles des fibres de verre [74,75,88] (tab. 1.9). Elles sont donc appropriées au renforcement des plastiques (thermodurcissables et thermoplastiques).

Propriétés	Fibres							
	Verre E	Chanvre	Jute	Ramie	Coco	Sisal	Lin	Coton
ρ -Masse volumique (g/cm ³)	2,55	1,48	1,46	1,5	1,25	1,33	1,4	1,51
Contrainte seuil (MPa)	2400	550 – 900	400-800	500	220	600-700	800-1500	400
E-Module (GPa)	73	70	10-30	44	6	38	60-80	12
Module spécifique (E/ ρ)	29	47	7-21	29	5	29	26-46	8
Elongation à la rupture (%)	3	1,6	1,8	2	15-25	2-3	1,2-1,6	3-10
Absorption d'humidité (%)	–	8	12	12-17	10	11	7	8-25

Tableau 1.9 : Comparaison des propriétés entre les fibres végétales et les fibres de verre E [88]

La nature hydrophile des fibres cellulosiques est un problème majeur pour le renforcement des matières plastiques. La teneur en eau des fibres (jusqu'à 10 %) dépend du contenu de la partie non-cristalline et le taux de vide dans la fibre. La nature hydrophile des fibres influence les propriétés mécaniques globales aussi bien que d'autres propriétés physiques de la fibre elle-même [75].

Comparées aux fibres de verre, les fibres végétales apportent de nombreux avantages aux matières plastiques avec lesquelles elles sont associées [75] :

- Issue de ressources renouvelables, elles sont disponibles en grande quantité,
- Biodégradables, elles permettent, associées à un polymère présentant la même caractéristique, l'obtention d'agro-composites intrinsèquement biodégradables,
- Les agro-composites à matrice non biodégradables peuvent être valorisés par incinération. La combustion de la part végétale (fibres) qu'ils contiennent produisant du dioxyde de carbone dont l'impact sur l'environnement est limité,
- Compte tenu de leur faible densité, elles contribuent à l'allègement des composites avec des effets favorables majeurs dans le domaine des transports,
- Elles ne sont pas abrasives et de ce fait réduisent l'usure des moyens de mise en forme des composites.

Cellulose

La cellulose (fig. 1.16) est le constituant des organismes végétaux qui assure leur protection et leur soutien. C'est la molécule la plus abondante dans la biosphère. Il s'agit d'un homopolysaccharide constitué d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques $\beta(1-4)$. Par hydrolyse, elle donne du cellobiose (formé de deux molécules de β -glucose dont la longueur du motif est d'environ 1,03 nm). La cellulose est l'élément constitutif majeur des fibres végétales. Elle est largement utilisée pour la production de papier, mais également comme élément de renforcement dans des matrices polymère. Pour

obtenir un matériau thermoplastique, la cellulose est modifiée par acétylation (acétate de cellulose), dont la production est très faible [3,6,37,89]. De même, un traitement acide, et l'élimination de la zone amorphe dans les microfibrilles de cellulose, des whiskers (mono cristaux de taille nanométrique) sont extraits, lesquels sont souvent utilisés en tant que renforts pour le développement des matériaux nanocomposites [90-93]. Ces caractéristiques leur confèrent des propriétés mécaniques très intéressantes [89].

La cellulose est composée de zones amorphes et de zones cristallines, présentes sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 μm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 μm et de longueur infinie. La conséquence de ces deux dernières caractéristiques structurales est que la cellulose est insoluble et infusible dans les solvants organiques classiques et dans l'eau [37,94]. Le taux de cristallinité dépend du type de cellulose. En raison de son infusibilité et son insolubilité, la cellulose est habituellement convertie en dérivés pour la rendre plus traitable [3]. La biodégradation de la cellulose procède par oxydation, et les produits de la dégradation sont inoffensifs pour l'environnement [3,37]. Dans la cellulose native, le degré de polymérisation (DP_n) est de l'ordre de 14000, mais après purification, il est de l'ordre de 2500 [75].

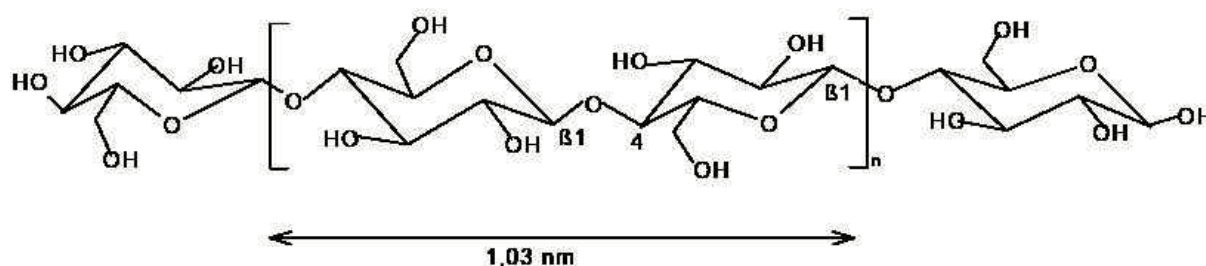


Figure 1.16 : Structure de la cellulose [95]

Les groupements hydroxyles libres qui sont présents sur la macromolécule de cellulose sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de nombreuses liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, qui peuvent donner naissance à des édifices cristallins ordonnés. Suivant l'organisation des chaînes macromoléculaires, la dimension, l'orientation et la densité des cristaux considérées, quatre principales formes allomorphes ont été identifiées pour les celluloses : les celluloses I, II, III et IV. En plus de ces quatre familles, l'existence de sous familles a été mise en évidence. La forme naturelle de la cellulose, appelée cellulose I, ou cellulose native, constitue la forme la plus abondante. Sa structure tridimensionnelle n'est pas encore totalement élucidée, car il coexiste deux formes cristallines distinctes, appelées cellulose $I\alpha$ et $I\beta$. La cellulose II est obtenue généralement par régénération à partir de solution (dissolution de la cellulose dans un solvant puis évaporation) ou par mercerisation

(traitement dans une base (17-20% en masse de NaOH) puis lavée à l'eau). Cette allomorphe est décrit sous le nom de cellulose régénérée. Les autres formes allomorphes de celluloses (III et IV) sont préparées par traitements chimiques et/ou thermiques de la cellulose I et II [89].

Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides (polymères de sucres) de plus faible masse molaire que la cellulose. Contrairement à la cellulose qui ne comprend que du glucose, les hémicelluloses sont construites à partir de plusieurs unités différentes de sucres (glucides). Leurs chaînes sont plus courtes que celles de la cellulose et elles portent des ramifications. On distingue les pentosanes et les hexosanes. Les pentosanes ont une chaîne principale constituée de sucres à 5 carbones (xylose). Les hexosanes ont une chaîne principale constituée de sucres à 6 carbones (glucose, mannose) [75,96]. Leur rôle est d'assurer une bonne compatibilisation interfaciale entre fibres et matrice dans la plante. Ils s'interposent avec des liens chimiques et physico-chimiques à l'interface cellulose/lignine [89]. Les hémicelluloses ont un degré de polymérisation de 10 à 100 fois plus petit que celui de la cellulose native [75]. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont amorphes et solubles dans l'eau surtout en milieu basique et donc faciles à extraire [97]. La figure 1.17 représente la structure d'une hémicellulose présente dans les feuillus.

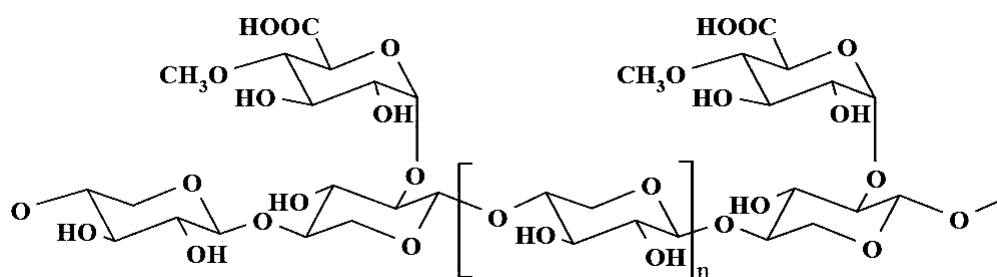


Figure 1.17 : Structure d'une hémicellulose présente dans les feuillus

Lignines

Les lignines (fig. 1.18) constituent de 15 à 36 % du carbone de la biomasse végétale [89,98]. Ce sont des polymères aromatiques, amorphes, à haut poids molaire. Ces polymères complexes de structure irrégulière résultent de la polymérisation oxydative de trois types d'alcools phénoliques. Ces monomères diffèrent par le degré de modification par méthylation (groupement OCH_3) de leur noyau aromatique [98]. Leur rôle dans le végétal consiste principalement à assurer le transport de fluides aqueux et à leur donner les caractéristiques d'un matériau de structure [89]. De façon générale, la structure de la lignine

naturelle dépend de l'origine botanique, de l'âge de la plante, du type de tissu, des cellules et des couches pariétales dans lesquelles se trouve la lignine. Les lignines se déposent dans la paroi secondaire de certaines cellules végétales, leur conférant ainsi une meilleure résistance à la compression. De plus, elles possèdent un pouvoir d'imperméabilisation des cellules, du fait de leurs hydrophobicités. Les lignines sont généralement employées pour leur énergie calorifique. Elles peuvent être également utilisées comme antioxydants. Elles peuvent être modifiées, par exemple, par estérification, pour diminuer leur caractère polaire pour leur inclusion dans des matrices apolaires [6].

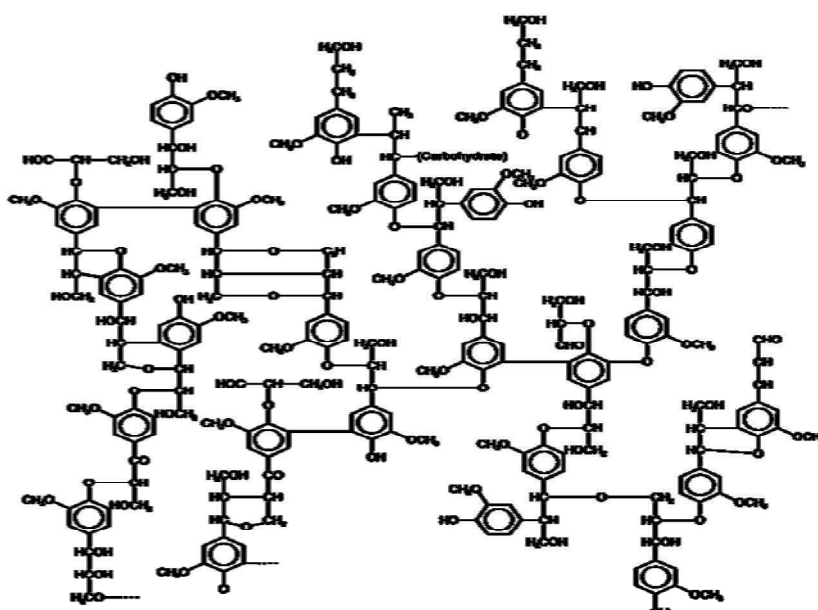


Figure 1.18 : Structure des lignines [6]

Pectines

Les pectines (fig. 1.19) sont des polymères hétéropolysaccharides. Elles sont composées d'une chaîne principale d'acide galacturonique, reliée par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$. Cependant, d'autres sucres sont également présents tels que le β -D-galactose, le β -D-glucose, le α -L-arabinose, le β -D-xylose, le α -D-fucose et le β -L-rhamnose. Les chaînes sont reliées entre elles pour constituer un réseau ou gel. Les liaisons formées sont faibles et peuvent facilement se rompre. Il en résulte une certaine élasticité. Les pectines sont plus ou moins méthylées. Celles qui sont fortement méthylées (groupe carboxyméthyle en C₆) forment des gels en milieu acide et sucré. Au contraire, celles qui sont peu méthylées se gélifient en milieu peu acide et sucré mais en présence d'ions Ca²⁺. Elles sont solubles dans l'eau seulement après une neutralisation partielle avec de l'alcali (ammoniaque) ou de l'hydroxyde d'ammonium. Les pectines peuvent jouer un rôle structural qui peut dépendre des conditions ioniques du milieu (en particulier du rapport H⁺ / Ca⁺⁺) [75,95,99,100].

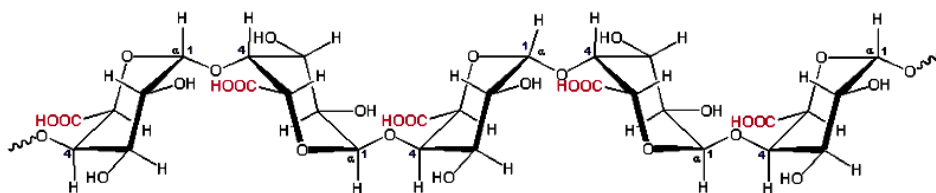


Figure 1.19 : Structure des pectines (acide polygalacturonique)

Cires

Les cires représentent la partie des fibres qui peut être extraite au moyen de solutions organiques. Ces matériaux se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et plusieurs autres acides (acide palmitique, acide oléagineux, acide stéarique) [75].

1.4 Agro-composites à matrice bio-sourcée

Par définition, un composite résulte de l'association d'au moins deux matériaux en vue d'atteindre des performances que les constituants de base, pris individuellement, ne permettent pas de satisfaire. Un agro-composite résulte de l'association d'une matrice polymère (biosourcé ou non) et d'un renfort d'origine végétale. On s'intéressera ici exclusivement aux agro-composites à matrices biodégradables.

1.4.1 Effet de la présence de fibres végétales

Les composites à matrice thermoplastique présentent des avantages tels que des temps de cycles de mise en œuvre très courts et la possibilité de les refondre pour modifier la géométrie de la pièce en appliquant un nouveau cycle de température et de pression. Pour les agro-composites, les techniques de transformation les plus citées sont la compression, la pultrusion, l'extrusion et le moulage par injection [101,102]. Néanmoins, la faible stabilité thermique des fibres végétales aux températures de mise en forme des polymères nécessite une attention particulière. Ce problème a été abordé par plusieurs auteurs. Baley et al. [103] citent les travaux de certains auteurs comme Fengel et al. [104] qui proposent de ne pas dépasser 160 °C, Netravali et al. [105] de ne pas dépasser 175 °C pendant une longue période, Jana et Joffre [106,107] de ne pas dépasser 200 °C pendant 5 minutes et Taj et al. [108] proposent de ne pas excéder 230 °C. Le caractère instable des fibres naturelles à des températures proches de 200 °C impose de maîtriser le cycle de transformation [103].

Par ailleurs, les performances mécaniques des composites renforcés par des fibres dépendent de plusieurs facteurs comme par exemple, l'adhérence fibre/matrice, la fraction

volumique des fibres, le facteur de forme des fibres, l'orientation des fibres dans la matrice et leur dispersion, l'efficacité de transfert des contraintes à l'interface et le degré de cristallinité de la matrice [109]. La diminution des résistances des composites est une indication d'un faible transfert de charges à travers l'interphase, ce qui indique qu'il n'y a pratiquement aucune liaison interfaciale entre le renfort et la matrice polymère. La faible adhérence entre la matrice et les fibres cause de nombreux vides à l'interface fibres/matrice, et le transfert des contraintes aux fibres, devient inefficace et mène à de faibles résistances mécaniques [110]. Autrement dit, les phénomènes d'adhésion aux interfaces fibres/matrice jouent un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. De telles interfaces sont le siège de phénomènes physico-chimiques complexes dus aux interactions moléculaires entre deux matériaux de nature et de propriétés différentes, pouvant conduire à la formation de véritables interphases aux propriétés intrinsèques. Ces interfaces et interphases doivent être en mesure de supporter toutes contraintes mécaniques, résiduelles ou externes, et de les transmettre de la matrice à la fibre pour que les matériaux composites présentent les propriétés mécaniques ou d'usage requises [111].

De même, les propriétés rhéologiques des composites étant fortement liées aux propriétés à l'interface, une mauvaise interface aura des conséquences néfastes sur les performances du matériau en général (module de Young par exemple).

Aussi, le principal inconvénient dans la mise en œuvre des polymères renforcés de fibres végétales est la faible compatibilité entre le caractère hydrophile et polaire du renfort et le caractère moins hydrophile de la matrice polymère. D'une part, les fortes interactions moléculaires entre renforts entraînent leur agglomération et donc leur mauvaise dispersion dans la matrice. D'autre part, la faible compatibilité et la faible adhésion interfaciale entre les composants d'un composite conduit à des propriétés interfaciales (fibres/matrice) médiocre, pénalisante en termes de transmission de charges et donc de propriétés thermomécaniques. [112]. En effet, la cellulose, principal constituant de la fibre végétale, est peu compatible avec un grand nombre de matrices thermoplastiques [78].

Pour modifier et contrôler cette interface, il est possible d'agir soit sur la matrice polymère, soit sur les fibres, au moyen de méthodes physiques (traitements thermiques, corona, plasma□) ou chimiques (imprégnation, greffage, couplage□) [75,113]. Parmi les méthodes chimiques, le greffage de certaines fonctions à la surface des fibres offre la possibilité de moduler l'adhésion à l'interface, en agissant sur les énergies de surface des fibres (greffage d'entités hydrophobes par exemple, pour diminuer l'hydrophile) ou en créant un couplage covalent entre les fibres et la matrice (utilisation de molécules bifonctionnelles) [113].

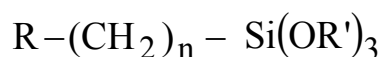
Différentes voies chimiques peuvent alors être envisagées à partir de réactions impliquant les nombreux groupements hydroxyles présents dans la matière lignocellulosique (estérification, carbamoylation [112]). Parmi les réactifs potentiels, les composés organosiliciés offrent la possibilité d'introduire des fonctionnalités inédites à la surface des fibres, grâce à un certain nombre de réactions issues de la chimie du silicium. Par exemple, un grand nombre de composés organosiliciés, comme les silicones ou bien certains silanes, peuvent apporter des propriétés hydrophobes exceptionnelles. L'utilisation de silanes bifonctionnels bien choisis offre également la possibilité de fixer des fonctionnalités très variées, hydrophiles ou bien hydrophobes [113].

Parmi toutes les méthodes de modification citées précédemment, la modification chimique des fibres végétales à partir des silanes est envisagée dans le cadre de cette étude. En conséquence, seul le greffage chimique par du silane sera abordé par la suite.

1.4.2 Greffage (silane) des fibres végétales

Un agent couplant est un produit chimique qui crée une liaison chimique entre le renfort et la matrice. Il améliore l'adhésion interfaciale une fois qu'une extrémité de la molécule est fixée sur la surface du renfort et la fonctionnalité de l'autre extrémité réagit avec le polymère dans le cas le plus favorable.

Pour coupler les fibres végétales et les matrices de polymère, la molécule de silane devrait avoir des groupements bifonctionnels pouvant respectivement réagir avec les deux phases, formant ainsi un pont entre elles [114]. La plupart des agents couplants silane peuvent être représentés par la formule chimique suivante :



Où $n=0-3$, OR' représente le groupement alcoxy hydrolysable, et R représente le groupement organique fonctionnel. Le groupe organo-fonctionnel (R) de l'agent couplant permet la réaction avec le polymère. Ceci pourrait être une copolymérisation, et/ou la formation d'un réseau interpénétrant. La réaction d'un substrat traité par le silane augmente le mouillage par la résine [75].

Diverses structures de silanes ont été étudiées dans le but de coupler des renforts inorganiques tels que des fibres de verre avec des matrices organiques de polymère. Cependant, les structures utilisées pour coupler les fibres naturelles et les matrices polymériques sont relativement limitées. En effet, la plupart des silanes utilisés pour les composites polymère/fibres végétales sont des trialkoxysilanes. L'organo-fonctionnalité du silane agit avec la matrice polymérique selon leurs modes d'interactions dépendant de la réactivité ou de la compatibilité de la fonctionnalité avec le polymère. Un groupe alkyle non réactif du silane peut augmenter la compatibilité avec une matrice non polaire, dû à leurs polarités similaires. Cependant, l'organo-fonctionnalité du réactif peut former des liaisons covalentes physiquement compatibles avec la matrice du polymère. Ces organo-fonctionnalités de silanes sont en général, les aminos, mercaptos, glycidoxys, vinyles, ou encore des groupes de méthacryloxys. Les agents couplants type silane les plus utilisés et rapportés dans la bibliographie sont énumérés dans le tableau 1.10. [114].

En ce qui concerne ces silanes présentés dans le tableau 1.10, les aminosilanes, particulièrement le γ -aminopropyltriéthoxysilane (APS), sont les plus cités dans la littérature comme agents couplants entre les fibres végétales et les polymères thermoplastiques ou thermodurcissables [114]. Le vinyl-silane (VTS) et le méthacryl-silane (MPS) sont des agents couplants qui peuvent établir des liaisons covalentes avec les matrices polymères en présence d'initiateurs de peroxyde. Les méthacryl-silanes peuvent montrer des niveaux élevés de réactivité avec les matrices polyester insaturé [115], tandis que les azidosilanes (ATS) peuvent efficacement coupler les renforts inorganiques avec les matrices thermoplastiques [116].

Structure	Fonctionnalité	Abréviation	Matrice ciblée
$(RO)_3Si-(CH_2)-NH_2^a$	Amino	APS	Epoxy Polyéthylène Caoutchouc butyle Polyacrylate PVC
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Vinyle	VTS	Polyéthylène Polypropylène Polyacrylate
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Méthacryle	MPS	Polyéthylène Polyester
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Mercapto	MRPS	Caoutchouc naturel PVC
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Glycidoxy	GPS	Epoxy
$R_2-Si-Cl_2$	Chlorine	DCS	Caoutchouc butyle Polysulfide Polyéthylène PVC
$(RO)_3-Si-R''-N_3^b$	Azide	ATS	Polypropylène Polypropylène Polyéthylène polystyrène
$(RO)_3Si-(CH_2)_{15}CH_3$	Alkyle	HDS	Polyéthylène Caoutchouc naturel

^a R = méthyle ou éthyle

^b R'' = C₆H₄ - SO₂ -.

Tableau 1.10 : Les silanes utilisés pour les composites polymère/fibres végétales : structures chimiques, organo-fonctionnalité et matrices polymères ciblées [114]

Le mécanisme général décrivant l'interaction des agents couplants type silane avec les fibres végétales est le suivant (fig. 1.20) [114,117,118] :

- **Hydrolyse** : les monomères silanes sont hydrolysés en présence d'eau et de catalyseur (acide ou base) libérant de l'alcool et des groupes réactifs de silanol.
- **Condensation** : pendant le procédé d'hydrolyse, la condensation concomitante des silanols a lieu également. La condensation devrait être réduite à ce stade pour laisser libre les silanols d'être "adsorbés" aux groupes hydroxyle présents dans les fibres naturelles. Pour le traitement des fibres, la condensation devrait être également contrôlée pour maintenir des monomères ou des oligomères avec de petite taille moléculaire pour diffuser dans les parois cellulaires des fibres. Le taux de condensation des silanols est contrôlé en ajustant le pH du système hydrolysé. Un environnement acide (pH acide) est habituellement préféré pour accélérer le taux d'hydrolyse des silanes mais à l'inverse ralentir le taux de condensation des silanols.

- **Adsorption** : les réactifs monomères ou oligomères de silanol sont physiquement adsorbés aux groupes hydroxyles des fibres végétales par des liaisons hydrogènes à la surface des fibres et/ou dans les parois cellulaires, dépendamment de la taille moléculaire des monomères/oligomères de silanols formés. Les silanols libres sont également adsorbés et réagissent entre eux en formant des structures rigides de polysiloxane liés avec des liaisons stables $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.
- **Greffage chimique** : dans des conditions de chauffe, les liaisons hydrogène entre les silanols et les groupes hydroxyles des fibres peuvent être converties en liaisons covalentes $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ et libérées de l'eau. Les groupes silanols résiduels dans les fibres se condenseront les uns avec les autres. Les liaisons de $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ ne peuvent pas être stables lors de l'hydrolyse. Cependant, ce lien est réversible une fois que l'eau est supprimée en augmentant la température.

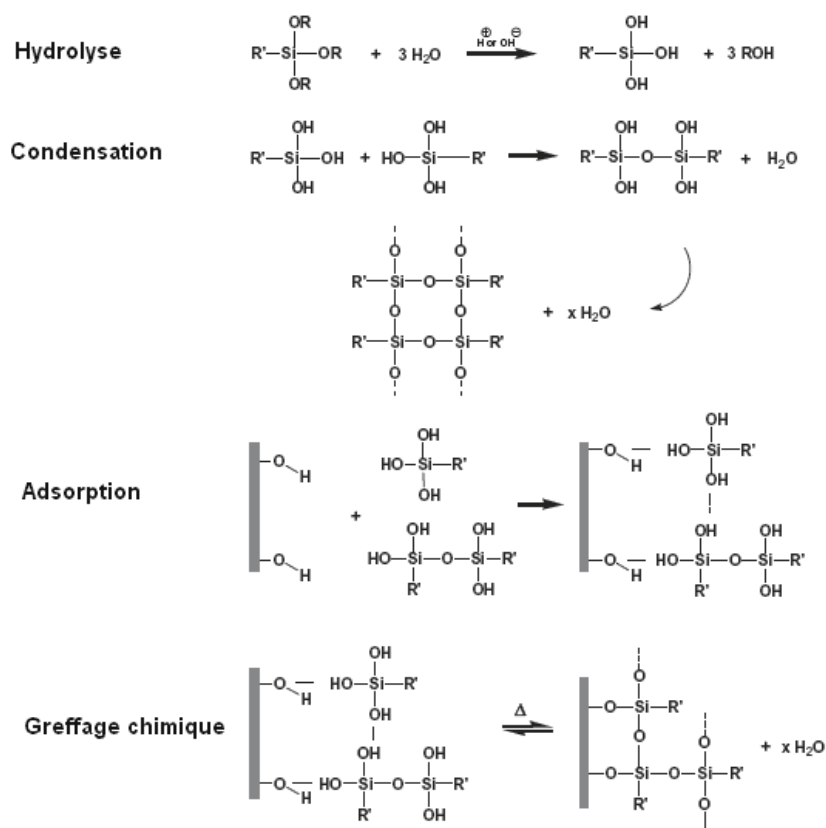


Figure 1.20 : Interaction du silane avec les fibres naturelles par le procédé d'hydrolyse [114]

Pour hydrolyser les groupes alcoxy, la participation de l'eau est essentielle. Bien que les fibres végétales contiennent de l'eau dans les conditions ambiantes, ce qui peut favoriser l'hydrolyse du silane, l'addition d'eau est exigée pour réaliser une hydrolyse complète des silanes [117,119].

Les groupes alcoxy sont habituellement éthoxy ou méthoxy. Dans des conditions hydrolytiques similaires, les groupes méthoxy du triméthoxysilane hydrolyse plus rapidement que les groupes éthoxy du triéthoxysilane [120]. L'hydrolyse du triméthoxysilane produisant du méthanol peut être plus problématique au niveau environnemental que le triéthoxysilane libérant de l'éthanol, car le méthanol est plus toxique que l'éthanol [114].

Bien que plusieurs études liées à l'utilisation des agents couplants type silane soient disponibles dans la littérature, peu d'entre elles définissent précisément les mécanismes de réactions qui interviennent [75] et encore moins tiennent compte de la quantité de silane couplé à la fibre [121]. Il a été prouvé que le couplage du silane dépend d'un certain nombre de facteurs [119] comprenant le temps d'hydrolyse, l'organo-fonctionnalité du silane, la température et le pH.

En effet, la majorité des études se consacre à l'addition du silane aux fibres de cellulose et de leur incorporation dans la matrice polymère et évalue ensuite indirectement le greffage potentiel en notant les changements des propriétés mécaniques des composites [122].

Plusieurs méthodes ont été rapportées dans la littérature concernant l'application des silanes sur les fibres végétales. Celles-ci peuvent être divisées par un traitement de surface des fibres et par la modification des parois cellulaires [114].

La pulvérisation est le traitement le plus simple. Les silanes sont dissous dans certains solvants organiques ou des mélanges de solvant/eau et la solution préparée est directement pulvérisée sur les fibres. En raison de l'évaporation rapide du solvant dans l'air, les nanopores des parois cellulaires ne peuvent pas être ouvertes et les molécules de silane pénétreront alors à peine dans les parois cellulaires des fibres. En conséquence, la pulvérisation a seulement comme conséquence un traitement extérieur des fibres avec les silanes et l'intérieur des parois des cellules reste non traité [114].

Dans une autre méthode, la solution de silane et un initiateur ont été directement ajoutés dans une extrudeuse lors d'un processus d'extrusion des fibres naturelles et des matrices thermoplastiques. Les composites extrudés sont plus tard exposés dans un environnement avec un taux d'humidité et une température contrôlés (100 % d'humidité relative et 90 °C) afin de compléter le processus d'hydrolyse et de condensation du silane [123]. Cette technique est également considérée comme un traitement à la surface des fibres.

Dans une autre approche, des matrices thermoplastiques ont été greffées avec des silanes et les pré-polymères greffés ont été utilisés comme un nouvel agent couplant se mélangeant directement avec les fibres végétales et les matrices thermoplastiques [124]. Dans cette méthode les alcoxy-silanes ne subissent aucune hydrolyse.

Dans le cas du processus d'imprégnation, les fibres végétales sont traitées dans une solution pré-hydrolysée de silane pour permettre la pénétration du silane dans la fibre et diffuser dans les parois cellulaires [125,126]. En conséquence, la surface ainsi que les parois cellulaires des fibres sont modifiées. La pénétration des silanes dans les parois cellulaires est influencée par la taille moléculaire du silane. Un processus d'hydrolyse mal contrôlé peut avoir comme conséquence une condensation rapide du silanol augmentant ainsi prématurément la taille moléculaire des silanes. Dans ce cas, la diffusion du silane dans les parois cellulaires sera limitée ou empêchée entièrement [114].

Après avoir développé brièvement l'effet de la présence de fibres d'origine naturelle dans la matrice d'un polymère ainsi que le processus de traitement de surface de ces fibres avec des agents couplants type silane, la partie suivante consistera à la définition des propriétés des biocomposites de PLA à base de fibres naturelles modifiées et non modifiées.

1.5 Agro-composites à matrice PLA

Les polymères biodégradables doivent être parfois modifiés pour être concurrentiels vis-à-vis des polymères dérivés du pétrole tant au niveau des performances que du coût. Une des possibilités pour améliorer les propriétés des biopolymères et accroître considérablement leur potentiel commercial est d'incorporer des renforts de type fibres végétales modifiées ou non modifiées dans la matrice polymère. Ainsi, de nombreuses études ont été entreprises dans le but d'améliorer les propriétés du PLA.

1.5.1 Fibres végétales non modifiées

L'effet de la fraction massique de kénaf (10 %, 20 % et 30 %) dans le composite PLLA/kénaf (PLLA/KF) sur le processus de cristallisation, sur la morphologie ainsi que sur les propriétés mécaniques a été étudié par Pan et al. [127]. L'incorporation des fibres de kénaf améliore significativement le taux de cristallinité et les modules en traction et dynamique des composites. Cependant, la T_g de la matrice PLLA reste inchangée avec l'addition du kénaf (tab. 1.11). Deux facteurs principaux contrôlent le processus de cristallisation dans un système composite, la nucléation et la migration des chaînes moléculaires. En effet, les

additifs, qui ont un effet nucléant, augmentent le taux de cristallisation, et ainsi ils ont une influence positive sur le degré de cristallinité. A l'inverse, les additifs qui ont un effet négatif sur la cristallisation, gênent la migration et la diffusion des chaînes moléculaires du polymère à la surface, ayant pour résultat une diminution du taux de cristallinité. Par exemple, dans le cas de fibres de kénaïf, le tableau 1.11 montre qu'au-delà de 10 % en masse de fibres, le degré de cristallinité diminue, car les fibres "gênent" la migration et la diffusion des chaînes moléculaires du PLLA à la surface des nucléi dans les composites. Il est à noter également que pour 10 % de fibres, le taux de cristallinité du composite est supérieur à celui du PLLA vierge. Pan et al.[127] citent les travaux de Huda et al. [128] qui ont des résultats similaires dans le cas de composites de PLLA/cellulose (70/30 en masse). Le module en traction et dynamique a été amélioré de 30 % et 28 % respectivement, pour un renforcement de 30 % de fibres en poids. Néanmoins, les observations microscopiques indiquent que le taux de cristallinité et les propriétés mécaniques peuvent être encore améliorés en optimisant l'interface entre la fibre et la matrice de PLLA.

Sample	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g PLLA)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g PLLA)	χ _c (%)
PLLA	58,4	97,7	-16,6	169,6	43,1	53,0
PLLA/KF (90/10)	58,2	101,4	-37,5	170,2	47,2	58,1
PLLA/KF (80/10)	58,3	102,6	-38,5	170,3	46,3	56,9
PLLA/KF (70/10)	58,5	103,2	-36,9	170,6	44,5	54,7

Tableau 1.11 : Analyse thermique en DSC du PLLA et des composites PLLA/kénaïf [127]

Les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques des agro-composites PLLA/chanvre plastifiés (polyéthylène glycol PEG) et non plastifiés réalisés en mélangeur interne ont été également déterminées par Masirek et al. [129]. Les analyses thermogravimétriques, effectuées sous atmosphère d'azote et d'air, montrent que la dégradation des fibres précède celle du PLA, indépendamment de la présence de plastifiant. Sans plastifiant, le module élastique en traction déterminé sur des films réalisés en compression augmente (jusqu'à 5,2 GPa) considérablement dans le cas du PLA cristallisé (cristallisation du PLA entre deux blocs métalliques équipés d'un système de chauffe et de refroidissement) renforcé par 20 % en masse de fibres. Cependant, l'élongation et la contrainte à la rupture diminuent lorsque le taux de renfort augmente. En présence de plastifiant, la présence de fibres entraîne également une réduction de l'élongation à la rupture, spécialement dans le système avec une matrice amorphe : 1 % seulement en masse de fibres réduit l'élongation de 5,50 à 0,056 % (fig. 1.21a).

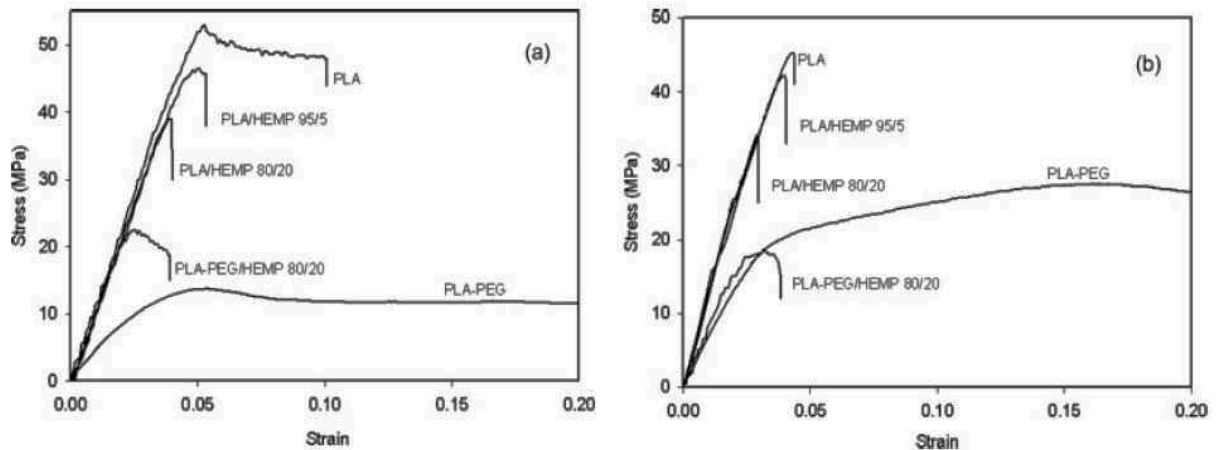


Figure 1.21 : Contrainte en fonction de la déformation pour le PLA, le PLA-PEG et les composites de PLA/chanvre et PLA-PEG/chanvre **(a)** échantillons amorphes **(b)** échantillons cristallisés [129]

Les propriétés mécaniques des composites de PLA contenant des fibres de cellulose microcristalline (MCC), de la farine et de la pulpe de bois ont été étudiées par Mathew et al. [110]. Une extrudeuse bi-vis a été utilisée pour disperser les mélanges contenant jusqu'à 25 % en poids de fibres. Une vitesse de vis de 250 tr/min et un profil de température allant de 170 °C à 200 °C ont été utilisés pour l'extrusion. Puis, les matériaux ont été mis en forme par moulage par injection. L'étude montre que la MCC, qui existe sous forme d'agrégats (nano-fibres/whiskers), ne se désagrège pas lors du procédé de mélange. Cependant, une bonne dispersion des fibres dans la matrice du PLA a été observée. De plus, le module en traction augmente légèrement avec le taux de MCC (3,6 GPa pour le PLA contre 5 GPa pour le composite à 25 % en masse de MCC), alors que la résistance et la déformation à la rupture sont plus faibles que celles du PLA pur. De plus, les composites de PLA/farine de bois et de PLA/pulpe de bois possèdent une rigidité plus élevée comparée aux composites réalisés avec les fibres de cellulose microcristalline (fig. 1.22). Les auteurs ont attribué ce phénomène à une faible adhésion interfaciale entre les différentes phases, qui a été observée en microscopie électronique à balayage (MEB). Cependant, tous les composites ont une résistance et un allongement à la rupture plus faible comparés au PLA seul. La diminution des propriétés (plus particulièrement les allongements) est une tendance commune aux composites thermoplastiques [130].

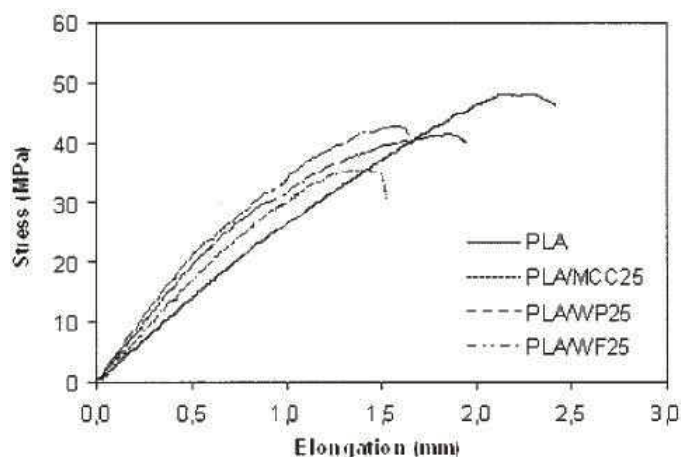


Figure 1.22 : Résistance à la traction du PLA et des composites avec 25% en masse de farine de bois (WF), de pulpe de bois (WP) et de cellulose microcristalline (MCC) [110]

L'influence de différents types de renforts de cellulose sur la cristallinité des composites de PLA a été également étudiée par Mathew et al. [131]. Ils ont démontré que la cellulose microcristalline (MCC) et la farine de bois ont un meilleur potentiel en tant qu'agent nucléant comparé à des fibres de cellulose (98 % de pureté). Cela permet d'atteindre un degré de cristallinité plus élevé. Les différences dans la capacité de nucléation des trois fibres cellulosiques mènent à la conclusion que, dans les composites de PLA, la topographie de la surface des fibres est le facteur décisif au développement de la cristallinité.

Utilisant le même procédé de mise en œuvre que Mathew et al. [110], Oksman et al. [80] ont étudié l'effet de l'incorporation des fibres de lin (30 % à 40 % en masse) dans le PLA. Ils ont démontré que la rigidité du PLA a augmenté de 3,4 à 8,4 GPa (module d'Young en flexion), ainsi qu'une amélioration des propriétés thermiques du PLA avec une addition de 30 % en poids de fibres de lin. Le composite de PLA/fibres de lin possède une résistance à la traction de 50 % plus élevée comparée aux composites de polypropylène/fibres de lin habituellement employés dans beaucoup d'applications industrielles (automobile). En revanche, l'adhérence du PLA/fibres de lin nécessite d'être améliorée pour pouvoir optimiser les propriétés mécaniques du composite, un problème qui est bien connu pour les mélanges de fibres naturelles avec les polymères synthétiques.

Des composites de PLA réalisés avec des fibres de bois (WPC) ont été également étudiés [132]. L'addition de différents taux de farine de bois implique une amélioration de la résistance à la flexion de 98,8 à 114,3 MPa. Le module élastique augmente proportionnellement à mesure que la quantité de fibres augmente. Cependant, la stabilité thermique diminue avec l'augmentation du taux de fibres.

L'influence des fibres de verre et des fibres de cellulose recyclées provenant des papiers de journaux a été analysée par Huda et al. [133]. Avec l'addition de 30 % en masse de fibres, la rigidité du PLA a augmenté de 3,3 à 5,4 GPa pour le composite avec les fibres de cellulose recyclé et à 6,7 GPa pour les fibres de verre. La résistance à la traction est également améliorée de 62,9 MPa pour le PLA à 67,9 MPa et 80,2 MPa pour les fibres de cellulose recyclées et les fibres de verre respectivement. L'étude a montré que les propriétés mécaniques et thermo-physiques des composites réalisés avec les fibres de cellulose recyclées peuvent être comparées favorablement avec ceux réalisés avec les fibres de verre. Suggérant ainsi, que les composites réalisés avec les fibres de cellulose ont le fort potentiel de remplacer ceux réalisés avec les fibres de verre dans certaines applications.

1.5.2 Fibres végétales modifiées

Pour améliorer l'adhésion entre la matrice de PLA et les fibres naturelles, l'utilisation de différents traitements chimiques des fibres a été envisagée dans le but d'influencer favorablement les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux composites. Seules quelques études consacrées à la modification des fibres naturelles avec du silane puis incorporation de ses fibres dans la matrice de PLA seront présentées.

Cette famille (silane) de réactif est de plus en plus utilisée dans les modifications de surface des fibres de cellulose, car à la base ils sont utilisés en quantités importantes pour l'ensimage du verre. De plus, ces agents de couplage sont simples d'utilisation. Contrairement aux anhydrides et isocyanates, les silanes possèdent dans la plupart des cas des fonctions hydrolysables de type alcoxy, qui après hydrolyse leur permettent de s'adsorber facilement à la surface des fibres par le biais de liaisons hydrogène [95]

Ainsi, pour augmenter les propriétés des composites PLA/fibres végétales, Huda et al. [134] ont étudié l'effet du traitement des fibres de kéraf avec de l'hydroxyde de sodium et du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS) comme agent couplant. Les groupes éthoxy de l'APS peuvent être hydrolysés dans l'eau et d'autres solvants pour produire du silanol. Ce dernier réagit avec le groupe OH des fibres de kéraf pour former une liaison covalente stable à la paroi cellulaire qui s'adsorbe à la surface des fibres suivant la réaction de la figure 1.23. Durant le traitement de surface, l'APS s'hydrolyse et les groupements résultant du silanol peuvent être combinés avec la surface des fibres de kéraf. Les groupements amines de l'APS peuvent former des liaisons hydrogène aux sites COO de la chaîne du PLA hydrolysée. Ces auteurs ont précisé que l'APS a été choisi comme agent couplant, car Dupraz et al. [135] ont suggéré que l'APS a la capacité de former des liaisons avec le PLA.

Zhang et al. [136] ont choisi également l'APS pour cette même raison, pour la modification des particules de verre bioréactives avant leur incorporation dans la matrice de PLA.

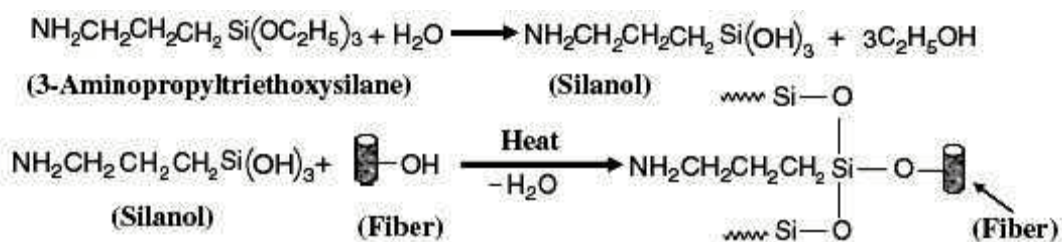


Figure 1.23 : Réaction hypothétique entre le silanol et la fibre [134]

Pour le traitement de surface des fibres de kénaf, 5 % en masse d'APS (rapporté à la masse de fibres) a été dissout dans un mélange eau / éthanol (40/60 % en masse). Le pH de la solution est ajusté à 4 en utilisant de l'acide acétique et celle-ci est agitée continuellement pendant 1 heure, puis les fibres sont imbibées pendant 3 heures dans la solution. Les fibres sont ensuite lavées et séchées à 80 °C pendant 12 heures.

Dans cette étude, la mise en œuvre du PLA/fibre de kénaf a été effectuée par moulage par compression. Les résultats de l'étude ont montré que l'agent couplant type silane améliore la compatibilité entre la fibre et le PLA. Les propriétés mécaniques et thermomécaniques des composites PLA/kénaf sont plus élevées comparées à celles de la matrice de PLA seul. Ceci est causé par une amélioration de l'interaction interfaciale, ayant pour résultat une rigidité en flexion élevée. En outre, le traitement de surface des fibres permet d'avoir des composites aux propriétés mécaniques plus élevées (rigidité) comparés aux composites réalisés avec les fibres non traitées.

Shih et al. [137] ont étudié le renforcement du PLA par des fibres de bambou recyclées. Dans un premier temps, les fibres sont lavées avec du détergent puis traitées dans une solution de soude (NaOH). Dans un second temps, les fibres (5 gr) sont traitées à la surface dans une solution de silane (triéthoxyvinylsilane) (0,5 gr) dans un volume approprié d'acétone. Après agitation pendant une demi-heure, le mélange est gardé pendant 12 heures à température ambiante. Les échantillons sont ensuite lavés avec de l'acétone puis séchés à 80°C dans une étuve à poids constant. Le PLA est ensuite mélangé avec les fibres modifiées (20 %, 40 % et 60 % en masse) à l'aide d'un mélangeur interne. Dans cette étude, les auteurs montrent plus l'effet de l'amélioration des propriétés mécaniques (résistance à la traction) et de la T_g en fonction du taux de fibres utilisé que l'effet du silane sur l'adhésion entre les fibres et la matrice PLA. Cependant, l'étude révèle que la T_g du composite à 60 %

de fibre est plus faible que celle du composite à 40 % de fibre laissant penser que l'adhérence fibre/matrice est plus faible dans le composite réalisé à 60% de fibres. Ces auteurs citent les travaux de Botev et al. [138] qui ont constaté que l'incorporation des fibres courtes de basalte non traitées dans une matrice de PP diminuait la T_g en raison de la faible adhérence entre la fibre et la matrice. Néanmoins, la modification des fibres par du silane a été confirmée par analyse de spectre d'infrarouge (FTIR) et l'adhésion fibre/PLA par microscopie. Cependant, l'adhésion fibre/matrice est faible pour un taux de fibre de 60 %. Cette détérioration est due à une quantité insuffisante de polymère PLA pour enrober et lier les fibres.

Yu et al. [139] ont étudié des composites de PLA/fibres de ramie par moulage en compression. Les fibres de ramie ont subi un traitement alcalin (hydroxyde de sodium) ainsi qu'un traitement avec deux silanes de fonctionnalités différentes (3-aminopropyltriéthoxy silane et γ -glycidoxypropyltriméthoxy silane). Les silanes sont dilués à une concentration de 6 % (en masse) dans l'acétone. Les fibres sont immergées dans la solution de silane pendant 24 heures puis lavées avec de l'acétone et étuvées à 60 °C durant 4 heures pour supprimer l'excès de solvant. Le résultat de cette étude montre que le traitement de surface améliore la compatibilité entre la matrice de PLA et les fibres. Les propriétés mécaniques et thermomécaniques des composites avec les fibres traitées sont meilleures que celles du PLA seul ainsi que des composites à fibres non traitées. Ces améliorations sont dues à l'augmentation de l'adhésion interfaciale entre le PLA et les fibres de ramie. Selon les résultats des propriétés mécaniques et thermomécaniques des composites réalisés, le traitement alcalin (hydroxyde de sodium) est plus efficace comparé aux traitements réalisés avec les deux silanes. Cependant, la température de dégradation thermique des composites réalisés avec les fibres modifiées avec les silanes est meilleure que celle de ceux réalisés avec les fibres modifiées avec de l'hydroxyde de sodium. De plus, la température de dégradation thermique des composites avec le traitement de surface est plus élevée que celle de ceux non traités ainsi que du PLA seul. La liaison chimique entre la matrice PLA et la fibre de ramie pourrait augmenter l'adhésion interfaciale et donc, améliorer la stabilité thermique du composite. Le pic de cristallisation à froid du composite diminue avec l'addition de la fibre non traitée, et même disparaît avec l'addition de la fibre traitée. La température de fusion est plus élevée avec l'ajout de la fibre traitée. Ceci peut être également attribué à la forte interaction interfaciale entre la matrice de PLA et la fibre de ramie. Les auteurs ont cité les travaux de Lee et al. [140] où l'effet des fibres de bambou traitées avec de la lysine diisocyanate (LDI) sur le taux de cristallisation du PLA a été démontré.

D'autres études à propos du greffage du PLA ou des fibres naturelles ont été réalisées toujours dans l'optique de compatibiliser le polymère avec des fibres naturelles comme les fibres de coco [141], de kénaf [142], de jute [143], de bananier [144] etc. Toutes ses études reposent sur la capacité du renforcement des fibres sur les propriétés du PLA.

Comme explicité précédemment, les fibres végétales sont appropriées au renforcement des plastiques. Cela est dû à leur rigidité et leur résistance relativement élevées ainsi qu'à leur faible densité. Elles apportent de nombreux avantages (ressource renouvelable, moins abrasif que le verre, biodégradable, etc.) aux matières plastiques avec lesquelles elles sont liées, comparées aux fibres de verre. Cependant, la nature hydrophile des fibres cellulosiques et lignocellulosiques est un problème majeur pour le renforcement des matières plastiques. Néanmoins, des traitements spécifiques de la fibre permettent de surmonter ce problème, comme dans le cas du traitement de certaines fibres naturelles par du silane plus précisément le γ -aminopropyltriéthoxysilane (APS) afin d'améliorer les propriétés caractéristiques des composites de PLA. La température de mise en œuvre de ces fibres est également limitée (ne pas excéder 200 °C environ), mais s'avère suffisante pour la fabrication des biocomposites de PLA.

Ainsi, cette partie de la bibliographie nous dicte la façon de procéder pour obtenir des propriétés significatives lors de la fabrication des composites de PLA. De plus, l'incorporation de fibres naturelles dans la matrice de PLA pourrait servir d'agent de nucléation pour la fabrication des mousses composites à base de PLA.

La partie suivante sera consacrée à la définition des matériaux plastiques alvéolaires, leurs mises en œuvre ainsi qu'à l'étude des propriétés du PLA et des composites de PLA alvéolaires.

1.6 Polymères alvéolaires

1.6.1 Comportement

Un plastique alvéolaire ou mousse plastique peut être défini comme une structure à deux phases : gaz et polymère. La phase gazeuse se disperse dans la phase solide (polymère plastique) qui constitue la matrice. Ce matériau tire ses propriétés des deux phases. La phase gazeuse est contenue dans des cavités ou alvéoles (cellules) et elle est souvent

appelée agent gonflant, agent moussant ou encore agent d'expansion. Il convient cependant de signaler que l'agent d'expansion utilisé dans la production des plastiques alvéolaires n'est pas toujours gazeux ni chimiquement identique au constituant gazeux inclus dans les cellules. Certains agents d'expansion sont solides, et d'autres sont liquides [145].

Les polymères transformables en mousse sont relativement nombreux. Ces mousses peuvent être souples, rigides ou semi-rigides, selon la composition chimique et la rigidité du polymère utilisé comme matrice et de la fraction de vide. Dans ces catégories, on rencontre des mousses à cellules (ou alvéoles) ouvertes, à cellules fermées ou comportant à la fois des cellules ouvertes et fermées. Dans les mousses à alvéoles fermées, chaque alvéole est totalement close par sa paroi et, par suite, ne communique pas avec les autres ni avec l'extérieur, tandis que dans les mousses à alvéoles ouvertes, toutes les alvéoles ne sont pas totalement closes par leur paroi et, par la suite, communiquent avec d'autres alvéoles ou avec l'extérieur. La composition de la matrice (chimique et physique) constitue le principal facteur qui détermine la plupart des propriétés des plastiques alvéolaires. Il faut noter également que la composition de la phase gazeuse (agent d'expansion chimique ou physique) a une importante influence sur certaines propriétés telles que la stabilité thermique [145,146].

Leurs applications sont nombreuses et font souvent appel à plusieurs fonctionnalités, dont les principaux sont :

- Légèreté et étanchéité : flotteurs, barquettes alimentaires,
- Amortissement et isolation thermique et/ou phonique : mousses pour le bâtiment, emballages isothermes,
- Amortissement et étanchéité : joints de portières ou de fenêtres,
- Amortissement et performances mécaniques : emballages structurels,
- Isolation et performances mécaniques : âmes de composites.

Par rapport aux matériaux traditionnels tels que le bois, le verre, le métal et le béton, les plastiques alvéolaires sont légers et ont, en général, un fort rapport résistance mécanique/poids.

1.6.2 Structure, classification et propriétés

Une mousse souple se déforme sous de faibles efforts mais de façon réversible alors qu'une mousse rigide demande plus d'énergie pour sa déformation car une partie de cette énergie est dissipée sous forme d'endommagement irréversible.

En général, un matériau alvéolaire est rarement constitué d'un seul type d'alvéoles c'est-à-dire que parler d'une structure à alvéoles ouvertes ou fermées signifie qu'en majorité, les alvéoles sont respectivement ouvertes ou fermées. La figure 1.24 illustre la structure des alvéoles.

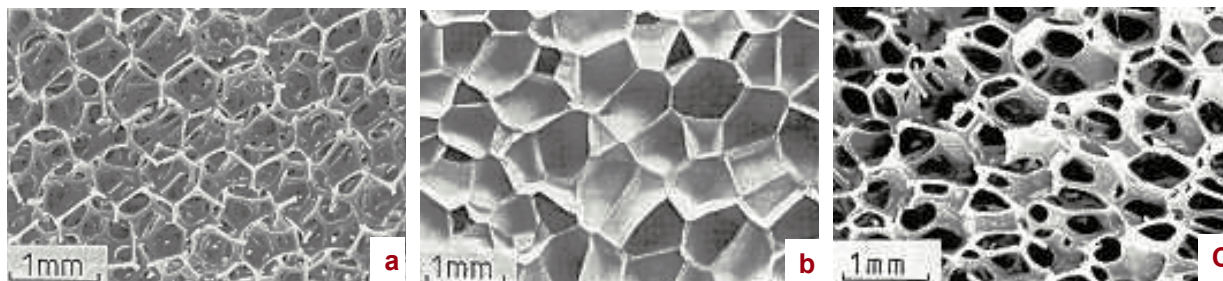


Figure 1.24 : Trois structures alvéolaires différentes **a)** polyuréthane à alvéoles ouvertes, **b)** polyéthylène à alvéoles fermées, **c)** polyéther à alvéoles ouvertes et fermées [147]

Dans une mousse à alvéoles ouvertes, une partie de la phase gazeuse est inévitablement de l'air. Les mousses à alvéoles ouvertes absorbent bien le son et lorsqu'elles sont flexibles, présentent des propriétés amortissantes. Par conséquent, elles conviennent parfaitement comme matériaux d'isolation phonique et d'amortissement des chocs. Dans une mousse plastique à alvéoles fermées, la membrane polymère formant les parois des alvéoles constitue une barrière qui s'oppose au passage des gaz et des liquides, bien que les gaz puissent traverser la membrane par un processus de diffusion lente. Donc, les mousses à alvéoles fermées présentent un taux d'absorption d'eau et une perméabilité à la vapeur d'eau plus faible que ceux des mousses à alvéoles ouvertes. Si la phase gazeuse a une faible conductivité thermique et si elle est captive (taux de gaz plus ou moins piégé dans les alvéoles), les mousses à alvéoles fermées ont ordinairement une plus grande résistance thermique que celles à alvéoles ouvertes qui sont remplies d'air [145]. De plus, la taille des alvéoles exerce aussi une influence sur la résistance thermique [145,146]. Ainsi, l'isolation thermique améliorée d'une mousse est due à la présence de discontinuités apportées par les cellules (pores), de préférence fermées, nombreuses et de petite taille (conductivité thermique du PS expansé est de $0,037 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ et celle du PS extrudé (XPS) est de $0,029 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$). L'isolation phonique améliorée est elle-même due à la présence de cheminements et tortuosités apportés par les pores, de préférence ouverts. Les essais d'absorption d'eau, de perméabilité à l'air ou à l'eau permettent de quantifier les proportions d'alvéoles ouvertes et fermées. Bien évidemment, diverses autres propriétés d'usage tiennent à la nature de la matrice, voire du gaz et sont traitées en tant que telles : tenue en température et au feu ; tenue aux agents chimiques et plus généralement à l'environnement ; perméabilité aux gaz ou aux liquides, etc. [148].

Pour faciliter l'utilisation des mousses, il est important de comprendre leur comportement et leurs propriétés macroscopiques sous contrainte externe. En conséquence, un grand nombre de modèles micromécaniques permettant de relier la microstructure des mousses avec leurs propriétés mécaniques, ont été développés.

En général, ces modèles sont classés en deux catégories :

Dans la première catégorie, on trouve les modèles qui peuvent être appliqués à des mousses avec des microstructures homogènes. Ce sont des modèles de mousses à 2D et des modèles de mousses à 3D (cubiques ou tétraédriques). Gan et al. [149] citent les travaux de certains auteurs (Gibson et Ashby, Warren et Kraynik, Zhu et al.) [147,150-152] qui ont développé la majorité des modèles de cette catégorie. L'inconvénient de ces modèles est qu'ils ne représentent pas vraiment la réalité. Normalement, les mousses possèdent des microstructures hétérogènes.

Une seconde catégorie de modèles a été ainsi développée, plus réaliste. Elle s'applique aux mousses qui contiennent habituellement des microstructures hétérogènes. Les modèles de cette catégorie les plus largement utilisés sont ceux de Voronoi [149,153-155].

Selon Zhu et al. [154], l'hétérogénéité de la microstructure des mousses influence également leurs propriétés mécaniques. D'après les modèles mécaniques élaborés, plus l'hétérogénéité des mousses possédant une densité relative constante est importante, plus le module d'Young et le module de cisaillement sont élevés tandis que le module de compressibilité diminue et le coefficient de Poisson est inchangé.

Ainsi, dans la plupart des cas, il est difficile d'appliquer les modèles micromécaniques. Car non seulement l'hétérogénéité de la microstructure est un paramètre important à prendre en compte lors des calculs, mais la taille des cellules, leur répartition et l'épaisseur de leurs parois, sont également des paramètres à prendre en considération [12].

D'une manière générale, les propriétés d'une mousse dépendent tout d'abord de la masse volumique apparente ρ (faible densité si $\rho < 100 \text{ kg/m}^3$; densité moyenne si ρ est comprise entre 100 et 600 kg/m^3 ; densité élevée si $\rho > 600 \text{ kg/m}^3$) ou encore de la densité relative (éq. 1.3) qui est le rapport de la masse volumique ρ_m de la mousse à celle du polymère ρ_p dont elle est constituée (varie de 0,5 pour une mousse dense à 0,005 pour une mousse particulièrement légère).

$$\rho_r = \rho_m / \rho_p \quad (1.3)$$

Par ailleurs, la structure cellulaire, c'est-à-dire le diamètre équivalent des alvéoles et l'épaisseur correspondante des parois, ainsi que leurs distributions, interviennent sur les propriétés du matériau. Les cellules d'une mousse sont assimilées à des polyèdres. Mais, le facteur qui a le plus d'influence sur les propriétés est la densité [156-158].

Ainsi, Lin [159] a démontré l'effet de la densité apparente sur certaines propriétés mécaniques de différentes mousses de PVC commercialisées. Les figures 1.25a et 125b montrent l'évolution des courbes de contrainte en fonction de la déformation en compression et en traction avec la variation de la densité de la mousse. On peut constater que la limite élastique est plus faible avec la diminution de la densité de la mousse.

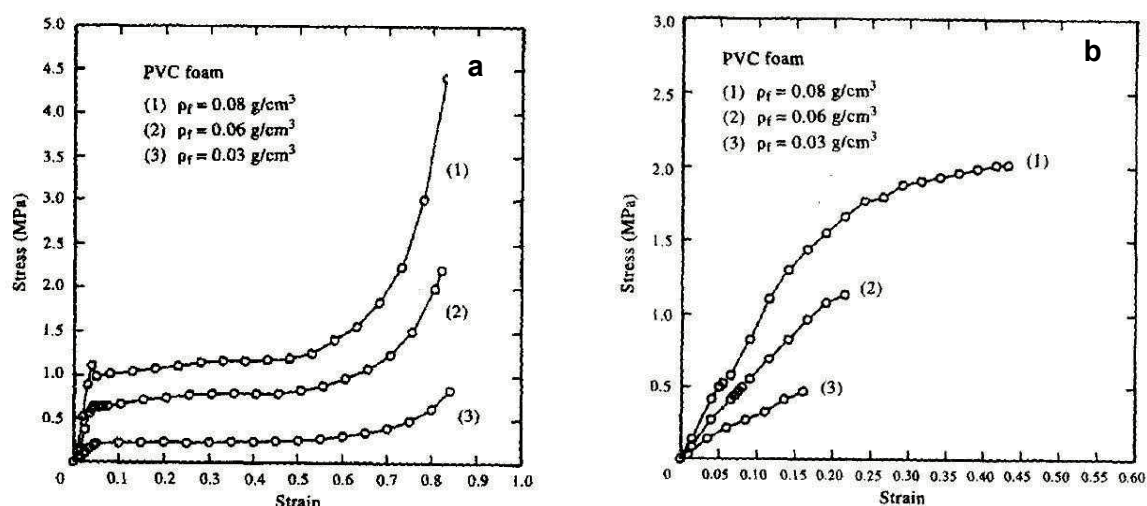


Figure 1.25 : Courbes contrainte/déformation des mousses de PVC de différentes densités a) compression b) traction [159]

Une augmentation de la quantité d'agent d'expansion incorporé entraîne une diminution de la densité de la mousse (fig. 1.26). L'efficacité (rendement) de cet agent dépend de sa nature, des paramètres de mise en forme (épaisseur de la mousse, température, etc.), de la taille des cellules, du taux de cellules ouvertes, du degré de réticulation. Par exemple, pour un produit de faible épaisseur et de faible densité, du fait des pertes de gaz par diffusion dans le milieu environnant, cette efficacité sera faible. En outre, l'expansion d'une mousse à l'air et à une température élevée cause la dégradation et l'effondrement des cellules en surface. Le moussage dans une atmosphère déficiente en oxygène ou l'ajout d'un antioxydant accroît l'efficacité de l'agent d'expansion et améliore ainsi la qualité de la mousse [160].

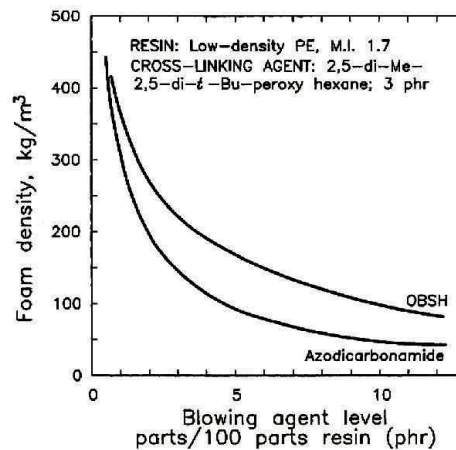


Figure 1.26 : Evolution de la masse volumique d'une mousse de polyéthylène réticulé en fonction de la quantité d'agent d'expansion chimique (azodicarbonamide et 4,4-oxybis (benzènesulfonylhydrazide) OBSH) [160]

Il est évident que la densité d'une mousse affecte profondément ses propriétés, mais d'autres paramètres peuvent également influencer sur le comportement d'une mousse plastique comme la composition du polymère, la température, la pression et le procédé de mise en œuvre.

Les méthodes les plus souvent employées pour la détermination des propriétés morphologiques des plastiques alvéolaires sont : la microscopie électronique à balayage qui permet une analyse 2D (morphologie des cellules), la pycnométrie à gaz qui permet la détermination du taux de cellules ouvertes et plus récemment la microtomographie aux rayons X qui permet une analyse 3D [12,161].

La méthode d'essai mécanique la plus utilisée pour les mousses est celle de la compression uniaxiale. Cette méthode consiste à comprimer un échantillon de mousse et à enregistrer l'évolution de la charge en fonction du déplacement imposé (l'épaisseur de la mousse diminue). D'autres méthodes de caractérisation mécanique sont également employées. Des essais de flexion trois points ou quatre points peuvent être également réalisés. L'avantage de ce dernier est celui de permettre d'obtenir le module et les contraintes de flexion, qui sont d'intérêt principal pour la production des panneaux en sandwich, par exemple. Il est également possible d'obtenir les propriétés mécaniques en traction des mousses. Néanmoins, il est difficile d'obtenir ces dernières pour les mousses polymères du fait des effets de concentration de contraintes dans les mors des échantillons. Des essais de choc sont également d'intérêt pour quantifier la capacité de la mousse à résister à des vitesses de

sollicitation élevées par un objet ou à absorber des chocs compressifs dynamiques tout en conservant ses propriétés [162].

En général, la classification des mousses polymères est basée sur le mécanisme par lequel le gaz est libéré, plus précisément selon le type de gaz utilisé pour leur fabrication [160]. Ces gaz, appelés agents gonflants, moussants ou expansion (ou encore porogènes) sont de deux types : agents d'expansion chimiques (CFA : Chemical Foaming Agent) et agents d'expansion physiques (PFA : Physical Foaming Agent). En conséquence, le type d'agent de moussage utilisé dicte la façon de procéder pour la réalisation de la mousse.

1.6.3 Agents d'expansion et nucléants

1.6.3.1 Agents d'expansion

En pratique, pour fabriquer une mousse plastique, un agent d'expansion chimique ou physique est dissous ou mélangé au polymère. En cours de mise en forme, il subit une transformation qui libère un gaz qui conduit à la formation d'alvéoles à l'intérieur du polymère. Le choix de l'agent d'expansion peut influencer sur les propriétés finales de la mousse, notamment ses propriétés thermiques [148]. On distingue, les agents d'expansion chimiques (CFA) et physiques (PFA).

1.6.3.1.1 Agents d'expansion physiques

Les agents d'expansion physiques sont aptes à produire un gaz par un mécanisme physique tel que l'évaporation ou la désorption à haute température ou à basse pression [160]. Ces produits sont généralement introduits sous forme liquide. Leur température de vaporisation doit être compatible avec le procédé de mise en forme et la stabilité thermique du polymère [148]. Les plus couramment utilisés sont les liquides organiques à faible point d'ébullition, tels que les hydrocarbures (butane, pentane, propane) et les hydrocarbures halogénés. En passant de l'état liquide à l'état gazeux à haute température, ils entraînent la formation d'alvéoles à l'intérieur du polymère [145,160]. Les gaz comprimés du type N₂, CO₂ peuvent également être utilisés. Ils nécessitent des pressions plus élevées mais fournissent un volume de gaz plus important. Lorsque des agents physiques sont utilisés pour former les alvéoles, la phase gazeuse du plastique alvéolaire est chimiquement identique à celle de l'agent d'expansion [145,148]. Il modifie néanmoins la viscosité du polymère à l'état fondu, en fonction des conditions de température, pression, concentration locales. La vaporisation de l'agent a un effet thermique (endothermique) important sur l'évolution du polymère fondu

d'autant que l'on utilise souvent, surtout pour les mousses ultralégères, des rapports massiques agent/polymère qui peuvent être élevés, jusqu'à 20 % [148].

1.6.3.1.2 Agents d'expansion chimiques

Les agents d'expansion chimiques sont les plus nombreux et les plus couramment utilisés [148,160,163]. Généralement, on les emploie à hauteur de 0,5 à 2,5 %, en poids, pour obtenir des allègements de 50 % à 60 % dans le cas du procédé d'extrusion [145,148]. Ils se présentent sous la forme d'additifs solides dispersés dans la matrice du polymère. Sous l'effet de la température (qui doit être évidemment inférieure à la température de décomposition du polymère et supérieure à sa température de mise en œuvre), ils libèrent le ou les gaz qui serviront à l'expansion de la matière plastique. Ils sont stables à la température normale d'entreposage (température n'excédant pas 50 °C) [145,148,164] et dans des conditions de transformation bien précises, mais subissent une décomposition accompagnée d'une évolution gazeuse réglable, à des températures raisonnablement bien définies (ou conditions de réaction). Lorsqu'on utilise de tels agents pour former les alvéoles, la phase gazeuse du plastique alvéolaire qui en résulte est différente de celle de l'agent d'expansion (ordinairement une substance solide). Les plus employés sont les composés organiques de l'azote (par exemple, l'azodicarbonamide) ; ils produisent surtout de l'azote et de faibles proportions d'autres gaz [145,164]. Les sels d'ammonium des acides organiques ou minéraux ou les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, le mélange de nitrite de sodium et de chlorure d'ammonium ou des mélanges de carbonate et d'acide sont également utilisés [148]. Bien que le gaz généré pendant la formation des alvéoles soit initialement présent dans les plastiques à alvéoles fermées, en service, il peut diffuser lentement et être remplacé progressivement par de l'air, de la vapeur d'eau ou du CO₂ provenant de l'atmosphère (cette vapeur d'eau peut provenir également de la décomposition du CFA) [145].

Le rendement gazeux lors de la décomposition des CFA a plusieurs effets sur le procédé de fabrication et du produit. Puisque, le dioxyde de carbone (CO₂) est plus soluble dans les matières plastiques et a une pression de vapeur inférieure à celle de l'azote, il est généralement plus facile à mettre en œuvre. Les CFA produisant du CO₂ donnent généralement des cellules plus fines, de plus faibles densités, un meilleur aspect extérieur, et des durées de cycle plus courtes que les CFA produisant de l'azote. Cependant, par exemple, pour des plastiques avec des viscosités élevées ou pour des pièces obtenues par moulage par injection qui sont difficiles à remplir, les CFA produisant de l'azote peuvent être

plus avantageux. La pression plus élevée produite par l'azote permet d'avoir une expansion plus efficace et plus complète pour le remplissage du moule [163].

Les agents d'expansion chimiques sont divisés en deux groupes en fonction de leur enthalpie de réaction [160,163].

➤ Les agents d'expansion chimiques exothermiques :

Lorsque l'énergie d'activation pour sa décomposition est atteinte, la réaction n'a plus besoin d'énergie. L'excès d'énergie doit être compensé par un refroidissement intense du procédé. Leur rendement de gaz est élevé. Ils sont utilisés pour obtenir une réduction maximale de densité [163,165]. Les plus importants sont listés dans le tableau 1.12.

Description	Abréviation	Température de décomposition (°C)	Rendement de gaz (ml/g)
Azodicarbonamide	ADC	205 – 215	280 – 320
Azodicarbonamide modifié	ADC modifié	155 – 220	150 – 300
4,4-oxybis (benzènesulfonyle hydrazide)	OBSH	140 – 165	120 – 150
5-phényltetrazole	5 – PT	240 – 250	190 – 210
P-toluène sulfonyle semicarbazide	TSS	215 – 235	120 – 140
P-toluène sulfonyle hydrazide	TSH	110 – 140	120 – 140

Tableau 1.12 : Principaux agents gonflants chimiques exothermiques [165]

Le plus utilisé parmi ces CFA exothermiques est l'azodicarbonamide (ADC). Il se décompose en azote N₂ (65 % en masse), monoxyde de carbone CO (24 % en masse), dioxyde de carbone CO₂ (5 % en masse) et ammoniac NH₃ (5 % en masse) ainsi que des particules solides. Son équation chimique est la suivante (fig. 1.27) [163] :

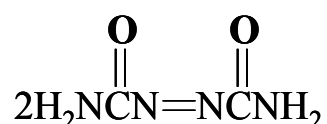


Figure 1.27 : Structure chimique de l'azodicarbonamide

➤ Les agents d'expansion chimiques endothermiques

La décomposition de cette classe de produits nécessite un apport continu d'énergie, sur toute la durée de la réaction. Mais celle-ci est plus facile à maîtriser et conduit à une structure alvéolaire plus fine que les agents chimiques précédents [163,165]. Pour certains grades, la libération du gaz débute dès 120 °C. Les plus utilisés sont les dérivés de bicarbonate de sodium et d'acide citrique. Ces matériaux sont généralement mélangés suivant des proportions stœchiométriques. Le rapport des composants du mélange peut être modifié pour ajuster la température de décomposition du CFA. En général, leur décomposition en deux étapes (l'une à 160 °C, l'autre à 210 °C environ) peut être décrite comme suit (fig. 1.28) [163] :

Acide citrique + Bicarbonate de sodium → Citrate de sodium dihydraté + Dioxyde de carbone + Eau

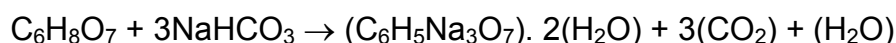


Figure 1.28 : Réaction de décomposition du mélange de bicarbonate de sodium et d'acide citrique

Les agents exothermiques, qui fournissent proportionnellement plus de gaz et à plus haute pression, seront préférés aux agents endothermiques pour des applications à plus haut débit ou à plus basse densité, tandis que, les agents endothermiques seront préférés pour celles où la performance mécanique et l'aspect de surface sont importants puisqu'on souhaite alors une structure cellulaire plus fine, homogène et esthétique, avec moins de défauts dans la masse [148]. On note cependant qu'il existe aussi des compositions associant à la fois un agent exothermique et un agent endothermique [148,160].

Environ 88 % du volume global des agents d'expansion chimiques sont des ADC, avec 5 % d'agents d'expansion endothermiques et 7 % du volume de divers autres types, y compris du OBSH. En raison des considérations techniques et de normalisation, on s'attend à ce que les agents d'expansion chimiques endothermiques se développent légèrement plus rapidement que leurs homologues exothermiques. La nécessité d'obtenir une structure cellulaire plus fine conduit à l'utilisation des agents endothermiques dans beaucoup d'applications. En outre, l'utilisation de l'ADC est interdite dans les emballages alimentaires selon une directive européenne datée de 2004 (2004/1/EC), en raison de sa décomposition en sous-produits toxiques (semicarbazide) [166,167].

Les agents d'expansion chimiques ont de nombreux avantages. Ils permettent non seulement la formation de la mousse mais également de réduire le poids du matériau,

d'augmenter la performance de la mousse et d'optimiser le coût de fabrication, malgré le prix parfois élevé des ingrédients. À l'état liquide, leurs produits de décomposition agissent en tant que plastifiants, ce qui permet de réduire par exemple, la durée du cycle de fabrication dans le cas du moulage par injection [165,166].

Il est indispensable de noter également, que pour produire une mousse de faible densité en utilisant un agent d'expansion chimique, il est nécessaire, dans certains cas de réticuler ou de brancher le polymère (tout dépend où l'optimum se situe) de façon à augmenter la viscosité élongationnelle du polymère, empêchant ainsi le phénomène de coalescence cellulaire lors de l'expansion des cellules. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des procédés utilisant un CFA exothermique. Par exemple, un polyéthylène peut être réticulé par irradiation ou encore en utilisant un peroxyde [160].

La température de décomposition de l'agent d'expansion dont on rappelle qu'elle doit être inférieure à la température de décomposition du polymère et supérieure à sa température de mise en œuvre, est indubitablement le paramètre majeur de choix. De plus, elle gouverne la plupart des paramètres de transformation (outillage, équipement etc.) [148,163].

1.6.3.2 Agents nucléants

En plus des agents d'expansion chimiques ou physiques utilisés pour la mise en œuvre d'un polymère alvéolaire, d'autres additifs sont habituellement utilisés. Quand le dégagement gazeux se fait en peu de sites, le développement des cellules est trop important et la structure du polymère expansé est hétérogène. L'addition de particules minérales finement dispersées (que l'on nomme agents de nucléation) dans la matrice permet de contrôler le nombre de sites de formation des cellules et donc d'homogénéiser la structure cellulaire. Cependant, l'utilisation de nucléants "passifs" comme par exemple le talc, la silice, les silico-aluminates de sodium ou différents oxydes métalliques ne donnent pas, dans certaines conditions, une structure cellulaire suffisamment homogène. Il subsiste parfois des cellules exagérément grosses au cœur de la mousse, là où le polymère fondu est le plus chaud, ce qui favorise le phénomène de coalescence. En revanche, il a été trouvé que l'utilisation des agents nucléants "actifs" comme le bicarbonate de sodium et/ou l'acide citrique qui libère du gaz en se décomposant sous l'action de la température lors de la mise en œuvre, permet de minimiser le phénomène de coalescence et d'obtenir une structure cellulaire relativement fine et régulière. De préférence, on utilise conjointement les deux pour optimiser la structure cellulaire et le coût de la formulation. Plus le nombre de sites de nucléation est élevé, plus le diamètre des cellules est faible [156,160,168,169].

Les résidus solides des agents d'expansion, le polymère non fondu, les fibres et additifs de tout genre, même les zones cristallines de la matrice polymère peuvent agir comme agents de nucléation [160,170].

Il existe deux types de nucléation. La formation d'une bulle au sein d'un liquide parfaitement homogène est dite nucléation homogène. La présence d'une seconde phase, ou simplement un creux (dû à la présence des solides finement dispersés par exemple) dans la tension de surface du polymère, mène nécessairement à la nucléation hétérogène [160].

Dans le cas d'une nucléation homogène, le taux de nucléation est défini comme le nombre de pores créés par unité de temps et de volume. D'après la théorie classique de la nucléation, il peut être exprimé de la façon suivante (éq. 1.4) :

$$N_{\text{hom}} = f_{\text{hom}} C_{\text{hom}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{K_B T}\right) \quad (1.4)$$

Avec :

f_{hom} : le facteur de fréquence

C_{hom} : la concentration de gaz

k_B : la constante de Boltzmann

T : la température

ΔG_{hom}^* : l'énergie libre pour la formation d'un nucleus critique de gaz, exprimée par la relation suivante (éq. 1.5) :

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16 \pi \gamma^3}{3 \Delta P^2} \quad (1.5)$$

γ est la tension de surface entre le polymère et le gaz. ΔP représente la pression de sursaturation, c'est-à-dire la différence de pression par rapport à la pression qui provoque la saturation du polymère. Une diminution de la tension de surface ou une augmentation de la pression de sursaturation mène à une augmentation du taux de nucléation et le nombre de cellules formées [163,171,172].

1.6.4 Principe fondamental du moussage

Indépendamment du type d'agent de moussage et de nucléation utilisés, un processus d'expansion implique trois étapes fondamentales : la nucléation, la croissance et la stabilisation cellulaire [160].

➤ Nucléation :

La création de cellules dans un polymère est habituellement appelée nucléation [160]. Comme évoqué précédemment, la maîtrise de la nucléation de cellules est cruciale pour obtenir une structure cellulaire fine et uniforme. Les trois facteurs principaux qui influencent la nucléation sont la chute de pression dans la matrice (le taux de chute de pression est déterminé par la géométrie de la filière dans le cas de l'extrusion et dans certains cas, on peut avoir également des chutes de pression dans le fourreau), la concentration en agent d'expansion et la concentration en agent nucléant [173]. D'autres paramètres comme les caractéristiques surfaciques des charges, la présence et la concentration de certains surfactants, le taux de gaz généré sont également des paramètres importants. Dans de nombreux cas, les bulles de gaz et d'autres contaminants sont déjà présents dans le polymère. Ils servent d'emplacements dans lesquels le gaz peut se répandre. Le nombre et la taille de ses bulles de gaz peuvent être un autre facteur important dans le développement des cellules [160]. Mais, l'addition d'agents nucléants finement dispersés dans le polymère est le plus souvent requise pour obtenir un grand nombre de sites de nucléation de cellules [148].

La formation de cellules requiert une augmentation de l'énergie libre du système ΔG . Ainsi selon l'équation 1.6, un abaissement local de la tension de surface (γ) facilitera leur formation [160].

$$\Delta G = \gamma \cdot A \quad (1.6)$$

Avec A représente l'aire totale de l'interface.

➤ Croissance des cellules :

Une cellule, une fois formée, peut se développer par diffusion de gaz. C'est initialement une sphère qui se développe à cause de l'interaction de la différence de pression (ΔP)

interne et externe de la cellule et de la tension de surface interfaciale (γ). A l'équilibre, son rayon (r) est relié à ces facteurs selon l'équation 1.7 [160].

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.7)$$

A une tension de surface fixe, la différence de pression est plus grande pour une petite cellule. En conséquence, les plus petites croissent plus rapidement pour atteindre ces pressions, en cassant les parois séparant les cellules, ou par diffusion de l'agent d'expansion des petites cellules aux plus grandes cellules (éq. 1.8).

$$\Delta P_{1,2} = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.8)$$

$\Delta P_{1,2}$ est la différence de pression entre les cellules de rayons r_1 et r_2 . Par conséquent, le taux de croissance d'une cellule dépend de la nature viscoélastique de la phase polymère (plus celle-ci est sensible au taux de cisaillement, et plus la vitesse d'expansion est élevée), de la pression de l'agent d'expansion, de la pression externe de la mousse, de la taille des cellules et du taux de perméation de l'agent d'expansion au travers de la phase polymère [160]. Le profil de température joue également un rôle essentiel dans la croissance cellulaire. Quand la température est trop basse, l'expansion du polymère est limitée car il se solidifie empêchant ainsi la croissance des cellules. A l'inverse, avec une température élevée, les cellules croissent (augmentation de la vitesse d'expansion) pour ensuite s'effondrer ou coalescer en raison du manque de stabilité de la structure [173]. Si la coalescence des cellules est trop importante, on obtient un vide macroscopique, avec séparation de matière polymère/gaz [148]. Ces tendances sont résumées sur la figure 1.29 [158].

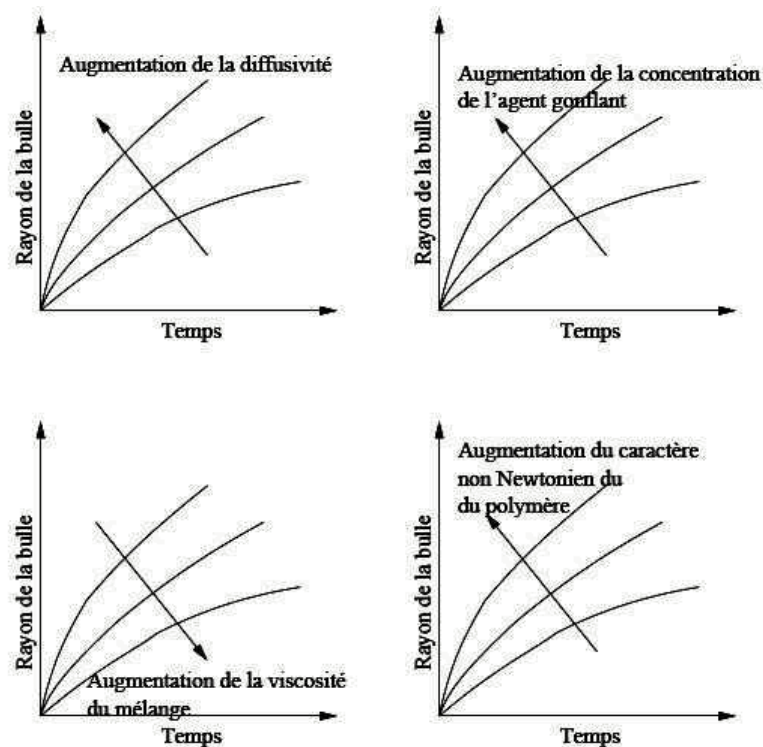


Figure 1.29 : Vue schématique des effets des paramètres les plus influents sur l'expansion d'une cellule dans un polymère fondu [158]

➤ La stabilisation des cellules :

Elle se fait lorsque la viscosité du polymère retrouve (au refroidissement, ou encore par réticulation) une valeur suffisamment élevée pour empêcher la diffusion du gaz. Un polymère branché qui a un comportement de durcissement sous contrainte à l'état fondu (*strain-hardening*) est de préférence employé pour la stabilisation des cellules. Si la résistance à l'élongation du polymère, directement dépendante de la viscosité élongationnelle, n'est pas suffisante, le polymère fondu sera incapable de retenir le gaz expansé dans des cellules et celles-ci finiront par coalescer via une rupture des parois cellulaires [148,160].

1.6.5 Mise en œuvre

Lors de la mise en œuvre d'un procédé de fabrication de polymères alvéolaires, on souhaite obtenir une mousse possédant certaines propriétés physiques, thermiques ou acoustiques. On désire généralement une mousse ayant une masse volumique donnée, possédant une distribution de taille et de forme de cellules homogènes ou non. Pour cela, il est possible, d'une part de jouer sur les propriétés des agents intervenants dans le procédé, et d'autre part d'optimiser ce procédé en choisissant des conditions de fabrication appropriées.

En pratique, les produits plastiques alvéolaires peuvent être obtenus par trois grandes familles de procédés :

- La première famille concerne les procédés du polystyrène expansé (PSE) étendus aux polyoléfinés expansés. Le principe est basé sur la fabrication de particules expansibles (0,2 à 3 mm de diamètre) préparées, soit en chauffant le polymère en présence d'un agent d'expansion (pentane, hexane en général), ou encore soit par polymérisation du styrène en présence d'un agent d'expansion. La densité des produits obtenus après moulage est typiquement comprise entre 10 à 30 kg/m³. Leur structure est celle d'une mousse rigide, à cellules fermées. Ils trouvent principalement leur application dans l'emballage, le bâtiment, etc. [148,160].
- En parallèle du procédé du PSE proprement dit, il existe également le moussage physique (ex : le procédé Mucell[®]) et le moussage chimique. Le moussage physique est obtenu par l'injection d'un gaz (CO₂ ou N₂ supercritique) dans la matrice du polymère pour obtenir une structure micro-cellulaire avec des tailles de cellules voisines de 10 µm pour des densités de cellules de 10⁹ cellules/cm³ environ. Le moussage chimique peut être obtenu avec un additif solide (agent d'expansion chimique) dispersé dans la matrice du polymère qui, sous l'effet de la température, libère le (ou les) gaz qui servira (-ont) à l'expansion de la matière plastique. Ce dernier permet d'obtenir une réduction de densité de 50 % environ [148,160,162,163].

Mais actuellement, un grand nombre de technologies de moussage ont été développées depuis des technologies conventionnelles utilisant des combinaisons d'agent d'expansion physique (CO₂) et d'alcool [174], jusqu'à des technologies très spécifiques et onéreuses utilisant des injections de gaz dans un autoclave sous pression [30,172] ou de microparticules de glace [175]. Néanmoins, le procédé le plus couramment utilisé pour la fabrication de pièces thermoplastiques alvéolaires par les procédés et équipements traditionnels de la plasturgie (injection / extrusion) repose sur le moussage chimique.

1.6.6 Extrusion

Fondamentalement, on distingue deux procédés d'extrusions moussage différant par la manière dont le gaz est introduit dans le polymère.

➤ Moussage physique :

Ce procédé est communément appelé « direct gassing ». Dans ce procédé, le gaz est injecté directement dans l'extrudeuse et dissout dans le polymère fondu [163]. On citera l'exemple du procédé MuCell[®], qui utilise un fluide supercritique tel que le dioxyde de carbone ou l'azote, pour produire par extrusion, des matériaux alvéolaires microcellulaires de pratiquement tous les thermoplastiques (styréniques, oléfines, PVC, élastomères thermoplastiques etc.) [176].

Le gaz se dissout dans le thermoplastique sous l'action de la chaleur et de la pression. Des additifs sont éventuellement introduits, permettant soit d'agir sur la taille des cellules et la quantité de cellules ouvertes ou fermées, soit de conférer des propriétés particulières (ignifugation, capacité d'absorption des liquides, etc.) [177].

Plusieurs variantes d'extrudeuses sont développées pour ce procédé « direct gassing » : extrudeuses mono-vis très longues (longueur minimale égale à 30 fois le diamètre $L/D=30$), extrudeuses en tandem, extrudeuses bi-vis jusqu'à d'autres systèmes plus spécialisés. Tous ces systèmes doivent être capables non seulement de fondre et de mélanger le polymère et les additifs, mais également, de disperser l'agent d'expansion physique, refroidir le polymère contenant l'agent d'expansion et de maintenir une pression suffisante jusqu'à l'extrusion du mélange. Ce sont les étapes nécessaires pour la production d'une mousse de faible densité [163,177]. Outre les doseurs volumétriques ou massiques pour l'introduction des additifs, l'installation comprend une unité de préparation du fluide supercritique à partir de gaz industriel et un système d'injection dans le fourreau de l'extrudeuse (fig.1.30). Ce dernier a pour rôle d'augmenter la pression du gaz et de l'injecter de manière stable et continue dans l'extrudeuse. La forme est contrôlée par la conception de la filière [177].

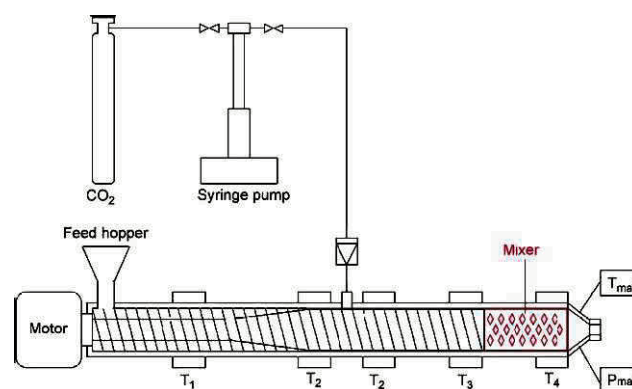


Figure 1.30 : Procédé d'extrusion des mousses physiques [178]

➤ Moussage chimique :

Dans ce procédé, le gaz est généré, dans le polymère fondu, par la décomposition des agents d'expansion chimiques dispersés dans le matériau. Lors de la fusion des granulés, les CFA se décomposent en gaz (diffusant dans le polymère) et particules solides. Ces dernières servent de sites de nucléation lors du moussage. L'agent d'expansion utilisé doit être assez stable aux températures et aux pressions de transformation pour ne pas perturber le processus et libérer de grandes quantités de gaz au moment du moulage ou en sortie d'extrudeuse sous faible pression et température élevée [176,177]. La température de décomposition du CFA devrait être voisine de la plage de température de fusion du polymère utilisé, afin de s'assurer que le CFA ne se décompose pas prématurément et que la décomposition soit complète [163].

Les extrudeuses standards peuvent être utilisées pour ce procédé (longueur=24D). En revanche, la vis doit avoir une faculté de mélange suffisante afin que les agents de nucléation et les charges soient bien répartis dans la masse. La précision et la stabilité du contrôle de température sont nécessaires pour maintenir un taux d'expansion constant. Une variation élevée de température modifierait le taux de décomposition de l'agent d'expansion et engendrerait des variations de densité [177].

Si la température dans la section d'alimentation de l'extrudeuse, la première ou la seconde zone, est trop élevée, le CFA peut se décomposer avant même que le polymère ait complètement fondu. En conséquence, le gaz peut s'échapper par la trémie d'alimentation et ne pas se dissoudre dans le polymère. La température dans la zone de fusion/mélangeage du procédé doit être assez élevée pour s'assurer de la décomposition du CFA. Après décomposition complète du CFA et dissolution du gaz dans le polymère fondu, la température peut être ajustée à condition que la pression du mélange soit maintenue afin de garder le gaz en solution. Généralement, la température est réduite, pour augmenter la viscosité du mélange. Une viscosité plus élevée améliore généralement la qualité de la mousse et permet d'obtenir une réduction de densité plus élevée [163]. Le schéma du procédé est représenté par la figure 1.31.

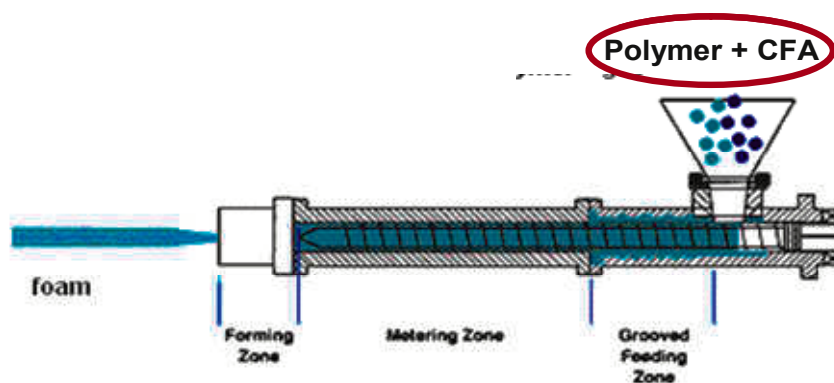


Figure 1.31 : Procédé d'extrusion des mousses chimiques [179]

Dans le meilleur des cas, l'expansion commence lorsque le mélange polymère/gaz arrive en sortie de filière. Quand le taux d'expansion souhaité est atteint, l'extrudat expansé est refroidi, prenant ainsi sa forme finale.

Dans le but d'obtenir une bonne structure de mousse, il est intéressant d'étudier à quel endroit de la filière l'expansion commence (dans la filière ou en sortie de filière). En effet, une expansion prématurée peut conduire à de grandes tailles de cellules et à une structure non uniforme. La pression dans la filière prise à l'endroit du début d'expansion est appelée pression critique. C'est la pression permettant le début de l'expansion des cellules. Elle dépend de plusieurs facteurs, dont la température du mélange, la concentration d'agent d'expansion, la solubilité du gaz dans le mélange, la taille des cellules initiales [158].

En effet, une augmentation de la température conduit à une augmentation de la densité de la mousse. Ceci s'explique par le fait que la viscosité du polymère diminue avec l'augmentation de la température et que le polymère ne peut plus résister à la déformation bi-axiale développée lors de la croissance des cellules. On note encore d'autres variables du procédé qui peuvent influencer la densité de la mousse, telles que le temps de séjour, la vitesse de rotation de la vis, la géométrie de la filière ainsi que la quantité d'agent d'expansion utilisé [180].

En conclusion, on retiendra que la formation d'un polymère alvéolaire est un mécanisme complexe, influencé non seulement par le choix des agents mis en jeu mais également par le choix des paramètres du procédé.

Le moussage résulte de l'expansion de l'agent d'expansion au sein de la matrice thermoplastique fondue. Il entraîne une importante déformation biaxiale de cette dernière qui, rapidement, formera de fines parois délimitant les cellules contenant le gaz. Si la

résistance à l'élongation du polymère, directement dépendante de la viscosité élongationnelle, n'est pas suffisante, le polymère fondu sera incapable de retenir le gaz expansé dans des cellules fermées et celles-ci finiront par coalescer via une rupture des parois cellulaires ou s'effondrer [181]. En conséquence, fondamentalement, une bonne résistance à l'état fondu (viscosité en cisaillement, viscosité élongationnelle) est nécessaire pour produire une mousse plastique stable, que ce soit avec un agent d'expansion physique ou chimique. Les polymères semi-cristallins comme le PP, le PET et le PLA ont de faibles résistances à l'élongation (mesure en viscosité élongationnelle), parce qu'ils ont une structure linéaire avec peu de branchements [182]. On connaît par ailleurs de manière qualitative les paramètres structuraux qui permettent d'augmenter cette rigidité, tels que la masse molaire, le degré de branchement ou de réticulation. En conséquence, en plus de l'additif moussant, des agents chimiques précurseurs d'une réticulation (peroxydes) ou d'un greffage (agents de couplage) des chaînes polymères sont ajoutés dans le polymère fondu en vue de modifier chimiquement sa structure et d'ajuster ainsi sa viscosité élongationnelle au moussage. Ces procédés, quoique largement répandus, présentent de nombreux inconvénients, à savoir : les agents chimiques généralement utilisés tels que les anhydrides, ou les peroxydes sont toxiques et présentent peu de sécurité d'emploi. L'optimisation du procédé de modification chimique (réticulation) des polymères dépend de facteurs cinétiques tels que la vitesse des réactions et est donc très aléatoire. En modifiant la structure des chaînes macromoléculaires, les propriétés physiques du polymère peuvent être altérées. A titre d'exemple, à un degré élevé de réticulation, la matrice polymère devient infusible et insoluble, ce qui rend très difficile la mise en œuvre d'après-moussage du matériau et sa biodégradation éventuelle [181].

D'autres procédés, basés sur l'utilisation de rayonnements gamma (γ -rays) ou de faisceaux d'électrons [62,64,183,184], peuvent être mis à profit pour réticuler avant le moussage le polymère et ainsi ajuster sa viscosité élongationnelle. Toutefois, l'équipement nécessaire à la réalisation de tels procédés est extrêmement coûteux.

Comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe précédent (1.6.3.2), d'autres additifs sont généralement utilisés, tels que des additifs nucléants (talc, stéarate de calcium, silice) qui facilitent la nucléation des bulles de la mousse et permettent de contrôler leur distribution spatiale, ou encore des nanocharges de type argile silicatée multicouche pour améliorer les propriétés mécaniques, rhéologiques, thermiques et de barrière aux gaz des polymères et notamment des polyesters biodégradables.

Compte tenu du nombre élevé d'additifs mis en jeu et de leurs éventuelles interactions, les procédés de moussage ou d'expansion actuels sont généralement complexes et difficiles à optimiser.

1.7 Mousses de PLA

Les mousses de polyesters biodégradables et biocompatibles présentent des avantages d'ordre économique, environnemental et technologique indéniables. Elles pourraient permettre une diminution significative de poids capable d'induire des gains énergétiques importants dans des applications de commodité (revêtements, emballages, pots de transplantation en agriculture), ou dans des spécialités telles qu'implants médicaux biorésorbables, éléments d'ingénierie tissulaire et analogues.

1.7.1 Propriétés des mousses de PLA

Bien qu'il soit possible de produire des mousses de PLA avec un procédé continu (extrusion moussage) en utilisant les agents de moussage chimique (CFA) et une extrudeuse standard sans modifications importantes, relativement peu d'études ont été menées à ce jour sur les mousses chimiques de PLA extrudées. La quantité d'informations disponibles sur l'extrusion moussage du PLA avec un CFA reste donc limitée [185,186]. On dispose néanmoins de quelques propriétés (densité, structure cellulaire, etc.) de mousses physiques de PLA réalisées avec du CO₂ (agent d'expansion physique), par le procédé d'autoclave sous pression "*batch foaming process*" ou par le procédé d'extrusion moussage [30,172,187,188].

1.7.1.1 Mousses de PLA non modifiées

Liao et al. [189] ont étudié l'effet de la cristallinité sur la morphologie des mousses de PLA. Quatre PLLA de différents taux de cristallinité (χ_c) ont été considérés (PLLA1 = 13 %; PLLA2 = 14 %; PLLA3 = 15 % et PLLA4 = 20 %). Les mousses ont été réalisées avec du CO₂ dans son état supercritique, à différentes températures (50 °C – 100 °C). L'étude a démontré que le taux de cristallinité des échantillons a une influence sur la masse volumique apparente des mousses obtenues en fonction de la température de mise en œuvre (fig. 1.32). Quand la température de moussage est supérieure à 60 °C, la masse volumique de la mousse diminue avec le taux de cristallinité. Il est difficile de contrôler la morphologie cellulaire d'un polymère à haut degré de cristallinité car le gaz CO₂ ne diffuse pas dans les cristallites. Par conséquent, une augmentation du degré de cristallinité (PLLA4 = 20 %) produit une mousse avec une structure cellulaire hétérogène. Il est important de noter que la masse volumique apparente de la mousse obtenue à 50 °C pour le PLLA1 est de 1,14 g/cm³ ce qui est

relativement proche de celle du PLLA pur ($1,24 \text{ g/cm}^3$). En revanche, à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ les mousses de PLLA2, PLLA3 et PLLA4 ont des masses volumiques respectivement de $0,30$; $0,36$ et $0,66 \text{ g/cm}^3$. Les auteurs ont suggéré que, pour un taux de cristallinité élevé, la nucléation des cellules du PLLA2 et du PLLA3 se produit à de plus basses températures. Cependant, à plus haute température ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) quand la cristallinité dépasse 15% (PLLA4), la masse volumique ne semble pas être améliorée. En outre, la mousse fabriquée avec le PLLA4 nécessite des températures plus élevées pour produire un matériau de plus faible densité.

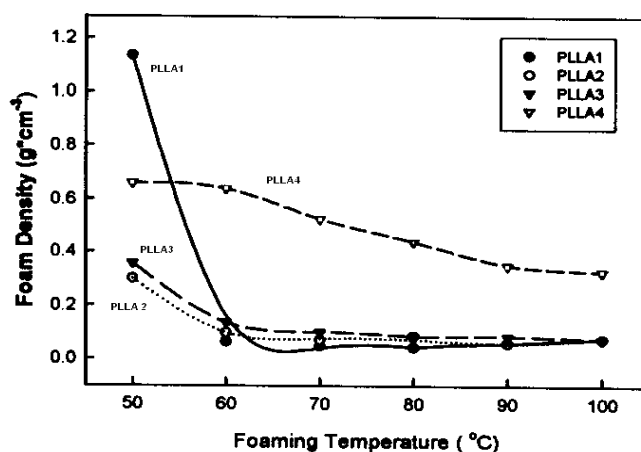


Figure 1.32 : Effet du degré de cristallinité sur la densité des mousses de PLLA en fonction de la température de moussage avec du CO_2 supercritique (χ_c : PLLA1= 13%; PLLA2= 14%, PLLA3=15%; PLLA4= 20%) [189]

L'effet de la cristallinité sur la morphologie des cellules et sur le taux d'expansion des mousses de PLA réalisées avec du CO_2 supercritique a été également étudié par Zhu et al. [190]. Les échantillons de PLA moussé sous différentes pressions (6,89 à 13,79 MPa) et de températures de saturation de CO_2 ont été caractérisés par DSC et MEB. Deux types de PLA de NatureWorks® ont été utilisés, un PLA linéaire (PLA 2002D®) et un PLA branché (Ingeo 8051D®). La cristallinité a été induite par la saturation des échantillons en CO_2 avant le moussage. Bien que les sphérolites créés avant le moussage puissent favoriser la nucléation des cellules, le polymère perd son élasticité initiale (due à la présence des cristaux), favorisant ainsi la suppression des cellules pendant l'étape de croissance cellulaire et donc limitant le taux d'expansion. Le PLA branché possède un taux de cristallinité à froid plus élevé que le PLA linéaire après saturation. La figure 1.33a montre que la taille moyenne des cellules dans le cas du PLA linéaire varie de 50 à $200 \mu\text{m}$. Cependant, pour le PLA branché, les cellules sont formées seulement à des températures élevées, particulièrement à haute pression. Par exemple, la figure 1.33b illustre que les cellules peuvent être seulement

formées pour une pression de saturation de 6,89 MPa quand la température de moussage est supérieure à 140 °C. Au-dessus de cette température, la plupart des cristaux devraient fondre. Les résultats de cette étude permettent de conclure que le rapport d'expansion du PLA branché (fig. 1.34) est limité comparé à celui du PLA linéaire en dépit de la densité de cellules élevée (10^9 cellules/cm³) car les cellules sont plus petites. Cependant, certaines études [26,67,188] ont prouvé que le PLA branché a une viscosité plus élevée à l'état fondu et est donc plus apte à former une mousse comparé au PLA linéaire. Les auteurs ont suggéré que le comportement contradictoire dans cette étude est probablement dû à la rigidité élevée du PLA branché provoquée par les cristaux avant le moussage.

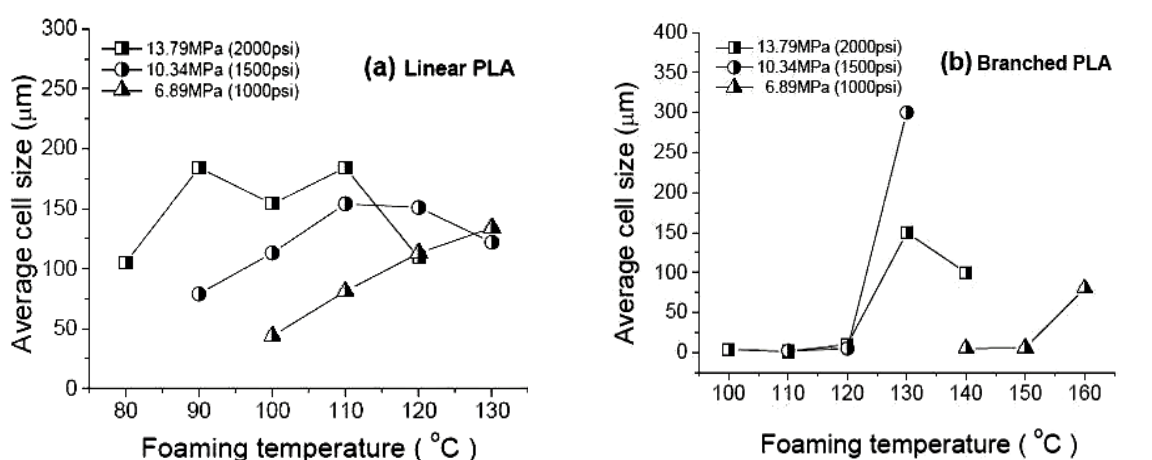


Figure 1.33 : Taille des cellules des mousses à différentes pressions de saturation de CO₂ : **a)** PLA linéaire ; **b)** PLA branché [190]

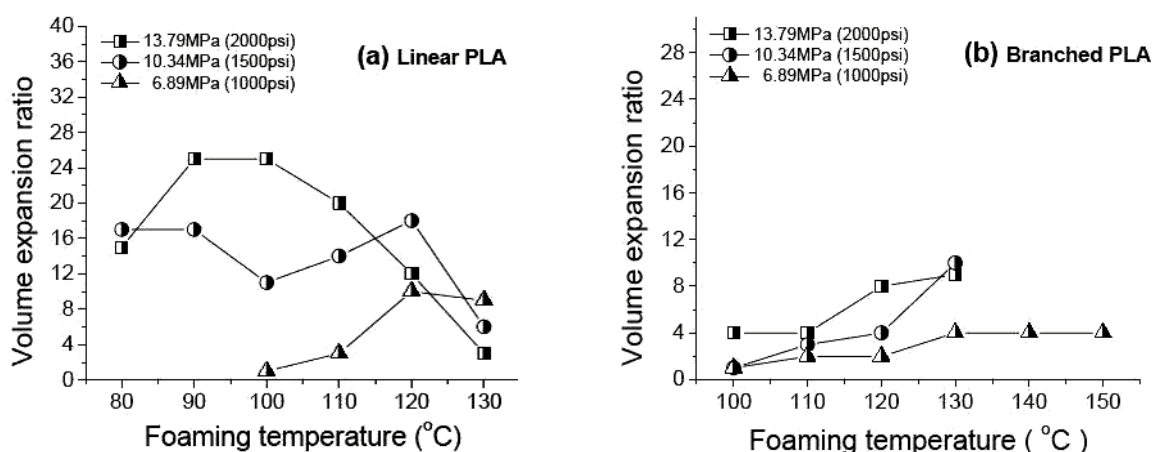


Figure 1.34 : Rapport de volume d'expansion des mousses à différentes pressions de saturation de CO₂ : **a)** PLA linéaire ; **b)** PLA branché [190]

Il est important de signaler qu'il est difficile de former une mousse avec un polymère cristallin. En général, les polymères amorphes (tel que le PS) sont plus faciles à mousser

que les polymères semi-cristallins [168]. La fenêtre d'application du procédé est, en effet, moins étendue pour ces derniers [177].

Tsvintzelis et al. [172] ont étudié l'effet de la pression, de la température ainsi que le taux de dépressurisation sur la structure finale d'une mousse de P_{D,L}LA. Des disques de P_{D,L}LA de 15 mm de diamètre et de 0,75 mm d'épaisseur ont été préparés par compression à chaud, à 80 °C. Les structures cellulaires ont été produites entre 70 et 200 bars, tandis que la température était comprise entre 35 et 55 °C. Dans tous les cas, la dépressurisation ne dépasse pas 20 secondes. Toutes les expériences ont été faites avec du CO₂ dans son état supercritique, comme agent d'expansion. Les résultats indiquent que la taille des cellules diminue et leur densité augmente avec l'augmentation de la pression ou la diminution de la température de saturation de CO₂ supercritique (fig. 1.35 – 1.36).

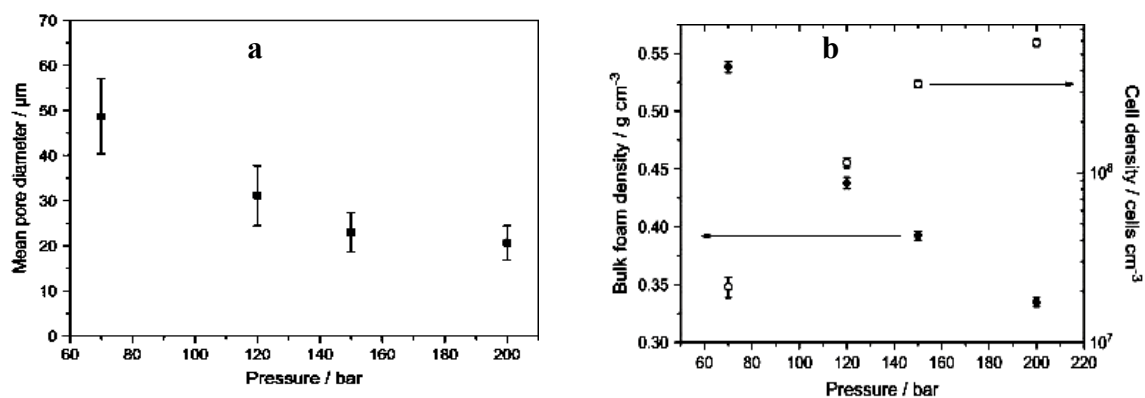


Figure 1.35 : Effet de la pression de saturation de CO₂ supercritique sur (a) le diamètre moyen des cellules, (b) la densité de la mousse et de cellules pour le P_{D,L}LA à 35 °C [172]

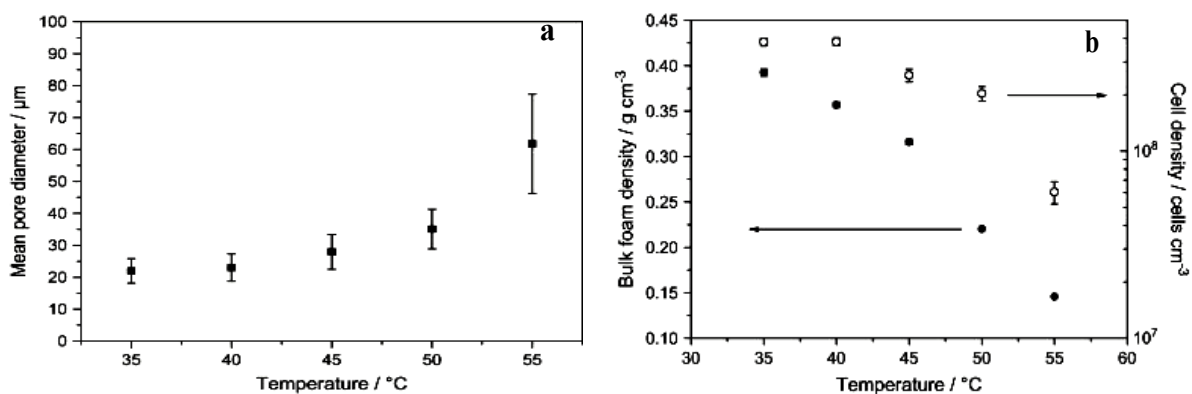


Figure 1.36 : Effet de la température de saturation de CO₂ supercritique sur (a) le diamètre moyen des cellules, (b) la densité de la mousse et de cellules pour le P_{D,L}LA à 150 bars [172]

Les auteurs expliquent qu'à température constante (35 °C) que plus la pression augmente (fig. 1.35), plus de fluide (CO₂) est dissout dans la matrice du polymère ce qui induit une plastification plus prononcée (augmentant l'intervalle de temps entre la pression de saturation et la pression de solidification) et une réduction de la viscosité (facilitant la croissance des cellules). La longue période de développement des cellules, avant la solidification des matériaux, couplée à une croissance cellulaire plus aisée favorise la formation de plus grandes cellules. Néanmoins, les résultats expérimentaux indiquent que ces effets sont probablement négligeables. Le facteur principal qui commande la taille des cellules est la génération de plus de sites de nucléation avec une augmentation de la pression. En conséquence, ceci mène à une densité accrue de cellules. Autrement dit, l'application d'une forte pression entraîne une dissolution plus importante de fluide dans la matrice du polymère, disponible ensuite pour la nucléation et la croissance des cellules, mais également une formation d'un nombre plus important de sites de nucléation, d'où la génération de beaucoup plus de cellules (fig. 1.35b) de plus petite taille (fig. 1.35a). De plus, la diminution de la densité de la mousse observée sur la figure 1.35b pourrait être attribuée à l'efficacité de la solubilité du CO₂ dans la matrice du polymère. Lorsque la température augmente (à pression constante), le diamètre moyen des cellules augmente (fig. 1.36a), tandis que la masse volumique de la mousse et de la population de cellules diminue (fig. 1.36b). Quand la mousse est produite à haute température, la diffusivité du CO₂ augmente rendant ainsi plus rapide la croissance des cellules. En d'autres termes, à température élevée, il y a moins de fluide dissout dans la matrice du polymère disponible pour la nucléation et la croissance des cellules, et donc peu de noyaux formés. Ces effets conduisent à une augmentation exponentielle de la taille des cellules (fig. 1.36a) [172].

L'effet de la température du procédé sur la viscosité, le taux de chute de pression et la population de densité de cellules des mousses de PLA ont été également analysés par Matuana et al. [187]. Cette étude tente de comprendre le mécanisme de la nucléation afin de générer des structures microcellulaires dans le PLA par le procédé d'extrusion moussage utilisant du CO₂ comme agent d'expansion physique. Les résultats (fig. 1.37 et tab. 1.13) montrent que la température du procédé (trois profils de température) affecte non seulement la viscosité du PLA à l'état fondu mais également le taux de nucléation de cellules (du fait de son effet sur la pression développée dans le système PLA/CO₂ durant l'extrusion du PLA microcellulaire). Quand la température du procédé est élevée, la viscosité du fondu diminue, la chute de pression dans le système est faible, limitant ainsi le nombre de sites de nucléation indépendamment du type de PLA utilisé (amorphe ou semi-cristallin). A l'inverse, une température de mise en œuvre basse entraîne une augmentation de la viscosité et de la chute de pression et donc du taux de nucléation de cellules pour les deux types de PLA. Il a

été démontré également que l'addition des nanocharges d'argile permet d'obtenir une structure bicellulaire avec deux étapes de nucléation (nucléation homogène et hétérogène) lors du processus de moussage. Les résultats ont prouvé que la température du procédé est un paramètre influent dans la production d'un PLA microcellulaire avec des densités de cellules de l'ordre de 10^9 cellules/cm³ et de taille moyenne de 10 μ m. Une diminution de la température du mélange fondu entraîne une augmentation de la viscosité limitant la coalescence de cellules et l'effondrement des cellules nucléées lors de leur croissance.

Ces derniers résultats montrent qu'indépendamment du type de procédé utilisé (autoclave ou extrusion), le processus de moussage est souvent régi par les mêmes paramètres de mise en œuvre.

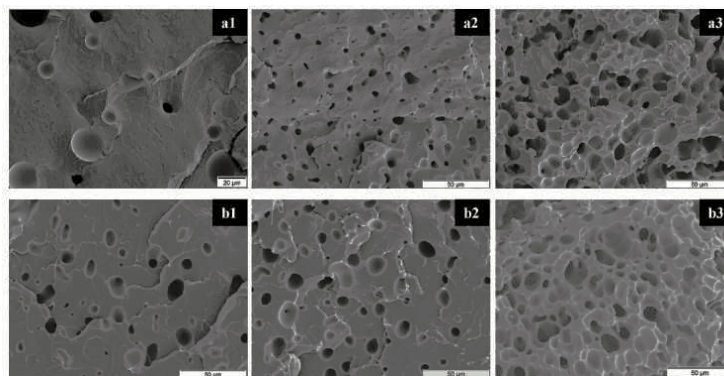


Figure 1.37 : Effet du profil de température du procédé et le grade de PLA sur la morphologie des cellules pour le : PLA amorphe **a1)** température élevée **a2)** température intermédiaire **a3)** température faible ; PLA semi-cristallin **b1)** température élevée **b2)** température intermédiaire **b3)** température faible [187]

PLA grade	temperature profile level	Δp (MPa)	flow rate (cm ³ /s)	residence time (10 ⁻⁴ s)	pressure drop rate (GPa/s)
amorphous (8302D)	high	12.4	0.772	3.814	32.8
	intermediate	14.1	0.798	3.692	38.3
	low	16.6	0.810	3.634	45.5
semicrystalline (2002D)	high	12.1	0.832	3.542	34.1
	intermediate	14.5	0.809	3.639	39.8
	low	17.9	0.836	3.524	50.9

Tableau 1.13 : Effet de la température du procédé sur la pression développée dans le système PLA/CO₂ (en MPa) et sur le taux de chute de pression (en GPa/s) pour deux grades de PLA de NatureWorks® – débit d'écoulement en cm³ et temps de séjour moyen en seconde [187]

Lee et al. [186] ont étudié l'effet de la quantité d'agent d'expansion sur le moussage du PLA et les mécanismes concurrentiels intervenant pendant la formation de la mousse. Dans le cas d'un moussage chimique, différentes quantités d'azodicarbonamide sont mélangés avec

le PLA à l'aide d'une extrudeuse mono-vis (rapport L/D de 25 et de filière 3,18 mm de diamètre) à 15 et 20 tr/min. Les mousses de PLA réalisées sont comparées avec des mousses de PEbd (polyéthylène basse densité) considérant que ce dernier possède de bonnes propriétés de durcissement sous contrainte (*strain hardening*) pour un niveau d'expansion élevée. La figure 1.38 montre que la masse volumique des deux échantillons passe par un minimum pour un taux d'agent d'expansion critique. Jusqu'à ce taux critique, une augmentation de la concentration en CFA entraîne une augmentation de la quantité de gaz produite et donc une diminution de la densité de la mousse résultante. Au-delà de ce taux critique, le mélange fondu/gaz a atteint sa limite de solubilité, le gaz dissous tend à se séparer du polymère et à s'échapper vers l'extérieur en creusant (tendance à former des sillons) la paroi cellulaire, limitant ainsi considérablement l'efficacité du moussage et entraînant une augmentation de la densité de la mousse. La pression en sortie de filière et le diamètre de l'extrudat suivent une évolution similaire à celle de la densité. Les auteurs suggèrent que la diminution de la pression soit caractéristique de l'effet de séparation du mélange fondu/gaz.

Dans le cas d'un moussage physique (au CO₂) réalisé en extrudeuse tandem, la masse volumique de la mousse passe par un minimum pour une température d'extrusion critique de 120 °C (fig. 1.39). Une diminution de la température tend à diminuer le coefficient de diffusion du gaz et augmente la résistance du polymère fondu ce qui limite ainsi l'expansion et donc l'efficacité du moussage (augmentation de la densité).

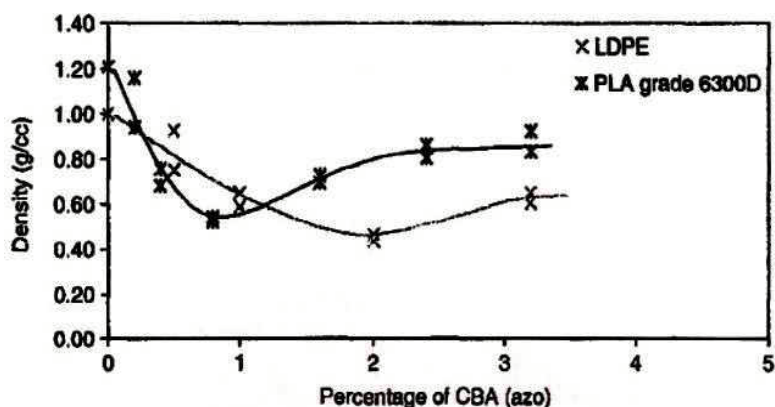


Figure 1.38 : Masse volumique en fonction du pourcentage d'agent d'expansion chimique (Azodicarbonamide) pour le PLA et le PEbd [186]

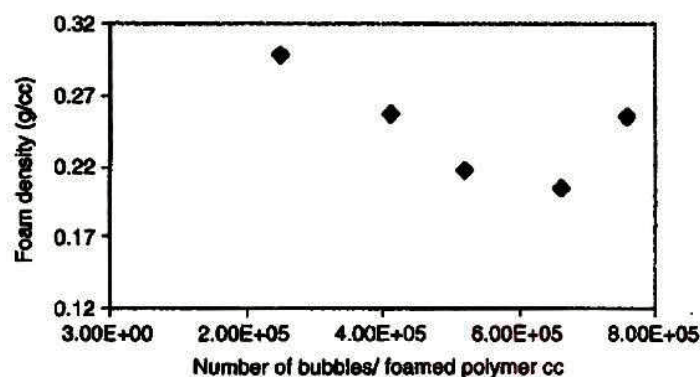


Figure 1.39 : Evolution de la masse volumique des mousses de PLA en fonction de la densité de cellule. La température de filière a été fixée à 140 °C, 130 °C, 125 °C, 120 °C et 110 °C, respectivement, pour une augmentation du nombre de cellules [186]

Matuana et al. [185] ont étudié la morphologie des mousses de PLA en extrusion en utilisant un agent d'expansion chimique endothermique (CFA). Dans un premier temps, le PLA et le CFA sont mélangés à l'aide d'un mixeur de cuisine (22 000 tr/min pendant 1 minute). Dans un second temps, le mélange est extrudé avec une extrudeuse mono-vis (rapport L/D=30). Différents taux de CFA (0,125 % à 2 % en masse) et vitesses de rotation (20 à 120 tr/min) ont été utilisés. Trois grades de PLA, différant par leur indice de fluidité (MFI variant de 3,4 à 12,1 g/10 min) ont été considérés. La fraction de vide passe par un maximum pour un MFI critique (fig. 1.40). La viscosité du polymère fondu doit être suffisamment élevée pour limiter la coalescence de ces cellules. En revanche, l'indice de fluidité (dans la gamme considérée) n'affecte pas la densité de cellules. Pour un des grades étudiés (PLA 8302D[®] de Natureworks[®]), la fraction de vide et la densité de cellules passent par un maximum pour un taux de CFA de 1,5 % en masse (fig. 1.41), correspondant à la limite de solubilité du gaz produit. En effet, le nombre de cellules nucléées et leur croissance, lesquels contrôlent la fraction de vide et le processus de moussage, dépendent fortement de la quantité de gaz dissout dans la matrice du polymère fondu. La fraction de vide passe également par un maximum pour une vitesse de rotation de 40 tr/min (fig. 1.42). A faible vitesse de rotation (20 tr/min), le temps de séjour dans le procédé est trop long, favorisant les pertes de gaz ou la coalescence des cellules, et donc réduisant la fraction de vide. A l'inverse avec une vitesse de rotation très élevée, le temps de séjour dans le procédé est trop court pour atteindre la décomposition complète du CFA, limitant ainsi la génération de gaz et la fraction de vide.

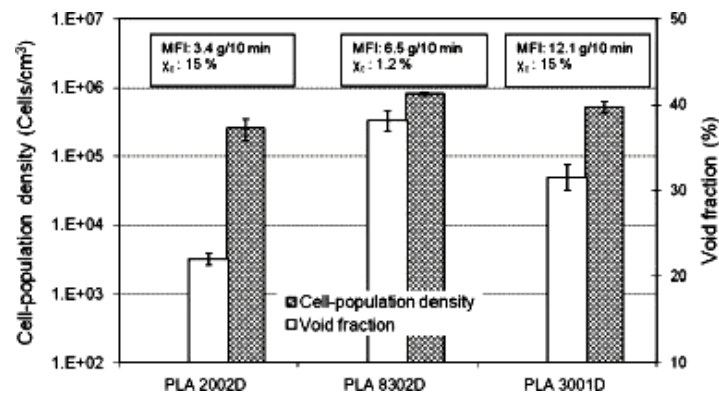


Figure 1.40 : Effet de l'indice de fluidité (MFI) sur la fraction de vide et la densité de cellules des mousses de PLA extrudée à 0,5 % en masse de CFA et 40 tr/min [185]

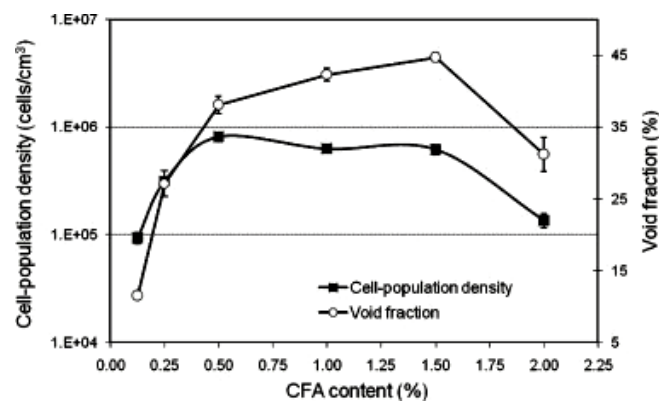


Figure 1.41 : Effet du taux massique de CFA sur la fraction de vide et la densité de cellules pour le PLA8302D[®] moussé à 40 tr/min [185]

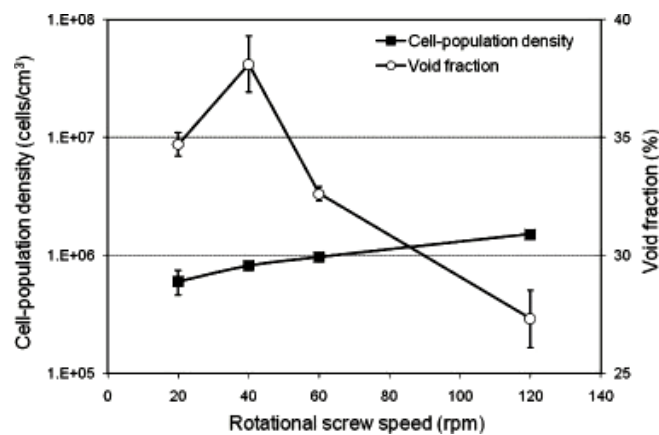


Figure 1.42 : Effet de la vitesse de la vis sur la fraction de vide et la densité de cellules pour le PLA 8302D[®] moussé à 0,5 % en masse de CFA [185]

Pour améliorer les propriétés (de flexibilité, de ductilité et de la résistance aux chocs) du PLA, certains auteurs cités par Matuana [30] (Ljungberg et Wesslen [191], Baiardo [192]) ont

développé des mélanges de PLA avec divers additifs tels qu'un lubrifiant, un plastifiant ou un deuxième polymère. Néanmoins, cette approche peut augmenter le coût de fabrication. Matuana [30] a étudié le concept de créer des mousses de PLA microcellulaires dans le but d'améliorer sa résistance au choc, sa déformation à la rupture ainsi que sa dureté. Le tableau 1.14 ainsi que la figure 1.43 montrent une amélioration significative de la résistance aux chocs (choc Izod entaillé) ainsi qu'un allongement à la rupture plus élevé après le moussage du PLA par rapport au PLA massif. L'augmentation de la résistance au choc peut être attribuée à la présence des microcellules qui bloquent la propagation de l'endommagement.

Foaming conditions	Void fraction (%)	Notched Izod impact strength (J/m)*
Unfoamed	0	21 ± 4
Foamed at 150 °C for 3 s	16.4	94 ± 12
Foamed at 150 °C for 5 s	39.0	85 ± 23
Foamed at 150 °C for 15 s	31.0	76 ± 31

* : ASTM D256

Tableau 1.14 : Influence de la fraction de vide sur la résistance aux chocs des matériaux de PLA moussés [30]

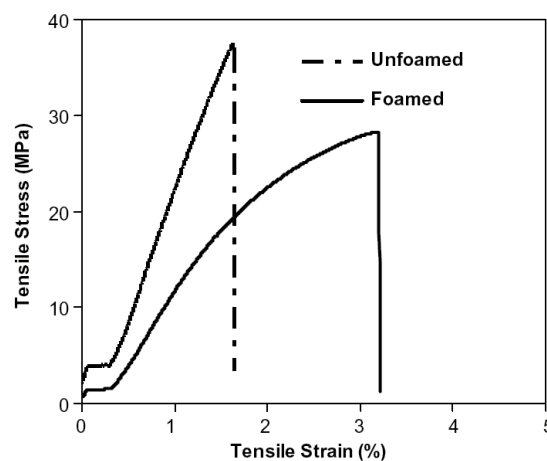


Figure 1.43 : Courbes contrainte/déformation en traction (ASTM D638) du PLA moussé et non moussé à 150 °C pendant 5 secondes [30]

Une baisse de la résistance à la traction et de module a été observée pour la mousse microcellulaire de PLA par rapport au PLA massif. En revanche (tab. 1.15), les propriétés mécaniques spécifiques (rapport de chaque propriété sur la densité du matériau) ont été améliorées, impliquant que les rapports finaux de contrainte/poids et de module/poids ne

sont pas compromis. Cependant, les déformations spécifiques notées dans ce tableau n'ont aucun sens scientifique.

Samples	Tensile ^a and specific tensile ^b properties			
	Stress at break (MPa)	Modulus (GPa)	Strain at break (%)	Energy at break (J)
Unfoamed PLA	35.9 ± 3.9 ^a	2.74 ± 0.28 ^a	1.48 ± 0.6 ^a	0.40 ± 0.03 ^a
	(29.7) ^b	(2.27) ^b	(1.22) ^b	(0.33) ^b
Foamed PLA	27.6 ± 1.7 ^a	1.56 ± 0.19 ^a	2.93 ± 0.9 ^a	1.54 ± 0.70 ^a
	(37.3) ^b	(2.11) ^b	(3.96) ^b	(2.08) ^b

Tableau 1.15 : Propriétés mécaniques en traction (ASTM D638) du PLA moussé et non moussé : **a)** valeurs absolues des propriétés ; **b)** valeurs spécifiques des propriétés – la densité du PLA moussé et non moussé est de 0,74 et 1,21 respectivement [30]

1.7.1.2 Mousses à base de PLA modifiées et renforcées

Comme tous les polyesters biodégradables, le PLA a une très basse viscosité à l'état fondu ce qui peut limiter son aptitude à la mise en œuvre (procédé de soufflage de corps creux, thermoformage et moussage). Aussi, de nombreuses études ont été réalisées afin d'ajuster la rhéologie du PLA à l'état fondu, par branchement ou augmentation de sa masse molaire. Peu d'études en revanche ont été focalisées sur l'effet sur le moussage d'un renforcement mécanique par des fibres.

Afin de produire un PLA adapté pour des applications exigeant une viscosité et une élasticité élevées, Yingwei et al. [67] ont modifié un PLA (L-lactide >92 %) de Natureworks® en ajoutant séquentiellement un 1,4-butane diol (BD) et un 1,4-butane diisocyanate (BDI) en tant qu'allongeurs de chaînes de faible poids moléculaire. Trois échantillons de PLA modifié (M1, M2 et M3) ont été réalisés en utilisant différents rapports de COOH/BD et OH/BDI : Echantillon M1 : COOH/BD=2:1, OH/BDI=2:1 (quantités équimolaires de BD et COOH, BDI et OH respectivement); échantillon M2 : COOH/BD=2:1, OH/BDI=1:1 (quantité de BDI en excès comparée à M1); échantillon M3 : COOH/BD=1:1, OH/BDI=2:1 (quantité de BD en excès comparée à M1). Le mélange du PLA et des allongeurs de chaîne a été réalisé dans un mélangeur interne à 170 °C. La masse molaire des échantillons a été déterminée en GPC (Chromatographie par Perméation de Gel) (tab. 1.16).

Sample	$\bar{M}_n/10^3$	$\bar{M}_w/10^3$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	
Plain PLA	57	124	2.2
M1	84	225	2.7
M2	107	308	2.9
M3	48	156	3.3

Tableau 1.16 : Evolution de la masse molaire des échantillons de PLA pur et PLA modifié par des allongeurs de chaînes de bas poids moléculaires (M1, M2 et M3) [67]

La masse molaire des échantillons M1 et M2 est clairement plus élevée que celle du PLA pur. Celle de l'échantillon M3 est en revanche plus faible (tab.1.16), ce qui pourrait être attribué à un excès de BD dans ce dernier échantillon, induisant une dégradation par hydrolyse du PLA. Pour mettre en évidence l'efficacité de la réaction de branchement du PLA sur son aptitude à produire une mousse, les auteurs ont caractérisé les échantillons en faisant des analyses rhéologiques (fig. 1.44 et fig. 1.45). Les résultats obtenus ont démontré la même tendance que dans le cas de la masse molaire. À savoir, la viscosité complexe (η^*), le module de perte (G') et le module de conservation (G'') des échantillons M1 et M2 sont supérieurs à ceux du PLA pur et de l'échantillon M3. Les échantillons de PLA modifiés ont été ensuite moussés en autoclave, avec un mélange de CO_2 et N_2 comme agent d'expansion. La viscosité et l'élasticité plus élevées des échantillons de PLA modifiés ont permis la production d'une mousse de PLA avec une plus petite taille de cellules, une densité plus élevée de cellules et une masse volumique inférieure au PLA non modifié (tab. 1.17) [67].

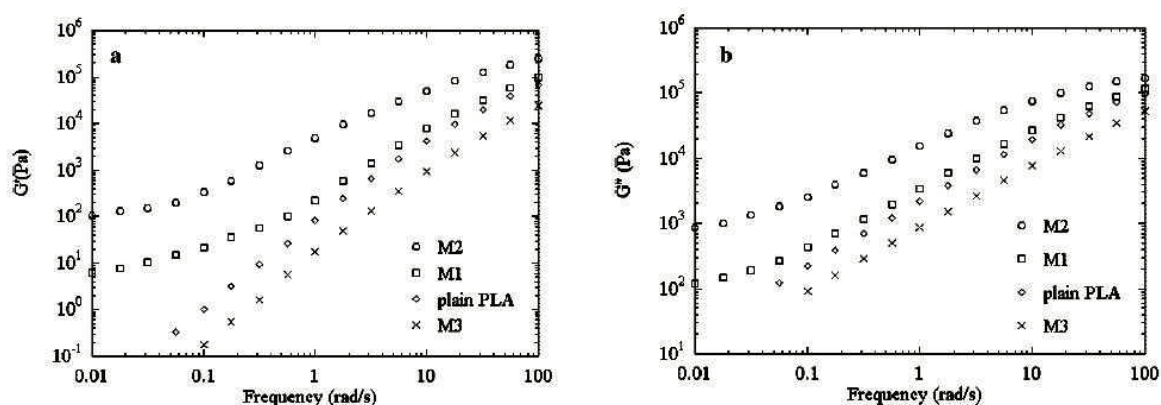


Figure 1.44 : G' a) et G'' b) des PLA pur et modifiés par des allongeurs de chaînes de basse masse molaire (M1, M2 et M3) [67]

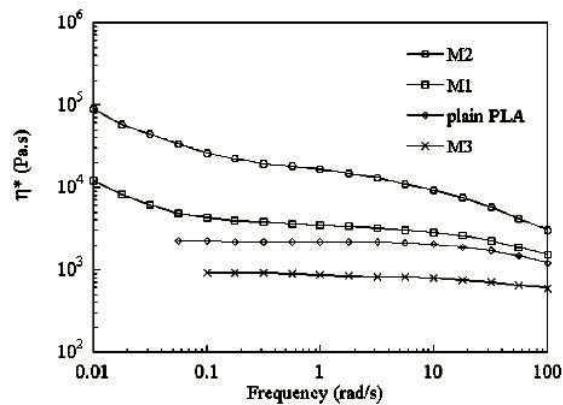


Figure 1.45 : Viscosité complexe des PLA pur et modifiés par des allongeurs de chaînes de basse masse molaire (M1, M2 et M3) [67]

Sample	Average cell size	Average cell density	Foam density
	μm	$10^8 \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
PLA	227	0.00766	0.125
M1	37	1.866	0.0666
M2	24	6.682	0.0923
M3	223	0.00768	0.179

Tableau 1.17 : Propriétés des mousses de PLA pur et modifié par des allongeurs de chaînes de basse masse molaire (M1, M2 et M3) [67]

Wang et al. [188] ont produit des mousses microcellulaires de PLA linéaire et branché par un système d'extrusion tandem utilisant du CO_2 comme agent d'expansion physique. La densité de cellule et le taux d'expansion dépendent fortement de la quantité d'agent d'expansion, du comportement rhéologique du polymère (viscosités en cisaillement et élongationnelle) et de la température de mise en œuvre. Pour les deux polymères, une diminution de la température de la filière conduit à une augmentation du taux d'expansion (fig. 1.46). A température de mise en œuvre élevée, le faible taux d'expansion résulte de la diffusion rapide du gaz au travers du polymère fondu. A température de mise en œuvre faible, l'augmentation de la viscosité (de cisaillement et élongationnelle) du polymère favorise le processus d'expansion. Ainsi, à $115\text{ }^\circ\text{C}$, les taux d'expansion des deux grades de PLA sont élevés. Néanmoins, le PLA branché, du fait de son durcissement sous contrainte, conduit à des taux d'expansion plus importants (fig.1.47).

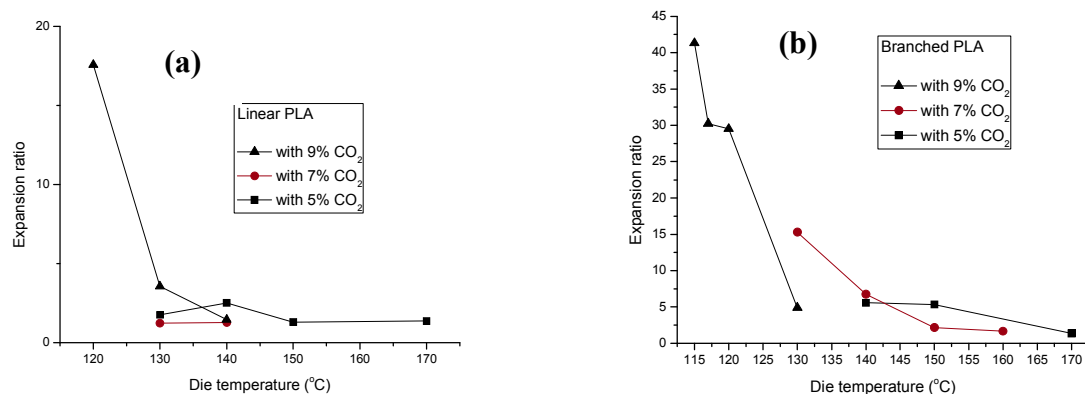


Figure 1.46 : Taux d'expansion du **a)** PLA linéaire et du **b)** PLA branché en fonction de la température de la filière et pour différents taux d'agent d'expansion [188]

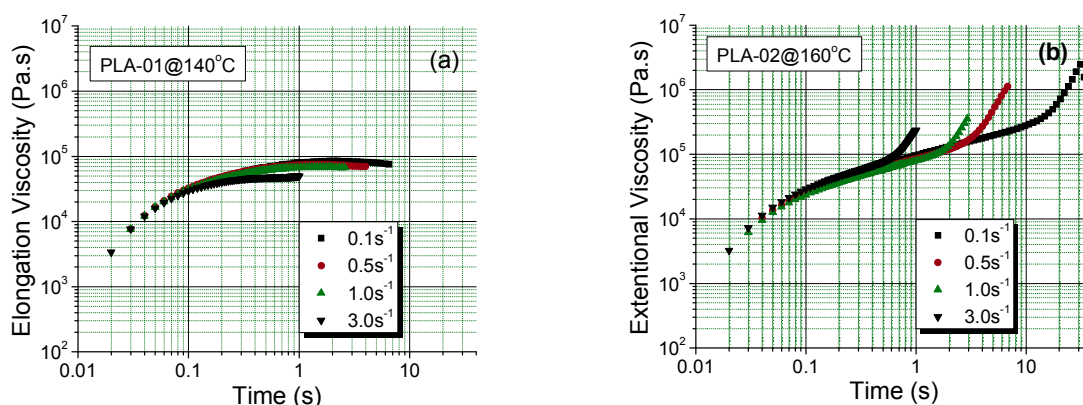


Figure 1.47 : Viscosité élongationnelle du **a)** PLA linéaire à 140 °C **b)** PLA branché à 160 °C [188]

Selon Petra et al [193], l'influence de la viscosité élongationnelle du polymère fondu sur le processus de moussage est couramment reportée. Il a été démontré que les polypropylènes (PP) possédant de longues chaînes branchées, présentant un comportement de durcissement sous contrainte, mènent à un rapport d'expansion plus élevé, à une diminution de la coalescence des cellules et à une structure de cellules plus petite et homogène en comparaison avec un PP linéaire. Selon ces auteurs, un faible durcissement sous contrainte ou une faible viscosité mène à une coalescence des cellules prononcée ayant pour résultat de grandes cellules et un taux d'expansion relativement faible.

Peu d'études ont, à ce jour, été réalisées concernant les polymères alvéolaires renforcés par des fibres naturelles, hormis les mousses de polymères renforcées de farines de bois. En raison de leur sensibilité à la dégradation thermique, leur tendance à l'absorption d'eau, leur sensibilité au feu notamment, les fibres végétales, malgré leur intérêt potentiel déjà évoqué

(paragraphe 1.3.1), ne peuvent, en pratique, être utilisées que pour le renforcement de matrices thermoplastiques à faible température de mise en forme (PA, PP, PVC). [194,195].

Une seule étude a été identifiée dans la littérature scientifique portant sur les PLA alvéolaires renforcés par des fibres naturelles (farine de bois) fabriqués en autoclave avec du CO₂, comme agent d'expansion physique. Pour les autres polymères biodégradables, seules sont abordées les mousses d'amidon renforcées par des fibres végétales comme le lin, le jute, le tremble [12]. Afin de diminuer la masse volumique et la sensibilité à l'eau et d'augmenter l'expansion de la mousse d'amidon, certaines études ont été réalisées sur des mélanges d'amidon avec différents thermoplastiques, entre autres le PLA [196-198].

Ainsi, des mousses microcellulaires de PLA et des composites de PLA/farine de bois fabriquées avec du CO₂ par le procédé d'autoclave sous pression ont été réalisées par Matuanna et Faruk [199]. La farine de bois (WF : wood flour) est traitée avec du silane (gamma-aminopropyltriéthoxysilane) à hauteur de 1 % (par rapport au poids de la farine de bois) à l'aide d'un mélangeur, à 100 °C pendant 3 minutes. Le PLA est ensuite broyé avec le WF au moyen d'un mixeur de cuisine à 22000 tr/min pendant 1 minute. La quantité de WF varie de 10 à 40 % du poids total des composites. Le compound est mélangé à 180 °C, pendant 5 minutes avec le même mélangeur utilisé pour le traitement du WF. Puis, les échantillons réalisés sont compressés et saturés en CO₂ à différentes pressions pendant plusieurs jours à température ambiante. Enfin, les échantillons sont moussés dans un bain à 150 °C pendant 5 secondes. L'effet de la pression de saturation sur le moussage du PLA pur et l'effet de l'incorporation du WF sur le moussage des composites ont été évalués. Une pression de saturation optimale (2,76 MPa) a été identifiée, pour l'obtention d'une mousse comportant une structure cellulaire homogène et une fraction de vide élevée (80 %). L'addition de la farine de bois dans la matrice affecte de manière significative le rapport d'expansion (fraction de vide) des composites de PLA moussés (fig. 1.48 et tab. 1.18). En effet, une augmentation de la quantité de WF diminue non seulement le rapport d'expansion du composite (rapport de densité polymère – mousse) mais également la taille des cellules. Tous les échantillons composites possèdent une structure cellulaire plus fine que le PLA. L'incorporation du WF dans la matrice du PLA augmente la viscosité de la matrice et rend les composites plus rigides que le PLA seul, ce qui implique une résistance plus élevée à la croissance des cellules. Le nombre de cellules nucléées et leur croissance dépendent fortement du nombre de molécules de gaz dissout dans la matrice de polymère. La quantité de gaz absorbée par les échantillons composites pendant le processus de moussage est beaucoup plus faible que celle absorbée par le PLA seul. Ceci explique pourquoi la fraction de vide des composites est plus faible comparée au PLA seul. Cependant, les résultats

indiquent que des fractions de vide élevées sont obtenues pour les matériaux composites. Des résultats similaires ont été démontrés par ces mêmes auteurs dans le cadre des mousses composites de PVC et de PE avec de la farine de bois [194,200-202].

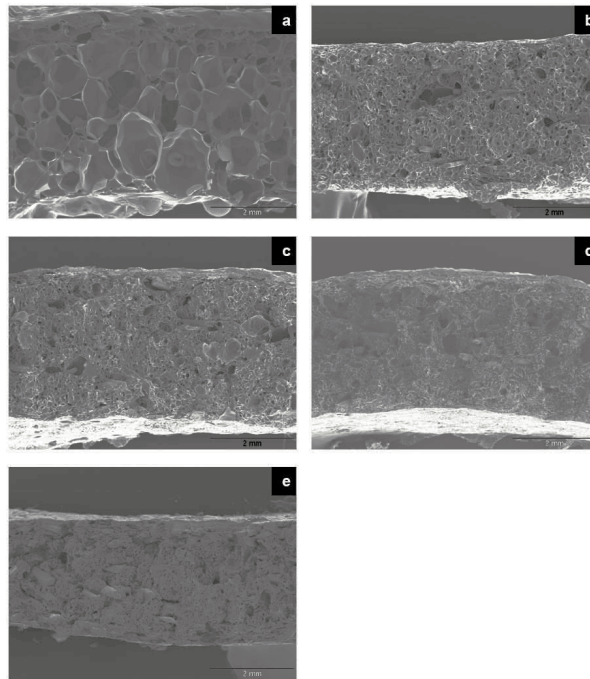


Figure 1.48 : Effet du taux massique de farine de bois sur la structure cellulaire du PLA : a) 0 %, b) 10 %, c) 20 %, d) 30 %, e) 40 %, pression de saturation 2,76 MPa pendant 4 jours [199]

Wood flour content (%) in PLA	Void fraction (%)	Volume expansion ratio
0	89.7 ± 0.9	9.68
10	82.9 ± 0.8	5.86
20	77.1 ± 0.9	4.37
30	64.7 ± 0.6	2.83
40	47.4 ± 0.8	1.89

Tableau 1.18 : Effet du taux massique de farine de bois sur la fraction de vide des composites [199]

Gosselin et al. [203] ont mentionné que la nature du renfort affecte la structure et la croissance cellulaire des matériaux alvéolaires. Tandis que la farine de bois réduit la taille moyenne des cellules en augmentant la viscosité de la masse fondue du polymère en agissant en tant qu'agent nucléant, les fibres de bois conduisent à la formation de cellules plus grandes, du fait de la faible adhérence à l'interface entre le bois et le polymère.

Des études sur les mousses nanocomposites de PLA à base de montmorillonite (MMT) modifiée ou non modifiée organiquement ont été menées par certains auteurs [204-206]. Toutes reposent non seulement sur l'aptitude de la MMT à induire des sites de nucléation pour la croissance des cellules mais également sur son aptitude à augmenter les propriétés viscoélastiques du polymère à savoir sa viscosité complexe et sa viscosité élongationnelle ainsi que sa stabilité thermique. L'optimisation de l'ensemble de ces propriétés permet d'obtenir une mousse nanocomposite de faible densité avec une structure cellulaire fine et des densités de cellules élevées.

En conclusion, on retiendra qu'indépendamment du type de procédé utilisé (autoclave ou extrusion), le processus de moussage du PLA est souvent régi par les mêmes paramètres de mise en œuvre à savoir la température, la vitesse et la pression. D'une manière générale, les propriétés d'une mousse dépendent tout d'abord de la masse volumique apparente ou encore de la densité relative. Par ailleurs, la structure cellulaire, comme le diamètre équivalent des alvéoles (cellules) et l'épaisseur correspondante des parois, la densité de cellules ainsi que leurs distributions interviennent sur les propriétés du matériau. La densité d'une mousse est commandée par la quantité d'agent d'expansion utilisée, et, l'efficacité (rendement) de l'agent d'expansion est affectée suivant la composition du polymère et les paramètres de mise en œuvre utilisés. Il est important de préciser que le type d'agent de moussage (physique et chimique) a également des effets significatifs (ex: masse volumique) sur le matériau final.

Fondamentalement, une viscosité adaptée, à l'état fondu, est nécessaire pour produire une mousse plastique. Cependant, le PLA a une faible viscosité élongationnelle qui peut limiter son aptitude au moussage. Néanmoins, certains travaux montrent qu'il est possible d'ajuster la viscosité en cisaillement ou en élongation du PLA, en utilisant des allongeurs de chaînes ou encore en réticulant le polymère par des rayons- γ . L'utilisation de fibres naturelles (fibres de bois par exemple) couplées avec du silane dans la fabrication des matériaux composites de PLA alvéolaires permet par ailleurs de réduire la taille moyenne des cellules et d'avoir une densité de cellule élevée.

Enfin à ce jour, un nombre très limité d'études concerne le développement de structures alvéolaires extrudées à base de PLA et d'agents d'expansion chimiques. Le procédé le plus utilisé est celui de l'autoclave sous pression qui permet d'obtenir des mousses microcellulaires avec une structure cellulaire homogène et de très faible taille moyenne (10 μm). Ce procédé présente certains inconvénients à la fois sur le plan de la faisabilité

économique et sur le plan technique (temps de mise en œuvre long, obtention de faibles quantités d'échantillon). Néanmoins, l'évolution de certaines propriétés en fonction de la formulation d'un échantillon donné a été identifiée.

1.8 Conclusion et programme de recherche

Le développement de polymères alvéolaires répond à des impératifs économiques et environnementaux. Le remplacement des polymères d'origine pétrochimique par des matériaux issus de ressources renouvelables, éventuellement biodégradable, est de nature à renforcer ces atouts.

L'étude bibliographique a démontré que, quels que soient le procédé de moussage (physique ou chimique) et la technologie de transformation utilisés, la microstructure cellulaire résultante (forme et distribution de taille des cellules) dépend des propriétés du polymère de base (rhéologie à l'état fondu, capacité de dissolution des gaz générés par l'agent d'expansion) et de ses éventuelles charges (celles-ci pouvant jouer le rôle d'agent de nucléation des cellules), des conditions de transformation (pression, température, vitesse, cinétique de refroidissement), de la nature (nature du gaz libéré, rapidité de décomposition et de diffusion) et du taux d'agent d'expansion utilisé.

En plus de l'agent d'expansion utilisé, des agents chimiques précurseurs d'une réticulation (peroxydes) ou d'un greffage (agents de couplage) des chaînes polymères peuvent être ajoutés dans le polymère fondu en vue de modifier chimiquement sa structure et d'ajuster ainsi sa viscosité élongationnelle, d'augmenter sa masse moléculaire, le degré de réticulation, etc. D'autres procédés, basés sur l'utilisation de rayonnement gamma ou de faisceaux d'électrons, peuvent être également mis à profit pour réticuler avant le moussage le polymère. Cependant, à un degré élevé de réticulation, la matrice du polymère devient infusible et insoluble, ce qui rend très difficile la mise en œuvre d'après moussage du matériau et sa biodégradation éventuelle.

La substitution des charges minérales par des fibres végétales pour la fabrication de composites présente de nombreux avantages comme le coût, la disponibilité, la faible densité et le caractère renouvelable. Néanmoins, leur utilisation est compromise pour certains polymères à cause de leur sensibilité à la température lors de la mise en œuvre et leur caractère hydrophile. Dans tout matériau composite, la matrice et le renfort doivent être compatibles pour avoir de bonnes propriétés rhéologiques vis-à-vis de la mise en œuvre des

matériaux composites alvéolaires. Comme les fibres végétales sont rarement compatibles avec les thermoplastiques, des modifications de l'un des composants s'avèrent nécessaires pour améliorer l'interface. Généralement, les modifications (physique ou chimique) portent plus sur les fibres que sur la matrice du polymère.

Relativement peu d'études ont été menées à ce jour sur les mousses chimiques de PLA extrudé. Le procédé le plus utilisé est celui de l'autoclave sous pression "*batch foaming process*", utilisant du CO₂ dans son état supercritique. De plus, les recherches bibliographiques n'ont pas permis de trouver des informations concernant la mise en œuvre par extrusion moussage chimique de composite de PLA/fibres végétales.

Cette revue bibliographique a permis de faire certains choix sur les matériaux à utiliser afin de produire des matériaux alvéolaires de PLA et composites PLA/fibres végétales à l'aide d'agents d'expansion chimiques, à savoir :

- Le grade de PLA dont le choix est fait sur la base de sa masse molaire élevée, sa température de fusion ainsi que son application spécifique, qui sont des paramètres importants pour le processus de moussage.
- L'agent d'expansion chimique utilisé, de la famille des Hydrocerol[®] commercialisé par la société Clariant. Il a été choisi sur la base de ses températures de décomposition initiale et finale. De plus, le souhait d'obtenir une structure cellulaire plus fine conduit à l'utilisation d'un agent d'expansion chimique endothermique. L'Azodicarbonamide (ADC), qui est le plus utilisé actuellement (88 % du volume global des agents d'expansion chimiques), n'a pas été intégrée dans cette étude en raison de sa décomposition en sous-produits toxiques (semicarbazide).
- La modification du PLA par des rayons gamma et par l'incorporation d'un allongeur de chaînes de type époxyde dans le but de moduler ses propriétés.

Un intérêt particulier est porté sur les fibres de cellulose pour la mise en œuvre des composites alvéolaires, en raison de la fiabilité de la filière en termes de disponibilité au niveau européen, de leur très bonne qualité et de leurs caractéristiques maîtrisées par rapport à d'autres fibres (lin, chanvre en l'occurrence). Elles sont constituées à plus de 99 % de cellulose pure. Donc, il a été décidé de travailler avec des fibres de cellulose, de différentes tailles et à plusieurs taux d'incorporation. Afin d'améliorer l'interface entre la

matrice du PLA et les fibres de cellulose, la modification des fibres par du silane a été également décidée dans le cadre de cette thèse.

Cette étude bibliographique a permis de déterminer certains paramètres de mise en forme. Cependant, ces paramètres ne seront fixés qu'après une étude expérimentale.

La démarche adoptée pour ce projet consistera à évaluer l'aptitude au moussage chimique du PLA et des composites de PLA en extrusion mono-vis, à travers une optimisation des paramètres du procédé et des matériaux sur la base de la réduction de la masse volumique. L'étude des propriétés caractéristiques (structure morphologique, propriétés mécaniques en traction et en flexion trois points) des matériaux alvéolaires sera évaluée à l'issue de la mise en œuvre des matériaux.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX

2.1 Matériaux

2.1.1 Poly(Acide Lactique)

Deux grades différents de poly(acide lactique) (PLA) commercialisés par la société NatureWorks® LLC (USA), sous les références PLA 7000D® et PLA 4032D® ont été utilisés. Ils sont entièrement bio-sourcés (dérivés de l'amidon de maïs). Le PLA 7000D® est un grade adapté à l'injection soufflage de bouteilles, dont la température de fusion (T_f) est comprise entre 145 et 155 °C et la température de transition vitreuse (T_g) entre 55 et 60 °C. Le PLA 4032D® est adapté à la fabrication de film biorienté dont la T_f est comprise entre 150 et 180°C et la T_g entre 55 et 65 °C (données producteur). Ces polymères ont été sélectionnés dans le cadre de cette étude, car comme pour les bouteilles et les films plastiques, la mise en œuvre d'une mousse plastique requiert des aptitudes à la déformation bi-axiale.

Avant toute utilisation, le PLA est étuvé sous vide au minimum 15 heures à 50 °C, conformément aux préconisations du producteur, afin de limiter son hydrolyse à chaud au cours de la mise en œuvre.

2.1.2. Agent de réticulation pour l'irradiation

Pour permettre sa réticulation par des rayons- γ avant l'extrusion moussage, le PLA est mélangé avec un agent réticulant : l'isocyanurate de triallyle (TAIC), commercialisé par Aldrich (France). Cet agent réticulant est considéré comme le plus efficace pour le PLA [64-66]. Il contient des groupes polyfonctionnels capables de réagir avec les chaînes macromoléculaires du PLA pour former des liaisons covalentes (il s'agit d'un mécanisme radicalaire). Il se présente sous la forme d'un liquide de couleur jaune. Son point d'ébullition est compris entre 149 °C et 152 °C. Sa structure chimique est donnée par la figure 2.1 :

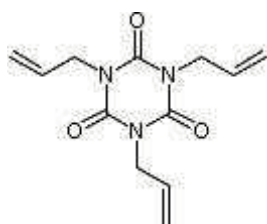


Figure 2.1 : Structure chimique de l'isocyanurate de triallyle (TAIC)

Il est incorporé à un taux massique variant de 1 et 3 % en masse dans la matrice PLA 7000D[®] uniquement (tab. 2.1 et voir § 2.2 pour les conditions de compoundage).

Matrice	Dose γ (kGy)	(TAIC) (%)
PLA5/0	5	0
PLA10/0	10	0
PLA25/0	25	0
PLA50/0	50	0
PLA5/1	5	1
PLA10/1	10	1
PLA25/1	25	1
PLA5/3	5	3
PLA10/3	10	3

Tableau 2.1 : Formulations effectuées par extrusion bi-vis du PLA 7000D[®] avec différents pourcentages en masse de TAIC et de dose d'irradiation par des rayons- γ (ex : la notation PLA5/0 correspond à 5 kGy et 0 % de TAIC)

Après compoundage (cf. § 2.2) les granulés sont irradiés sous air à température ambiante (25 °C) par rayonnement gamma avec une source de cobalt 60 (⁶⁰Co). Le traitement est réalisé par la société IONISOS (Dagneux, France). Différentes doses d'irradiation (5 à 50 kGy) sont considérées (tab. 2.1). Le tableau 2.1 résume les différentes formulations réalisées

2.1.3 Allongeur de chaînes

Pour augmenter la viscosité intrinsèque ainsi que le poids moléculaire du PLA, un allongeur de chaînes de référence CESA[®]-extend BLA0050109-ZN commercialisé par Clariant Masterbatches est utilisé. Il s'agit d'un oligomère styrène-acrylique à fonctionnalité époxyde et également un agent réticulant (9 fonctions époxyde par chaîne) spécialement conçu pour le PLA. Sa masse molaire est de 6800 g/mol. Il est adapté au processus de mise en œuvre du PLA à très faible taux (0,5 à 3 % en masse du mélange maître). Sa température

d'utilisation est comprise entre 170 °C et 300 °C (données fournisseur). Sa structure chimique générale est la suivante (fig. 2.2) :

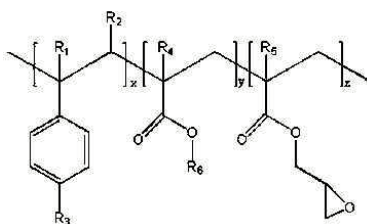


Figure 2.2 : Structure chimique générale de l'allongeur de chaînes à fonctionnalité époxyde. R1–R5 représentent H, CH₃, un groupe alkyle ou une combinaison entre eux, R6 est un groupe alkyle

Il est incorporé à un taux massique de 0 à 3 % dans la matrice PLA 7000D[®] uniquement (tab. 2.2 et voir § 2.2 pour les conditions de compoundage).

Matrice	CESA (%)
PLA0C	0
PLA0,5C	0,5
PLA1,5C	1,5
PLA2C	2
PLA3C	3

Tableau 2.2 : Formulations des matériaux PLA 7000D/allongeur de chaînes (CESA[®]-extend BLA0050109-ZN) réalisés en extrusion bi-vis

2.1.4 Agent d'expansion et nucléant

Deux grades d'agent d'expansion chimique (CFA) endothermique et nucléant commercialisés par Clariant Masterbatches sous la référence Hydrocerol[®] OMAN698483 (CFA1) et Hydrocerol[®] CT3108 (CFA2) sont utilisés. Il s'agit de deux mélanges maîtres à base de bicarbonate de sodium et d'acide citrique spécialement conçus pour le PLA (le CFA1 est encapsulé dans du PLA et le polymère encapsulant du CFA2 est inconnu). Sous l'effet de la température, ils se décomposent en dioxyde de carbone (CO₂) et eau (H₂O). Les deux CFA ont des caractéristiques similaires (plage de températures de décomposition, rendement gazeux) (tab. 2.3). L'utilisation du CFA2 est justifiée par le fait qu'en cours d'étude, pour des raisons réglementaires (*REACH : Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*), le CFA1 a été interdit à la vente en Europe.

CFA	T _{in} (°C)	T _{fin} (°C)	Rendement gazeux (ml/g)	Produit actif (% massique)
Hydrocerol OMAN 698483 (CFA1)	150	210	55	–
Hydrocerol CT3108 (CFA2)	160	220	50	40

Tableau 2.3 : Propriétés des deux CFA utilisés – T_{in} et T_{fin} : températures initiale et finale de décomposition respectivement (données fournisseur)

Le CFA1 est incorporé à des taux massiques de 0 à 4 % dans les deux matrices PLA et le CFA2 dans le grade de PLA 7000D[®] modifié avec TAIC irradié, avec allongeur de chaînes, avec fibres végétales (voir § 2.3 pour les conditions d'extrusion).

2.1.5 Fibres naturelles

Les renforts utilisés pour la fabrication des matériaux composites sont des fibres de cellulose ultra pures (99,5 % en masse). Elles sont commercialisées par la société J. RETTENMAIER & SÖHNE (France), sous la référence Arbocel[®]. Quatre types de fibres (2 fibres dites courtes et 2 microfibrés) de diamètres (D) similaires mais de longueurs (L) différentes ont été retenues. Elles sont exemptes de lignines, d'hémicelluloses après blanchiment chimique (tab. 2.4).

Fibres	Longueur (µm)	Diamètre (µm)	L/D	Masse volumique (g/l)	Structure
B800	130	20	6,5	155-185	Fibre courte
B600	60	20	3	180-220	Fibre courte
BE600-30PU	40	20	2	190-250	Microfibre
BE600-10TG	18	15	1,2	230-300	Microfibre

Tableau 2.4 : Propriétés des fibres de cellulose utilisées comme renfort dans la matrice de PLA (données fournisseur)

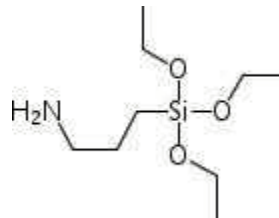
Ces fibres, traitées ou non traitées (voir § 2.2 pour les conditions de compoundage), sont incorporées dans la matrice PLA 7000D[®] uniquement, à des taux massiques de 10 à 30 % (de 9 à 27 % en taux volumiques) après étuvage à 105 °C, pendant au moins 15 h (tab. 2.5). On notera que les composites de PLA/fibres de cellulose obtenus présentent une couleur jaunâtre, en particulier celui contenant le taux de fibres le plus élevé, pouvant témoigner de phénomènes de dégradation du PLA. Le tableau 2.5 présente les différents matériaux réalisés.

Matrice	B800 (%)	B600 (%)	BE600-30PU (%)	BE600-10TG (%)
PLA/B800	10			
	20			
	30			
PLA/B600		10		
		20		
		30		
PLA/30PU			10	
			20	
			30	
PLA/10TG				10
				20
				30

Tableau 2.5 : Formulation des compounds PLA 7000D/fibres

2.1.6 Agent couplant type silane

Pour rendre plus compatible la fibre de cellulose et la matrice PLA, un agent couplant type silane a été utilisé. Il s'agit du γ -aminopropyltriéthoxysilane (APS), commercialisé par la société Acros Organics (France). Il se présente sous la forme d'un liquide incolore dont la masse molaire est de 221,37 g/mol et est soluble dans l'eau (fig. 2.3).

Figure 2.3 : Structure chimique du γ -aminopropyltriéthoxysilane

Il n'est utilisé que pour la fibre BE600-30PU, en adaptant le principe décrit par Huda et al. [134] pour traiter des fibres de kénaf, en vue de leur incorporation dans du PLA. La fibre ne subit néanmoins pas de traitement alcalin préalable. Ce type de traitement permet de modifier la fibre dans une solution pré-hydrolysée de silane afin de favoriser sa pénétration dans la fibre et sa diffusion dans les parois cellulaires.

5 % en masse d'APS comparés à la quantité de la fibre sont dissous dans un mélange eau/éthanol 40/60 % en poids. La concentration de la solution est fixée à 1 % en masse d'APS par rapport au volume du mélange eau/éthanol. Le pH de la solution est ajusté à 4,8 en utilisant de l'acide acétique afin de limiter le processus de condensation des silanols. La solution est agitée continuellement pendant 1 heure. Les fibres sont incorporées dans la

solution de silane et remuées pendant 1 heure avec un agitateur. Ensuite, elles sont imbibées pendant 2 heures dans la solution. Une fois terminé, elles sont filtrées, lavées avec de l'éthanol et laissées à l'air libre pendant 4 jours. Enfin, elles sont étuvées à 105 °C pendant 4 heures pour pouvoir les tamiser (tamis de 0,8 mm) afin de casser les éventuels agglomérats sans les détériorer. Puis, elles sont encore étuvées à 105 °C pendant 15 heures avant de procéder au mélange de PLA/ fibre de cellulose modifiée avec du silane en extrusion bi-vis.

2.2 Compoundage

La formulation (compoundage) des différents mélanges (PLA, additifs, éventuellement fibres de cellulose) est réalisée en extrusion bi-vis sur une extrudeuse BC21 (CLEXTRAL) à vis co-rotatives de longueur 900 mm, de diamètre 25 mm ($L/D = 36$) et d'entraxe 21 mm. Cette machine est équipée d'une filière de jonc (fig. 2.4). La régulation de température est réalisée sur 12 zones. Quel que soit le mélange, le profil de température (tab. 2.6) et la vitesse de rotation des vis (250 tr/min) restent constants [207]. Le temps de séjour est de l'ordre d'une minute. Ce profil de température est en accord avec la température limite de mise en œuvre des fibres d'origine naturelle (ne pas excéder 200 °C) [103].

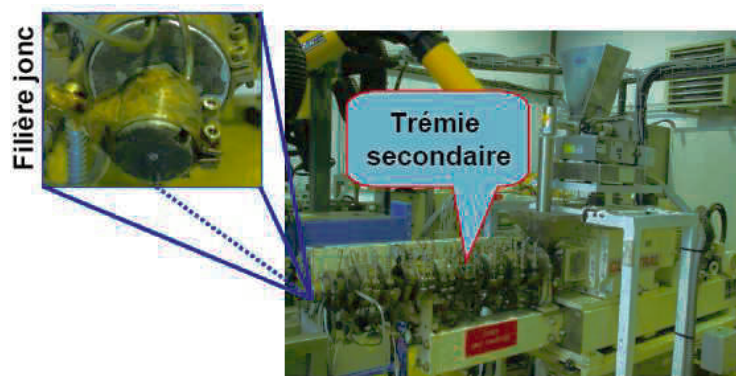


Figure 2.4 : Extrudeuse bi-vis CLEXTRAL BC21

FOURREAU D'ALIMENTATION (de la trémie à la filière)													
zones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Température (°C)	100	165	170										

Tableau 2.6 : Profil de température utilisé pour le compoundage

Le profil de vis utilisé a été déterminé sur la base de travaux antérieurs [207]. Il est décrit figure 2.5 et tableau 2.7. Des éléments de convoyage (pas direct : PD) et des malaxeurs

(Mal) sont utilisés dans les quatre premières zones du fourreau afin de faciliter le transport et la fusion du PLA. Des éléments de convoyage restrictifs (pas inverse : PI) sont utilisés plus en aval afin d'homogénéiser le mélange tout en limitant sa dégradation.

En sortie de filière, le jonc est refroidi dans un bain d'eau puis séché à l'air comprimé avant granulation.

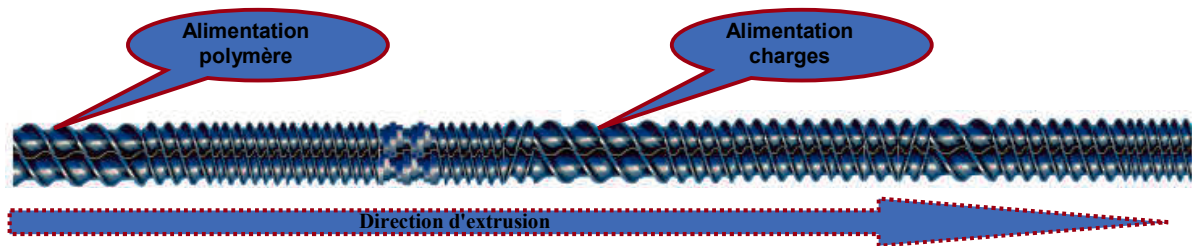


Figure 2.5 : Profil de vis utilisé pour le compoundage

Éléments	PD	PD	PD	Mal	PD	PI	PD	PD	PI	PD	PD	PD
Longueur (mm)	100	50	125	50	50	25	100	175	25	50	100	50
Pas (mm)	33,3	25	16,6	-	16,6	25	33,3	25	25	33	25	17

Direction de l'extrusion →

Tableau 2.7 : Profil de vis utilisé pour le compoundage [207]

Deux doseurs pondéraux de marque K-Tron équipés chacun de deux vis sont utilisés. L'un sert à l'alimentation du PLA dans la partie amont du fourreau (première zone) de l'extrudeuse et l'autre est employé exclusivement pour l'alimentation des fibres de cellulose. Il est situé en zone 4 de l'extrudeuse (point à partir duquel la vis n'est composée que d'éléments de convoyage, fig. 2.5) de façon à limiter la dégradation mécanique des fibres. Dans le cas des compounds renforcés de fibres, le débit global de l'extrudeuse est de 4 kg/h.

Dans le cas de l'extrusion des mélanges de PLA/TAIC, l'additif (sous forme liquide) est introduit à l'aide d'un système pousse seringue avec un débit compris entre 0,34 et 1,29 ml/min (correspondant respectivement à des taux d'incorporation de TAIC de 1 et 3 % en masse). Le débit du doseur pondéral alimentant le PLA est fixé respectivement à 2,97 et 2,91 kg/h pour les mélanges contenant 1 et 3 % en masse de TAIC. Le débit global de la ligne de compoundage est de 3 kg/h

Pour l'extrusion de PLA/allongeur de chaînes, un mélange à sec des deux composants est effectué avant son introduction dans la trémie d'alimentation principale avec un débit de 4 kg/h.

2.3 Mise en forme

La mise en forme des produits alvéolaires est réalisée à l'aide d'une extrudeuse mono-vis de modèle COMPACT de la société FAIREX (fig. 2.6), équipée d'une vis universelle de longueur 720 mm et de diamètre 30 mm ($L/D = 24$), d'une filière plate de largeur 40 mm et d'entrefer 1,5 mm. Le diamètre du corps de la vis en tête de l'extrudeuse est de l'ordre de 18 mm tandis que le diamètre de la vis en sortie est de l'ordre de 25 mm. Le taux de compression (TC) de la vis est de 2,31 (données fournisseur). La régulation de température est réalisée sur 6 zones. Le compound est introduit à l'aide d'une simple trémie à alimentation par gravité.

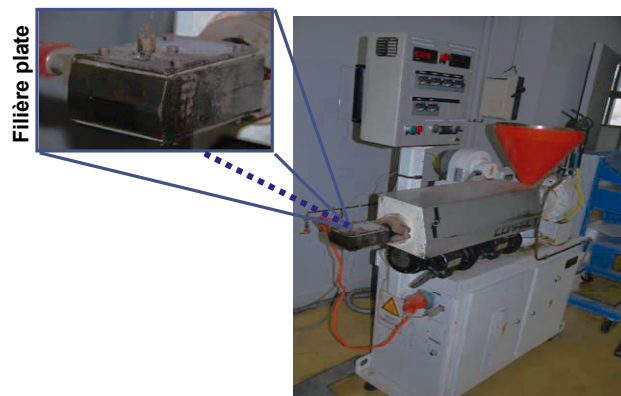


Figure 2.6 : Extrudeuse mono-vis COMPACT

Deux systèmes de refroidissement de la bande extrudée sont utilisés. Un banc de tirage à l'air libre par un système de rouleaux (fig. 2.7a) impose un refroidissement lent alors qu'un banc de calandrage (HAAKE TAPE POSTEX - Thermo Electron) composé de trois rouleaux métalliques thermiquement régulés (entrefers optimisés pour limiter l'écrasement des cellules), couplé à un bain thermo-régulé (HAAKE PHOENIX II- Thermo Electron) permet un refroidissement plus rapide (fig. 2.7b).

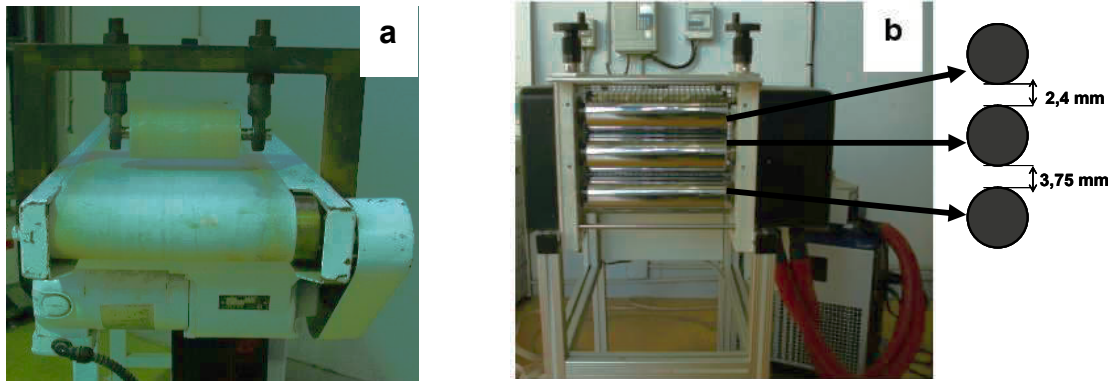


Figure 2.7 : Système de refroidissement des bandes extrudées **a)** tirage par système de rouleau **b)** calandre composée de trois rouleaux métalliques

Les différents composants (compounds PLA/CFA) sont mélangés à sec avant introduction dans la trémie de l'extrudeuse.

Pour chaque PLA (non extrudé en bi-vis), les conditions d'extrusion moussage (profil de température d'extrusion, vitesse d'extrusion, température de la filière, type de refroidissement en sortie de filière et taux d'incorporation de CFA) ont été optimisées de façon à obtenir une masse volumique minimale.

Deux profils de températures (profil A et profil B) de régulation du fourreau, trois températures de régulation de la filière 180, 195 et 210 °C (tab. 2.8), trois vitesses de rotation de la vis (10, 20 et 30 tr/min) et les deux types de refroidissement sont considérés.

Des échantillons témoins (massifs) ont également été extrudés à une vitesse de rotation de 30 tr/min :

- avec le profil de température C (tab. 2.8) dans le cas du refroidissement lent, car la température de fusion du PLA 4032D[®] est trop élevée (173 °C) pour l'extruder avec les profils A et B
- avec le profil de température D pour le PLA 7000D[®] dans le cas du refroidissement rapide (la température des rouleaux est de -15 °C et leur vitesse de rotation de 6,38 tr/min). En effet, les viscosités du PLA 7000D[®] induites par les profils A, B et C sont trop faibles pour le calandrage.

Profil de température	Température (°C)					
	Fourreau d'alimentation (de la trémie à la filière)					Filière
	1	2	3	4	5	6
A	130	150	165	165	170	180–195–210
B	150	170	170	170	180	195
C	170	170	180	180	180	195
D	150	150	160	160	160	160

Tableau 2.8 : Profils de température utilisés pour la mise en forme des PLA vierges et mélanges PLA/CFA

L'optimisation des températures d'extrusion moussage (température de filière) **et de la vitesse de rotation** a été réalisée sur un mélange de PLA 7000D[®] contenant 2 % en masse de CFA1. Le profil de température le long du fourreau est le profil A (tab. 2.8). Trois vitesses de rotation (10, 20 et 30 tr/min, correspondant à des débits massiques variant de 1,54 à 2,73 kg/h) et trois températures de filière (180, 195 et 210 °C) ont été considérées (tab. 2.9). Le jeu de paramètres conduisant à la plus faible masse volumique finale a été sélectionné (température de filière de 195 °C et vitesse de rotation de 30 tr/min).

Polymère	CFA 1 (%)	Température filière (°C)	Vitesse vis (tr/min)	Profil température (°C)	Refroidissement
PLA 7000D	2	180	10	A	Lent - banc de tirage (air libre)
		195			
		210			
	2	180	20	A	
		195			
		210			
	2	180	30	A	
		195			
		210			

Tableau 2.9 : Plan d'expériences correspondant à l'optimisation de la température de filière et de la vitesse de rotation de la vis – PLA 7000D[®] contenant 2 % en masse de CFA1 extrudé avec le profil de température A et un refroidissement lent

Le **taux d'incorporation du CFA** a été optimisé suivant le même critère de masse volumique finale minimale. Des mélanges contenant de 2 à 4 % de CFA1 ont été extrudés en utilisant les paramètres de mise en forme précédemment optimisés (profil de température, température de filière et vitesse de rotation) pour chaque grade de PLA. Les

profils de température optimaux étant différents pour les deux grades, des mélanges à base de PLA 7000D[®] ont également été extrudés, à titre comparatif, avec le profil optimisé (profil B) pour le grade 4032D[®] (tab. 2.10). Dans ce cas, on note néanmoins une décomposition prématurée du CFA1 dans les premières zones (alimentation) de l'extrudeuse. Le taux d'incorporation conduisant à la masse volumique minimale est de 4 % en masse et est retenu pour la suite de l'étude.

Polymère	CFA 1 (%)	Température filière (°C)	Vitesse vis (tr/min)	Profil température (°C)	Refroidissement	
PLA 7000D	0	195	30	C	Lent - Banc de tirage (air libre)	
	2			A		
	3					
	4					
	0	195	30	C		
	2			B		
	PLA 4032D	0	195	30		C
		2				B
3						
4						

Tableau 2.10 : Plan d'expériences correspondant à l'optimisation du taux d'incorporation de CFA1 – température de filière et vitesse de rotation optimisées – refroidissement lent

L'effet de la vitesse de refroidissement a été analysé sur le PLA 7000D[®] contenant 4 % en masse de CFA1 extrudé avec le profil de température A, une température de filière de 195 °C et une vitesse de rotation de 30 tr/min. Le témoin (non alvéolaire) est extrudé à la même vitesse de rotation, avec le profil D, une température de filière de 160 °C et un refroidissement rapide (tab. 2.11).

Polymère	CFA 1 (%)	Température filière (°C)	Vitesse vis (tr/min)	Profil température (°C)	Refroidissement
PLA 7000D	0	160	30	D	Calandre : -15 °C et 6,38 tr/min
	4	195		A	Banc de tirage (air libre)
	4			A	Calandre : 10 °C et 6,7 tr/min

Tableau 2.11 : Plan d'expérience correspondant à l'analyse de l'influence de la vitesse de refroidissement

En cours de projet (après cette première phase d'optimisation), le CFA1 ne répondant plus à la réglementation REACH (*Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) a dû être remplacé par le CFA2. Le choix de paramètres de mise en forme a alors dû être confirmé. Pour cela, un plan d'expérience limité au seul PLA 7000D® contenant 4 % en masse de CFA2 a été réalisé (tab. 2.12). Les masses volumiques résultantes ont été comparées au même grade de PLA alvéolaire avec le CFA1 incorporé au même taux. Au vu des résultats, les paramètres de mise en forme (profil de température "A", température de filière "195 °C", vitesse de rotation "30 tr/min" et vitesse de refroidissement "rapide") n'ont pas été modifiés par rapport à l'optimum déterminé précédemment.

Polymère	CFA1 (%)	CFA2 (%)	Température filière (°C)	Vitesse vis (tr/min)	Profil température (°C)	Refroidissement avec la calandre	
						Température (°C)	Vitesse (tr/min)
PLA 7000D	4		195	30	A	10	6,7
		4	195	30	A	10	6,7
		4	195	30	A	0	6,7
		4	195	30	A	-10	6,7
		4	195	30	A	-15	6,7
			160	30	D	-15	6,38

Tableau 2.12 : Plan d'expérience correspondant à l'analyse de la substitution du CFA1 par le CFA2

Les mêmes conditions de mise en forme ont été utilisées pour l'extrusion moussage des compounds irradiés (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3). Le taux d'incorporation du CFA2 est de 4 % en masse. On notera néanmoins que tous les compounds irradiés n'ont pas pu être mis en forme. En effet, la viscosité de certains est trop faible, le taux de réticulation d'autres est trop élevé (avec présence de nodules infusibles) pour être extrudés dans les conditions définies précédemment. Enfin, les échantillons témoins (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) ont été extrudés avec d'autres paramètres de mise en forme, adaptés à leur viscosité.

Les mêmes conditions d'extrusion moussage ont été utilisées pour la mise en forme des compounds contenant l'allongeur de chaîne et 4 % en masse de CFA2. Néanmoins, le PLA à 0 % d'allongeur de chaîne (PLA0C), dont la viscosité est trop faible, a été refroidi avec une vitesse de calandre de 8,83 tr/min (au lieu de 6,7 tr/min). De même, les échantillons témoins (non alvéolaires) ont été refroidis avec une calandre réglée à -15 °C et dont la vitesse de rotation est fixée à 6,38 tr/min.

Enfin, les compounds contenant des fibres (traités et non traitées) ont été mis en forme avec 3 % en masse de CFA2 (les 4 % de CFA utilisés jusque là n'ont pas pu être retenus, à cause de la diminution de la viscosité de certains mélanges composites/CFA2). Les taux rapportés à la masse de PLA sont respectivement de 3,7 et de 4,23 pour les compounds contenant 20 et 30 % en masse de fibres. Les conditions d'extrusion retenues sont celles utilisées pour le PLA 7000D[®] vierge (profil de température A, vitesse vis de 30 tr/min, température filière de 195 °C, refroidissement rapide avec calandre à -15 °C tournant à 7,8 tr/min). La modification de la vitesse du banc de calandrage (de 6,7 à 7,8 tr/min) est liée à la diminution de la viscosité du mélange composites/CFA2. Tous les matériaux préparés en extrusion bi-vis n'ont pas pu être transformés. La viscosité à l'état fondu de certains est trop faible pour l'extrusion avec les paramètres de mise en œuvre définis. Néanmoins, tous les composites à 30 % en masse de fibres et ceux réalisés avec les fibres courtes à hauteur de 20 % ont pu être transformés. Après extrusion moussage, la couleur jaune de départ des compounds renforcés est encore plus marquée. À titre comparatif, des matériaux témoins (sans agent d'expansion) ont été extrudés dans les mêmes conditions (sauf la vitesse des rouleaux de la calandre est fixée à 6,7 tr/min).

2.4 Caractérisations

2.4.1 Analyses thermiques

- **L'analyse calorimétrique différentielle** le plus souvent mentionnée dans la littérature sous sa désignation anglo-saxonne "*Differential Scanning Calorimetry*" (DSC) repose sur une mesure directe des effets thermiques associés aux changements d'état d'un matériau et/ou de sa dégradation. Elle permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g), les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c), ainsi que les enthalpies de réaction d'un matériau en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température lors d'un chauffage ou d'un refroidissement. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de l'expérience, une variation du flux est observée par un pic sur le thermogramme.

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées, sur des échantillons de 5 à 10 mg prélevés dans des granules, à l'aide d'une DSC de la marque PerkinElmer, modèle Pyris Diamond, sous atmosphère d'azote entre 20 et 200 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les résultats sont moyennés sur trois échantillons. En cours d'essais, le PLA

cristallise (cristallisation froide, caractérisée par une enthalpie ΔH_c) puis fond (enthalpie de fusion ΔH_m). Le taux massique de cristallinité (χ) contenu dans le granulé initial peut alors être calculé par l'équation 2.1 :

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_c|}{\Delta H_m^0} \times \frac{100}{w} \quad (2.1)$$

Où ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion du P(L-LA) ou du P(D-LA) 100 % cristallin, égale 93 J/g [24,27,39,42] et w la fraction massique de PLA contenue dans le compound.

Dans cette étude, on s'intéresse néanmoins essentiellement à la température de fusion des compounds. C'est en effet un paramètre majeur dans le choix de la matrice, de l'agent d'expansion et des paramètres de mise en forme. En particulier, il sera important de s'assurer que la température de décomposition de l'agent d'expansion est inférieure à celle du compound à expanser et supérieure à sa température de mise en forme [148]. Cependant, le taux de cristallinité a également une forte influence sur le processus de moussage.

- **L'analyse thermogravimétrique (ATG)** a pour but la caractérisation de la dégradation des matériaux par mesure directe de leur variation de masse en fonction de la température et (ou) du temps (conditions isothermes). Ce type d'analyse peut être utilisé pour déterminer la température de décomposition d'une substance, la quantité d'eau liée dans un échantillon, etc. Autrement dit, cette analyse est largement utilisée comme moyen pour suivre la stabilité thermique d'un matériau polymère. Les constituants les plus sensibles à la chaleur disparaissent en premier pour des niveaux de température donnés et ainsi de suite. Les données sont enregistrées sous forme d'une courbe thermogravimétrique avec en ordonnée la masse et en abscisse la température.

Dans la présente étude, cette technique a été utilisée pour déterminer la plage de décomposition de l'agent d'expansion chimique (CFA) [195] ainsi que la stabilité thermique des différents compounds avant leur mise en œuvre par extrusion.

Les mesures ont été effectuées sous air à l'aide d'une ATG de marque Netzsch, modèle STA 409 C, en régime dynamique (entre 20 et 700 °C), avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. La masse de chaque échantillon est d'environ 60 mg. Trois échantillons par compound ont été analysés.

2.4.2 Rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière (Eugene Cook Bingham, 1928). Plus précisément, l'objet de la rhéologie est l'étude du comportement mécanique, c'est-à-dire des relations entre les déformations et les contraintes de la matière à travers les lois de comportement ou équations constitutives.

Il a été démontré que la viscosité d'un polymère à l'état fondu ainsi que sa masse molaire affecte fortement son aptitude au moussage. En conséquence, deux types d'essais ont été réalisés dans la présente étude : en rhéométrie dynamique afin de déterminer l'évolution des propriétés viscoélastiques des différents matériaux et en viscosimétrie en solution afin de déterminer notamment la viscosité intrinsèque des matériaux, susceptible d'être reliée à la masse molaire moyenne viscosimétrique par une loi empirique, dite de Mark-Houwink.

- Le principe de la **rhéométrie dynamique** consiste à cisailier l'échantillon de polymère fondu entre 2 plateaux parallèles (géométrie dite plan/plan) dont la distance (entrefer h) est comprise entre 1 et 2 mm. Le plateau inférieur, solidaire du moteur, impose à l'échantillon une déformation angulaire sinusoïdale $\theta^*(\omega)$ d'amplitude constante à la pulsation ω (rad.s^{-1}). Le plateau supérieur, maintenu fixe et relié à un capteur de couple, mesure le couple de torsion résultant $C^*(\omega)$. Celui-ci est déphasé d'un angle delta δ par rapport à la déformation imposée. Le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ est déterminé à partir du rapport couple/déformation angulaire et de la géométrie de l'échantillon.

En géométrie plateaux parallèles, $G^*(\omega)$ est donné par l'équation 2.2 :

$$G^*(\omega) = \frac{2hC^*(\omega)}{\pi R^4 \theta^*(\omega)} \quad (2.2)$$

Les fonctions harmoniques de C^* et θ^* peuvent s'écrire sous cette forme complexe (ég. 2.3 et 2.4) :

$$C^*(\omega) = C_0 \cdot e^{j(\omega t + \delta)} \quad (2.3)$$

$$\theta^*(\omega) = \theta_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (2.4)$$

Les parties réelles G' (module de conservation) et imaginaire G'' (module de perte) du module de cisaillement complexe s'écrivent donc de la manière suivante (éq. 2.5 et 2.6) :

$$G'(\omega) = \frac{2hC_0 \cos(\delta)}{\pi R^4 \theta_0} \quad (2.5)$$

$$G''(\omega) = \frac{2hC_0 \sin(\delta)}{\pi R^4 \theta_0} \quad (2.6)$$

Ainsi, la viscosité complexe (η^*) est donnée par l'équation 2.7 :

$$\eta^* = \frac{\sqrt{(G'^2 + G''^2)}}{\omega} \quad (2.7)$$

Les paramètres viscoélastiques (module de conservation et perte, viscosité complexe) des matériaux ont été déterminés entre 170 et 195 °C sous air, à l'aide d'un rhéomètre rotationnel à déformation imposée de modèle ARES de la société TA Instruments (piloté par le logiciel TA Orchestrator), équipé de géométries plan/plan de 25 mm de diamètre. Les tests ont été réalisés à une déformation comprise entre 0,05 % et 10 % (correspondant au domaine viscoélastique linéaire des divers matériaux identifié préalablement par des balayages en déformation entre 0,01 et 100 %), à une pulsation comprise entre 0,01 et 100 rad/s. Des essais de 15 minutes à vitesse constante (6,28 rad/s) ont été également réalisés pour s'assurer de la stabilité thermique des matériaux dans les conditions de mesure.

Pour les matériaux composites, l'utilisation de l'option "*multiwave*" (test oscillatoire avec superposition de fréquences) dans le logiciel TA Orchestrator s'est avérée nécessaire pour la détermination des propriétés viscoélastiques. Ces matériaux ne sont en effet pas stables dans le temps aux températures d'essais (2 minutes environ). En conséquence, huit pulsations distinctes (0,5; 1; 3; 6; 10; 20; 50 et 100 rad/s) ont été ciblées afin de réduire à 12 secondes environ le temps nécessaire à la mesure.

Tous les essais ont été menés sur des disques entre 1 et 2 mm d'épaisseur préalablement découpés sur des plaques obtenues par moulage par compression entre

150 et 195 °C à 100 bars pendant 3 à 5 minutes environ. Trois échantillons par matériau ont été analysés.

- Les masses molaires viscosimétriques des différents compounds sont déterminées par **viscosimétrie en solution** suivant la norme ISO 1628-1 [208], grâce à un dispositif Ubbelohde (modèle 0C). L'analyse du temps d'élution du solvant (chloroforme) et de solutions diluées (à différentes concentrations) permet de remonter aux masses molaires de la phase polymère des échantillons via les paramètres de Mark-Houwink du PLA dans du CHCl₃ à 25 °C (Eq. 2.8).

$$M_v = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.8)$$

Où M_v est la masse molaire viscosimétrique et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque de l'échantillon.

Avec :

$K = 4,41 \cdot 10^{-4}$ et $\alpha = 0,72$: constantes caractéristiques dépendant du PLA, du chloroforme et de la température (25 °C) de la solution [27].

Les essais ont été effectués sur des compounds étuvés sous vide à 50 °C pendant environ 15 heures, puis dissous (à des concentrations de 0,25 ; 0,5 et 1 g/dL) dans le chloroforme à température ambiante pendant une nuit. Dans le cas des échantillons contenant des fibres, les solutions ont été filtrées à l'aide d'un verre fritté de porosité 4 avant essai. La masse molaire viscosimétrique correspond à une moyenne calculée sur trois échantillons.

2.4.3 Analyses physico-chimiques

- **Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w)** (éq. 2.9 et 2.10) ainsi que **l'indice de polymolécularité (I_p)** (éq. 2.11) des deux grades de PLA ont été déterminées en chromatographie d'exclusion stérique grâce à un appareil Waters équipé d'une colonne ayant pour phase stationnaire du gel polystyrène/divinylbenzène sphérique hautement réticulé. La phase mobile est du tétrahydrofurane (THF), le débit est de 1 cm³ et la température de l'ordre de 30 °C. 4 mg de PLA sont dissous dans 3 ml de solvant (THF) pendant une nuit. La solution obtenue est ensuite filtrée (filtre Millipore) avant l'injection dans l'appareil. Le détecteur utilisé est un refractomètre Waters-410 et

les valeurs obtenues sont exprimées par rapport à des références de polystyrène. Deux échantillons de chaque grade ont été analysés. Cette analyse est effectuée dans le but de savoir l'indice de polymolécularité (I_p) des PLA. Les essais ont été réalisés au Centre de recherche sur les Biopolymères Artificiels (CRBA) de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM) de la faculté de pharmacie de Montpellier.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x} \quad (2.9)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x} \quad (2.10)$$

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.11)$$

n_x et M_x représentent le nombre et la masse de macromolécules

- **La fraction de gel** contenue dans les échantillons réticulés est déterminée par l'équation 2.12 [65,184], après leur dissolution dans du chloroforme à 90 °C pendant 24 h dans un montage de Soxhlet (fig.2.8). Trois essais par échantillon ont été réalisés.

$$\text{Fraction de gel (\%)} = \frac{W_g}{W_0} \times 100 \quad (2.12)$$

Où W_0 est la masse initiale de l'échantillon et W_g sa masse résiduelle après dissolution

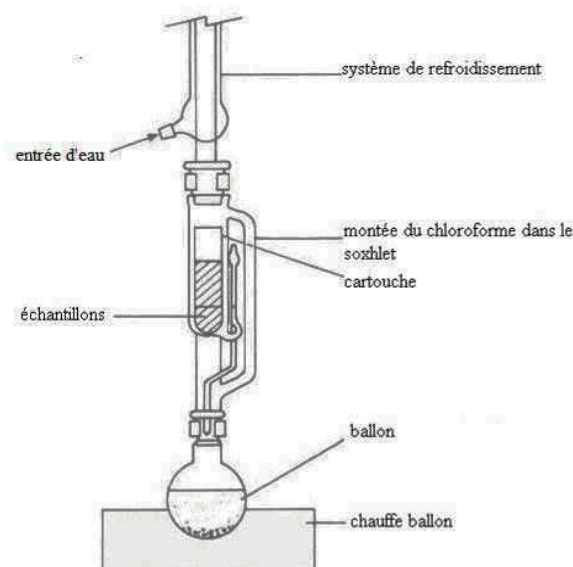


Figure 2.8 : Montage de Soxhlet

- **La masse volumique apparente (ρ) des produits alvéolaires et non alvéolaires extrudés** est évaluée à partir de la masse (m) d'un volume (V) donné d'échantillons. Ceux-ci sont prélevés dans les bandes extrudées, puis laissés en salle conditionnée en température à 23 °C environ, pendant trois jours au minimum. Les dimensions des échantillons ($80 \times 30 \times 1,5 \text{ mm}^3$ environ) sont mesurées au pied à coulisse. Leur masse (m) est mesurée grâce à une balance Mettler AT250, avec une précision de 0,01 mg près. La masse volumique apparente (ρ), exprimée en kg/m^3 , est alors déduite de l'équation 2.13. Le résultat final correspond à la moyenne des masses volumiques évaluées sur 5 échantillons.

$$\rho = \frac{m}{V} \times 10^6 \quad (2.13)$$

Avec :

m : la masse, en gramme

V : le volume, en millimètre cubes

- **La fraction volumique de vide** des produits alvéolaires (V_f) exprimée en % est déterminée par l'équation 2.14 à partir des masses volumiques apparentes des échantillons alvéolaires et massifs.

$$V_f = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}\right) \times 100 \quad (2.18)$$

Avec :

ρ_p : masse volumique apparente du PLA massif extrudé

ρ_f : masse volumique apparente du PLA alvéolaire extrudé.

- **La masse volumique réelle des fibres** a été déterminée grâce à un pycnomètre à gaz (hélium) de marque Micromeritics Accupyc 1330 utilisé pour la détermination du pourcentage volumique de cellules ouvertes des produits alvéolaires (voir § 2.4.4.1). Une quantité donnée de fibre est déposée dans le porte-échantillon de l'appareil pour être ensuite analysée. 3 mesures par échantillon ont été effectuées.
- **La masse volumique aérée des fibres** est obtenue à l'aide d'un testeur de poudre de marque Hosokawa (modèle PT-N). Cet appareil est composé d'une trémie vibrante

permettant de contrôler l'intensité de l'écoulement des fibres dans une coupe fixe de volume connu (100 cm^3). Une fois que la coupe est remplie, l'excédent de fibres se trouvant au-dessus de la coupe est enlevé à l'aide d'une raclette (araser au niveau du bord supérieur de la coupe). La coupe pleine est alors posée sur une balance reliée à l'appareil pour la détermination de la masse volumique aérée. Cette masse volumique correspond donc au poids des fibres divisé par 100, puisque le volume de la coupe est de 100 cm^3 . Le résultat est moyenné sur 3 échantillons.

- **La surface spécifique (S_{BET}) des fibres** de cellulose a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Elle désigne la superficie réelle de la surface d'une particule par opposition à sa surface apparente. Elle s'exprime généralement en m^2/g . Le principe de la mesure est basé sur la détermination de l'aire massique d'un solide, après dégazage, par adsorption d'une monocouche de gaz, par liaison Van Der Waals autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon. La mesure de la surface spécifique des fibres a été effectuée avec un appareil automatique de marque COULTER SA 3100, par adsorption d'azote. Toutes les fibres analysées ont subi un dégazage de 15 heures, sous balayage d'azote à température ambiante.

2.4.4 Analyse structurale

2.4.4.1 Structure cellulaire

La structure alvéolaire est observée sous une pression de 0,83 torr et une tension d'accélération de 15 kV avec un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) FEI Company, type Quanta 200 FEG, avec un grossissement $\times 250$. Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une pince dans les bandes extrudées, trempés dans l'azote liquide de façon à obtenir une découpe franche, perpendiculairement à la direction de l'écoulement. Pour chaque échantillon, 10 images situées dans la zone centrale de l'échantillon ont été analysées à l'aide du logiciel de traitement d'images OPTIMAS 6.5. Approximativement 300 cellules ont été sélectionnées. L'ensemble des données est exporté vers Excel[®] pour être ensuite analysé.

Cependant, les cellules demeurent trop difficiles à distinguer de leur environnement pour que le logiciel puisse les identifier automatiquement. En conséquence, le contour des cellules est dessiné manuellement avec une tablette graphique (modèle Bamboo Fun de la société Wacom) avant analyse. Les images en niveau de gris sont ensuite converties en image

binaires (par un processus de seuillage) suffisamment contrastées pour permettre au logiciel d'analyser automatiquement les cellules. La démarche est la suivante (fig. 2.9) :

- acquisition de l'image initiale,
- traçage manuel des cellules,
- génération du tracé des contours sur fond noir,
- remplissage et seuillage des cellules

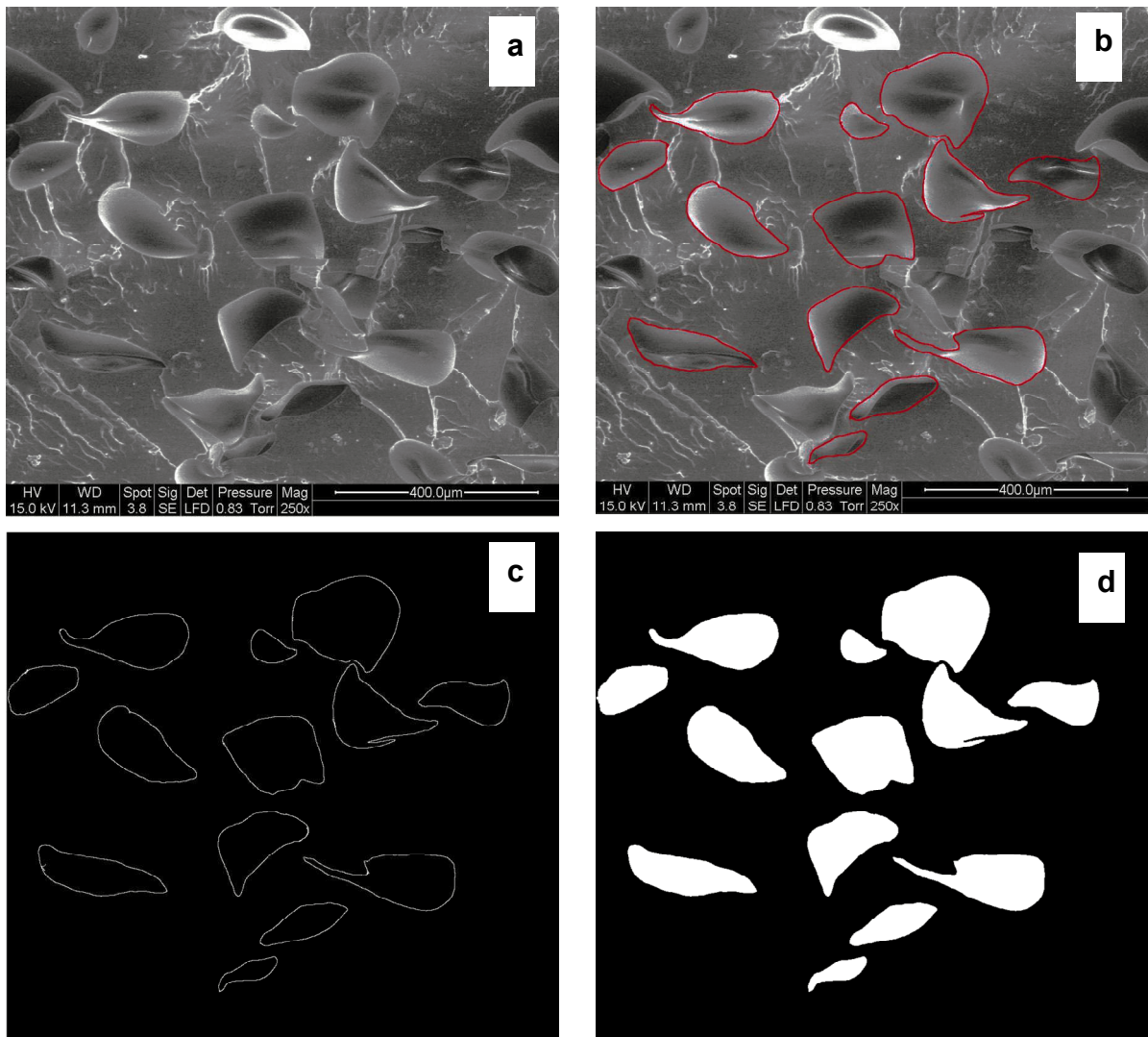


Figure 2.9 : Traitement d'image pour l'évaluation de la taille des cellules – **a**) image initiale; **b**) traçage des cellules; **c**) génération du tracé des contours sur fond noir **d**) remplissage et seuillage des cellules

- **Le diamètre équivalent** d_i calculé à partir de l'aire A_i de chaque cellule est donné par l'équation 2.15. Il est déterminé moyennant l'hypothèse que la section des cellules est circulaire (cercle équivalent)

$$d_i = 2\sqrt{A_i/\pi} \quad (2.15)$$

Toutefois, la valeur du diamètre de chaque objet est corrigée afin de limiter le biais lié au masque de mesure. Cette correction est basée sur la probabilité d'inclusion P des cellules dans le masque de mesure. En effet, seules les cellules complètement incluses dans le masque doivent être mesurées, tandis que celles qui sont intersectées par le masque de mesure ne sont pas prises en compte. Cependant, plus les cellules sont grosses, plus leur probabilité de couper le masque est élevée. Dans ce cas, la population des grosses cellules est sous-estimée.

Pour pallier ce problème, la méthode de correction du masque de mesure, développée par Miles et Lantuejoul [209] a été appliquée. La probabilité d'inclusion P correspond en effet au rapport de l'aire du masque érodé par la particule (correspond au rectangle circonscrit) sur l'aire du masque (l'aire de l'image) (fig. 2.10).

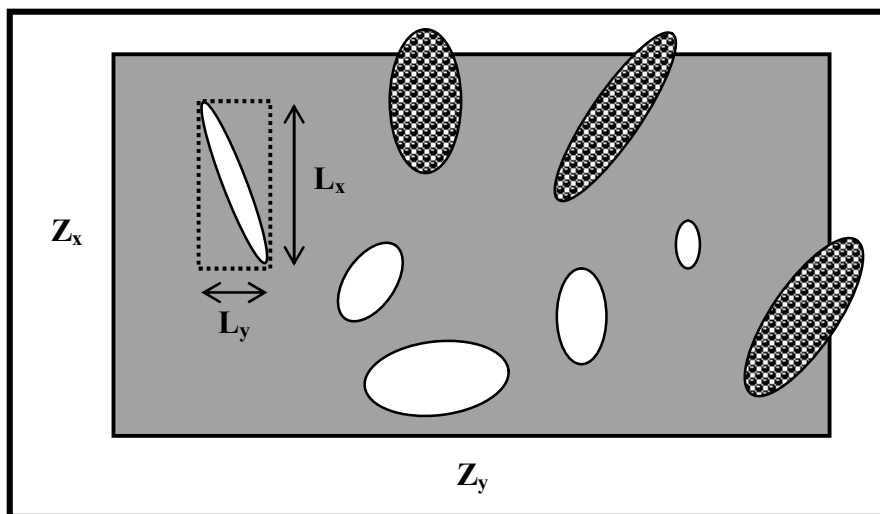


Figure 2.10 : Illustration de la méthode corrective de Miles et Lantuejoul [209]

- Z_x et Z_y représentent les cotés du masque de mesure
- L_x et L_y représentent la taille de la particule suivant X et Y du rectangle circonscrit respectivement (les cotés de ce rectangle sont parallèles aux bords de l'image).

Ainsi, la probabilité P est décrite suivant l'équation 2.16. Chaque particule sélectionnée est donc pondérée par l'inverse de cette probabilité, afin de corriger l'effet du masque de mesure.

$$P = \frac{(Z_x - L_x)(Z_y - L_y)}{Z_x Z_y} \quad (2.16)$$

Les grandeurs qui suivent sont calculées à partir de la détermination du diamètre équivalent d_i (éq. 2.15) de chaque cellule en tenant compte de la correction :

- **le diamètre moyen en nombre** $\overline{d_n}$ (éq. 2.17) et **en taille** $\overline{d_w}$ (éq. 2.18) des cellules.
 $1/P_i$ représente la pondération du diamètre de chaque cellule
- **l'indice de polydispersité** PDI du diamètre des cellules (éq. 2.19).
- **la densité de cellules** N_c (éq. 2.20) ou nombre de cellules par unité de volume de mousse (cellules/cm³)
- **l'épaisseur des parois cellulaires** δ (éq. 2.21)

$$\overline{d_n} = \frac{\sum_i \left(d_i \frac{1}{P_i} \right)}{\sum_i \left(\frac{1}{P_i} \right)} \quad (2.17)$$

$$\overline{d_w} = \frac{\sum_i \left(d_i^2 \frac{1}{P_i} \right)}{\sum_i \left(d_i \frac{1}{P_i} \right)} \quad (2.18)$$

$$PDI = \frac{\overline{d_n}}{\overline{d_w}} \quad (2.19)$$

$$N_c = \frac{1 - \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)}{\left(\frac{\pi \overline{d_n}^3}{6} \right)} \quad (2.20)$$

$$\delta = \overline{d_n} \left[\frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right)}} - 1 \right] \quad (2.21)$$

Un matériau alvéolaire, contenant une distribution en taille étroite, a une valeur de PDI qui est proche de 1. En conséquence, la taille des cellules est plus uniforme [12,210].

Dans le cas de la densité de cellules N_c (éq. 2.20) et l'épaisseur des parois cellulaires δ (éq. 2.21), les calculs sont faits en se basant sur l'hypothèse que les matériaux contiennent exclusivement des cellules de forme sphérique [160,162,174,204,210]. Bien que selon Gosselin et al. [211], les alvéoles ne sont pas vraiment sphériques (on s'en rend, d'ailleurs, compte sur la figure 2.9), ni isotropes dans le cas de l'extrusion et

l'injection moussage car des déformations interviennent dans la direction du flux, à cause des contraintes de cisaillement et d'élongation. Les modélisations les plus réalistes prennent en compte la déformation en considérant que les cellules ont la forme d'ellipsoïdes de révolution. De ce fait, plusieurs coupes sont nécessaires pour estimer les 3 axes de l'ellipsoïde [211,212]. En conséquence, nous avons opté pour le modèle le plus simple en faisant l'hypothèse que les cellules sont parfaitement sphériques, comme la majorité des auteurs [160,162,174,204,210].

L'incertitude relative de mesure sur les diamètres moyens en nombre (\bar{d}_n) et en taille (\bar{d}_w) des cellules, la densité de cellules (N_c), l'indice de polydispersité (PDI) de la distribution de taille des cellules et l'épaisseur des parois cellulaires (δ) est donnée dans le tableau 2.13. Ces valeurs sont déterminées en traitant un lot d'images 3 fois. Faute de pouvoir obtenir un écart type de mesure pour chaque lot d'images étant donné la pénibilité du processus d'analyse d'images, l'incertitude relative de mesure obtenue sur un lot d'images est utilisée pour le calcul de l'écart type de chaque paramètre structural des matériaux alvéolaires, en faisant l'hypothèse que l'erreur de mesure est toujours la même quelque soit le matériau analysé.

\bar{d}_n (%)	\bar{d}_w (%)	PDI (%)	N_c (%)	δ (%)
2,34	1,38	1,08	6,94	2,34

Tableau 2.13 : Incertitude relative de mesure sur les paramètres morphologiques des matériaux alvéolaires

Enfin, **la distribution de la taille des cellules** est ajustée par une loi log-normale suivant une estimation par maximum de vraisemblance. Les estimateurs de maximum de vraisemblance $E(x)$ (espérance) et $V(x)$ (variance) ainsi que la fonction de la densité de log-normale $f(x;\mu,\sigma^2)$ de paramètre μ et σ^2 sont décrits par les équations 2.22 à 2.26 :

$$E(x) = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (2.22)$$

$$V(x) = \left(\exp(\sigma^2) - 1\right)\exp(2\mu + \sigma^2) \quad (2.23)$$

$$f(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(\log(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.24)$$

Avec : $\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log(x_i)$ (2.25) et $\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\log(x_i) - \mu)^2$ (2.26)

- **Le taux de cellules ouvertes** (C_0) des produits alvéolaires extrudés est quantifié à l'aide d'un pycnomètre à gaz (Hélium) de marque Micromeritics AccuPyc 1330. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions moyennes $40 \times 30 \times 1,50 \text{ mm}^3$, découpées en deux parts égales avant leur introduction dans l'appareil. Le résultat est moyenné sur 3 échantillons environ. Pour chaque série, 3 mesures ont été réalisées.

Cet appareil est constitué de deux cellules qui sont en communication dont l'une comprenant une coupelle de mesure amovible (porte échantillon). La mesure est basée sur le principe de déplacement des fluides (gaz) d'Archimède. La loi physique correspondante est celle des gaz parfaits (éq. 2.27).

$$PV = nRT \quad (2.27)$$

P : la pression du gaz, en Pascal (Pa),

V : le volume occupé par le gaz, en mètre cube (m^3),

n : nombre de moles de gaz (mol),

R : constante des gaz parfaits, en joule par mole par Kelvin ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température en Kelvin (K).

Le principe consiste à mettre sous pression de gaz (hélium dans notre cas) la cellule contenant l'échantillon. La variation de la pression du gaz due à la présence de l'échantillon de volume connue V_g (volume géométrique) permet de déterminer le volume réel de l'échantillon V_r (volume occupé par les cellules fermées et la matière qui les enrobe). Par différence, on obtient le pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_0) qui est donné par l'équation 2.28 :

$$C_0 = \frac{V_g - V_r}{V_g} \times 100 \quad (2.28)$$

V_g : le volume déterminé au pied à coulisse.

V_r : le volume réel déterminé par pycnomètre.

2.4.4.2 Structure fibreuse

- Le **taux réel de fibres** contenu dans les compounds (produits extrudés en bi-vis) est obtenu par la mesure de la différence de masse d'une quantité de matière avant et après extraction par du chloroforme.

Pour mener les expériences, 2,5 g de compounds, étuvés à 50 °C ont été dissous dans 50 ml de chloroforme, sous agitation magnétique, pendant 3 heures, à température ambiante. Pendant ce temps, un verre fritté de porosité 4 est placé dans une étuve à 80 °C pendant 2 heures pour enlever une éventuelle trace d'eau ou de solvant. Puis, le verre fritté est refroidi dans un dessiccateur contenant du gel de silice pendant 10 minutes avant pesée. Après la solubilisation complète de la fraction composite, la solution est filtrée et les résidus restants sont lavés avec du chloroforme à l'aide d'un montage Büchner. Le verre fritté est placé encore une fois à l'étuve à 80 °C, pendant 2 heures, puis refroidi dans un dessiccateur pendant 10 minutes avant de le peser. 2 échantillons par mesure ont été effectués car la différence entre deux valeurs obtenues est inférieure à 5 % (ISO-11667) [213].

Le taux de fibres, M_f , exprimé en pourcentage par rapport à la masse initiale est calculé selon la formule suivante :

$$M_f(\%) = 100 - \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (2.29)$$

Avec :

m_1 : la masse initiale, du verre fritté,

m_2 : la masse initiale totale, du verre fritté et de l'échantillon,

m_3 : la masse finale totale après extraction, du verre fritté et du résidu.

Les fibres restantes sont récupérées afin de quantifier par analyse d'image leur éventuelle dégradation.

Il est important de préciser que des expérimentations dans les mêmes conditions ont été réalisées avec les fibres de cellulose non intégrées dans un matrice polymère, pour vérifier la non dégradation de la fibre par du chloroforme. Les fibres utilisées ne

contiennent pas de lignines, ni d'hémicelluloses et d'extractibles, ce qui facilite leur extraction sans modification (en tout cas de la masse initiale).

- Des mesures de **longueur** et de **diamètre** ont été effectuées sur les fibres initiales et après compoundage. Cette mesure permet de quantifier la dégradation éventuelle des fibres causée par les contraintes liées à l'extrusion.

La détermination de ces paramètres a été réalisée en trois étapes :

- extraction des fibres du composite (procédure explicitée précédemment)
- dispersion des fibres sur une lame de verre
- acquisition et l'analyse d'images

La dispersion des fibres est réalisée grâce à un appareil conçu pour la dispersion des particules de la société Malvern (cellule de dispersion de l'appareil Morphologi[®] G3), emprunté par l'université de Montpellier, constitué d'un système d'injection d'air à pression contrôlée. Une très faible quantité de fibres est déposée dans un porte échantillon (entonnoir en verre) de l'appareil. Ces fibres sont alors dispersées sur une lame de verre préalablement placée sur le plateau de l'appareil entouré d'une cloche en verre. Les paramètres de dispersion sont les suivantes :

- pression d'injection : 2 bars,
- temps d'injection : 0,3 secondes,
- temps de cycle total : environ 30 secondes.

Ces paramètres garantissent la non dégradation des fibres lors de leur dispersion sur la lame de verre.

Les fibres dispersées sont observées en transmission à l'aide d'un microscope optique de marque Leica LABORLUX 12 POL S, réglé sur un grossissement $\times 50$. Le microscope est équipé d'une caméra JVC 3-CCD, model KY-F55BE de haute résolution, reliée à un ordinateur. L'analyse d'image a été réalisée avec le logiciel OPTIMAS 6.5. Le contraste des images brutes (couleur RGB) est réglé dans un premier temps en utilisant un des trois canaux élémentaires (rouge), les images sont ensuite converties en images binaires par un processus de seuillage. Ceci permet au logiciel de distinguer automatiquement les fibres dans leur environnement. Les fibres de cellulose n'étant pas toutes rectilignes, un nettoyage manuel de l'image est nécessaire (suppression des fibres non conformes). Les fibres ayant un périmètre de 20 μm (valeur déterminée arbitrairement) ne sont pas prises en compte dans le calcul de leur taille car elles peuvent correspondre à d'éventuelles pollutions de l'échantillon. Pour chaque lot de fibres, 50 images au moins sont

nécessaires pour mesurer 1500 fibres environ, afin d'obtenir des valeurs statistiquement représentatives.

La détermination de la taille des fibres (longueur et diamètre) repose sur le calcul du diamètre de Feret (D_F) de chaque fibre qui est défini comme la distance comprise entre une direction donnée (α) et la parallèle à cette direction de telle sorte que l'ensemble de la projection de la fibre soit comprise entre ces deux parallèles (fig. 2.11). Ainsi, pour obtenir la longueur et le diamètre des fibres, on fait tourner la droite α autour de la fibre à 180 °C, afin de trouver une position pour laquelle D_F est maximal (longueur de la fibre), et une position pour laquelle D_F est minimal (le diamètre de la fibre). Les distributions de longueurs et de diamètres en nombre et en taille des fibres sont ensuite définies après avoir effectué la correction du masque de mesure, comme dans le cas de la porosité des produits alvéolaires. L'indice de polydispersité (PDI) ainsi que le facteur de forme (longueur sur diamètre) des fibres sont également calculés.

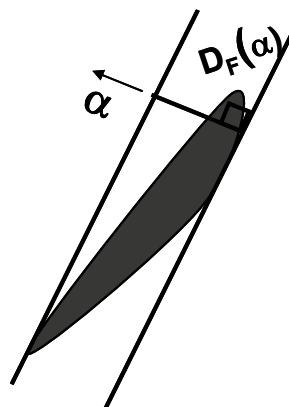


Figure 2.11 : Illustration du diamètre de Féret

Longueur moyenne en nombre :

$$\bar{L}_n = \frac{\sum_i \left(L_i \frac{1}{P_i} \right)}{\sum_i \left(\frac{1}{P_i} \right)} \quad (2.30)$$

Longueur moyenne en taille :

$$\bar{L}_w = \frac{\sum_i \left(L_i^2 \frac{1}{P_i} \right)}{\sum_i \left(L_i \frac{1}{P_i} \right)} \quad (2.31)$$

Indice de polydispersité de la longueur :
$$PDI = \frac{\bar{L}_n}{\bar{L}_w} \quad (2.32)$$

Diamètre moyen en nombre :
$$\bar{D}_n = \frac{\sum_i \left(D_i \frac{1}{P_i} \right)}{\sum_i \left(\frac{1}{P_i} \right)} \quad (2.33)$$

Diamètre moyen en taille :
$$\bar{D}_w = \frac{\sum_i \left(D_i^2 \frac{1}{P_i} \right)}{\sum_i \left(D_i \frac{1}{P_i} \right)} \quad (2.34)$$

Indice de polydispersité du diamètre :
$$PDI = \frac{\bar{D}_n}{\bar{D}_w} \quad (2.35)$$

2.4.5 Analyse mécanique

2.4.5.1 Traction uniaxiale

Il s'agit d'exercer une force de traction sur une éprouvette de dimension standardisée en suivant un processus de mise en charge à une vitesse de déplacement constante, ceci de manière à générer un état de contrainte uniaxiale et homogène au sein de la zone calibrée de l'éprouvette.

Une éprouvette est encastrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires. Le mors inférieur est relié à un bâti fixe composé d'un système dynamométrique pour la mesure des efforts. Le mors supérieur est relié à une traverse mobile à vitesse de déplacement contrôlée.

Cet essai permet de tracer une courbe dite de traction (évolution de la contrainte supportée par l'échantillon, en MPa, en fonction de l'allongement relatif exprimé en % de la longueur initiale). En général, l'exploitation des essais de traction ne prend en compte que les contraintes nominales (on ne tient pas compte de la réduction d'aire de la section transversale). De cet essai, les caractéristiques suivantes peuvent être déduites :

- Les contraintes nominales au seuil d'écoulement σ_y et à la rupture σ_r (éq. 2.36)

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2.36)$$

F représente la force appliquée et S_0 l'aire de la section initiale de l'éprouvette

- Les déformations nominales au seuil d'écoulement ε_y et à la rupture ε_r (éq. 2.37)

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.37)$$

Δl représente la différence entre la longueur finale l et initiale l_0 de l'éprouvette

- Le module d'élasticité ou module d'Young E (éq. 2.38)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.38)$$

σ et ε représentent la contrainte nominale et l'allongement relatif dans le domaine élastique.

De plus, pour suivre l'évolution du rapport résistance/masse (appelé contrainte spécifique) des différents matériaux réalisés, nous avons utilisé la notion d'indice de performance [214]. Un indice de performance est associé à un objectif, une fonction, une astreinte (géométrique ou mécanique) et un ensemble de variables libres et de variables spécifiées. Nous considérerons ici (de manière arbitraire) l'indice de performance associé au paramétrage suivant :

- Objectif : minimisation de la masse d'une poutre de section quelconque (mais constante sur toute sa longueur) ;
- Fonction : sollicitation en traction uniaxiale ;
- Astreintes : la contrainte dans la poutre ne doit pas excéder la résistance en traction (quantifiée soit par σ_y soit par σ_r). La longueur L de la poutre est fixée ;
- Variables : géométrie de la section de la poutre.

Dans ces conditions, l'indice de performance à maximiser vaut : σ/ρ (appelé contrainte spécifique dans notre cas). ρ représente la masse volumique du matériau. Cet indice nous renseigne sur le meilleur choix parmi les matériaux étudiés compte tenu du paramétrage défini plus haut.

Le comportement mécanique en traction des matériaux (alvéolaires, composites, massifs) extrudés est caractérisé suivant la norme ISO 527-2 [215] sur éprouvettes haltères (type 5A) prélevées à l'emporte pièces, parallèlement à la direction d'extrusion, préalablement conditionnées au moins 3 jours à température ambiante (23 °C). Les essais sont réalisés à température ambiante grâce à un dynamomètre Zwick Z010 équipé d'une cellule de force de 0,5 kN. La vitesse de traverse est fixée à 2 mm/min. Les résultats correspondent à une moyenne des mesures sur 10 échantillons.

2.4.5.2 Flexion trois points

L'essai de flexion trois points permet de solliciter en flexion une éprouvette reposant sur deux appuis en appliquant une charge sur un appui équidistant des deux premiers appuis, et de mesurer à chaque instant la flèche maximale correspondante.

La contrainte σ_f et la déformation ε_f en flexion ont pour expression (éq. 2.39 et 2.40) :

$$\sigma_f = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (2.39)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 \times h \times Y}{L^2} \quad (2.40)$$

Avec F la force, L la portée, b et h respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette et Y la flèche maximale correspondante.

Le module de flexion E_f (éq. 2.41) est alors déduit à partir des deux relations précédentes :

$$E_f = \frac{L^3}{4 \times b \times h^3} \times \frac{F}{Y} \quad (2.41)$$

De plus, pour suivre l'évolution du rapport module de rigidité/masse (appelé module spécifique) des différents matériaux réalisés, nous avons utilisé comme dans le cas des essais en traction la notion d'indice de performance [214]. Nous considérerons ici (de manière arbitraire) l'indice de performance associé au paramétrage suivant :

- Objectif : minimisation de la masse d'une poutre de section rectangulaire (mais de hauteur et de longueur constante) ;

- Fonction : sollicitation en flexion trois points ;
- Astreintes : La hauteur h et la longueur L de la poutre sont fixées ;
- Variables : largeur de la poutre.

Donc, l'indice de performance à maximiser vaut : E/ρ (appelé module spécifique dans notre cas). Cet indice nous renseigne sur le meilleur choix parmi les matériaux étudiés compte tenu du paramétrage défini précédemment.

Le comportement mécanique en flexion 3 points des matériaux réalisés a été évalué (mesure du module de flexion uniquement) suivant la norme ISO 178 [216] sur des échantillons ($150 \times 25 \times 1,5 \text{ mm}^3$) découpés à la scie à ruban perpendiculairement à la direction d'extrusion et conditionnés au moins trois jours à température ambiante ($23 \text{ }^\circ\text{C}$). Les essais sont réalisés à température ambiante grâce au dynamomètre décrit précédemment, équipé d'une cellule de force de 2,5 kN. La vitesse de traverse est fixée à 10 mm/min et la flèche maximale à 25 mm. La distance entre les appuis est de 130 mm. Les résultats correspondent à une moyenne des mesures sur 10 échantillons.

CHAPITRE 3 : EXTRUSION MOUSSAGE DU PLA

Les propriétés structurales, mécaniques ainsi que la masse volumique ou la fraction de vide des matériaux alvéolaires dépendent des paramètres matériaux ainsi que des paramètres de mise en œuvre utilisés.

Ainsi, ce chapitre s'intéressera à l'optimisation du procédé d'extrusion moussage du PLA en mono-vis, avec pour but principal la réduction de la masse volumique du produit final. L'influence des paramètres matériaux sera présentée à travers une étude de l'extrusion moussage du PLA irradié par des rayons gamma d'une part et une étude de l'incorporation d'allongeur de chaînes dans le PLA d'autre part.

3.1 Caractérisation des matériaux avant expansion

3.1.1 PLA

Alors que les masses molaires (M_v , M_n et M_w) des deux grades de PLA sont similaires (tab. 3.1), le PLA 7000D[®] présente une température de fusion (T_f), une température de transition vitreuse (T_g) et un taux de cristallinité (χ) plus faibles (respectivement de 20 °C, 7 °C et 5 %) que ceux du PLA 4032D[®] (tab. 3.2). Ces différences sont vraisemblablement à lier à celle de la pureté optique (pourcentage de D- et de L- lactique) des deux polymères [27,36]. Le PLA 7000D[®] contient en effet 2,7 fois plus d'unités D-lactique (6,4 %) que le PLA 4032D[®] (2,4 %) (paramètres déterminés par analyse polarimétrique par le Centre de recherche sur les Biopolymères Artificiels CRBA de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron IBMM de la faculté de pharmacie de Montpellier).

Polymères	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p	M_v (g/mol)
PLA 7000D	189757 ± 5270	338134 ± 5827	1,78 ± 0,02	90438
PLA 4032D	183830 ± 1069	354420 ± 1508	1,93 ± 0,02	89563

Tableau 3.1 : Paramètres moléculaires des deux grades commerciaux de PLA (M_n : masse molaire en nombre, M_w : masse molaire en poids, I_p indice de polydispersité, M_v masse molaire viscosimétrique)

Polymères	T_g (°C)	T_f (°C)	χ_c (%)	ρ_p (kg/m ³)
PLA 7000D	61,4 ± 0,2	152,8 ± 0,7	28,3 ± 0,8	1329 ± 3
PLA 4032D	68,6 ± 0,7	172,8 ± 1,3	33,5 ± 1,9	1332 ± 11

Tableau 3.2 : Propriétés thermiques et physiques des deux grades commerciaux de PLA

En revanche, les deux grades de PLA ne présentent aucune différence notable en termes de **stabilité thermique** (fig. 3.1). Pour les deux matériaux, la dégradation thermique est très rapide avec une perte de masse de 97 % entre 329 °C et 356 °C. La dégradation des résidus est plus lente (entre 356 °C et 449 °C).

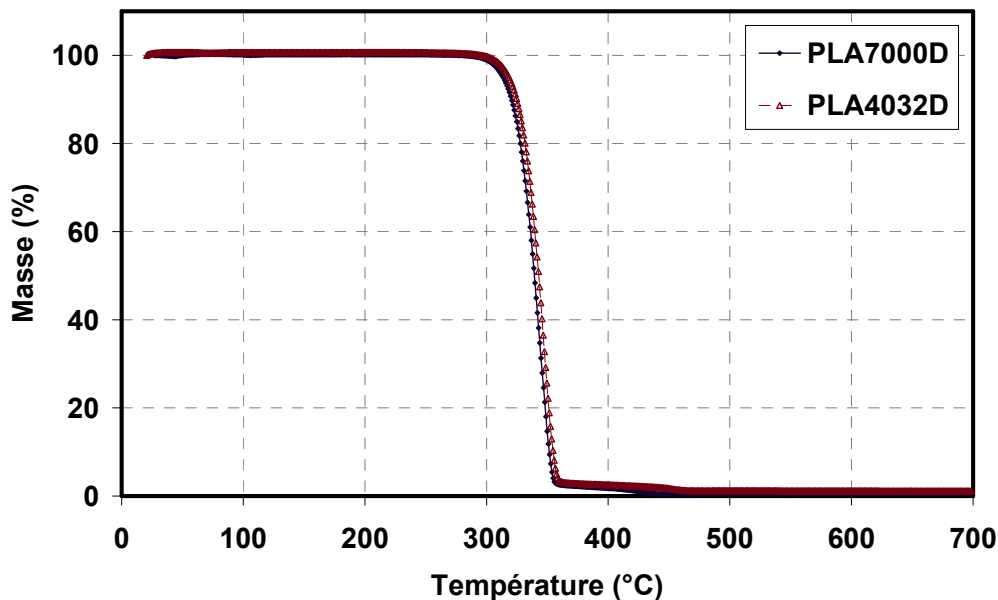


Figure 3.1 : Dégradation thermique des deux grades commerciaux de PLA entre 20 °C et 700 °C à 5 °C/min sous air synthétique

Enfin, le comportement **rhéologique en régime dynamique** des deux grades de PLA à l'état fondu est très similaire. Ils présentent tous deux un plateau newtonien aux faibles fréquences de sollicitation (avec des viscosités newtoniennes limites très voisines quoique que légèrement supérieure pour le grade 4032D (6 029 Pa.s) par rapport à celle du grade 7000D (5 591 Pa.s)) et tendent vers un comportement pseudo-plastique (avec des indices de pseudo-plasticité similaires) pour des pulsations supérieures à 10 rad/s (fig. 3.2). La viscosité complexe est modélisée par la loi de Carreau [55]. De même, aucune différence significative est observée entre ces deux grades en termes d'évolution des modules de conservation (G') et de pertes (G'') dans le domaine de fréquences considéré (fig. 3.3). Ces résultats sont cohérents avec les mesures de masses molaires présentées précédemment et

on notera que la différence de pureté optique n'est pas suffisante pour induire une modification significative du comportement en écoulement à l'état fondu.

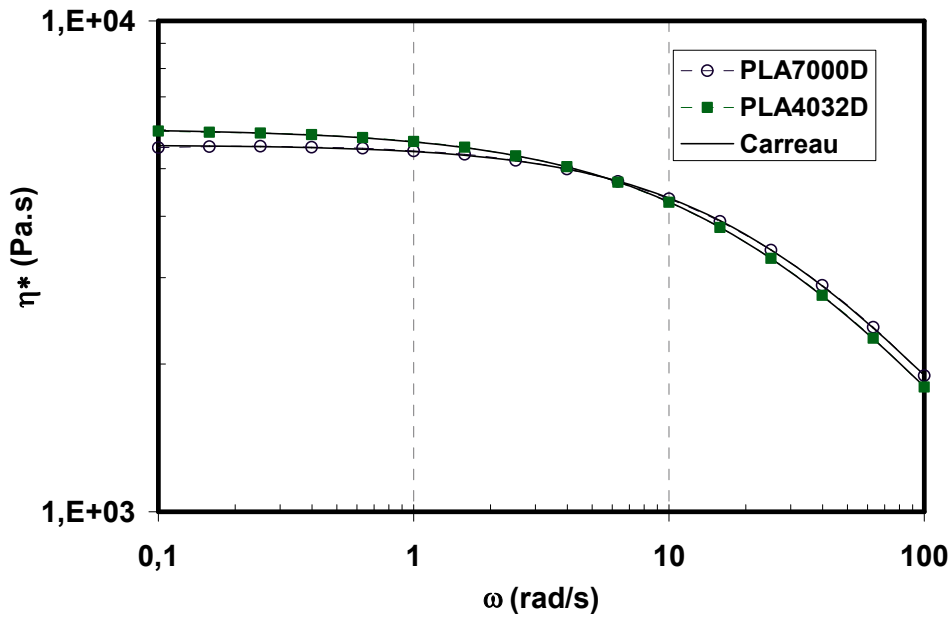


Figure 3.2 : Comparaison de l'évolution de la viscosité complexe (η^*) des deux grades de PLA commerciaux à l'état fondu (170 °C, 1 % de déformation)

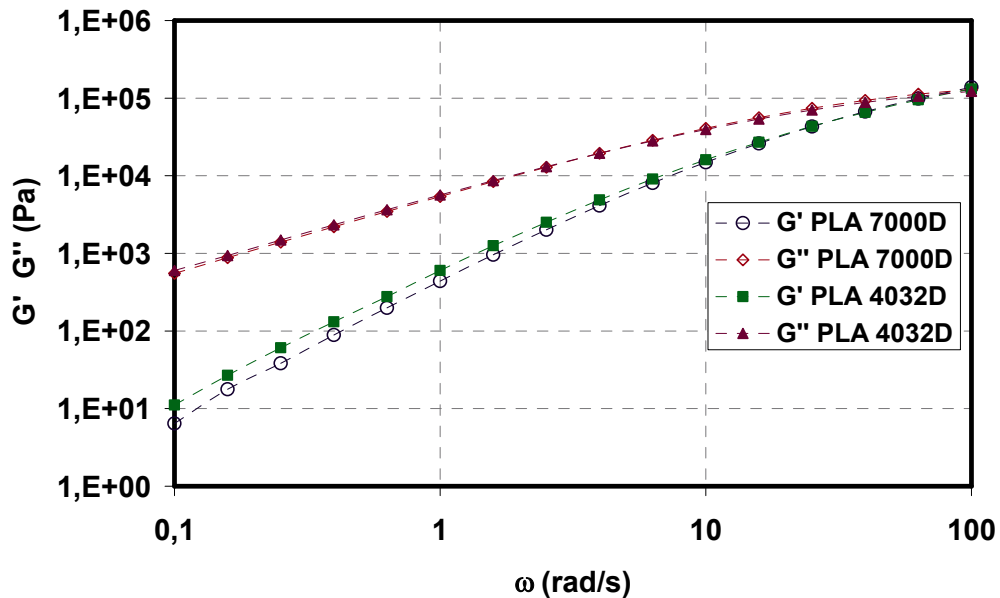


Figure 3.3 : Comparaison des modules de conservation (G') et de perte (G'') des deux grades de PLA commerciaux à l'état fondu (170 °C, 1 % de déformation)

3.1.2 PLA modifié

3.1.2.1 PLA irradié

Certains auteurs rapportent une réduction significative du **taux de cristallinité** induit par l'**irradiation** [61,64,217] qui résulterait d'une interférence (à cause de la densité de réticulation des chaînes du PLA) entre la structure réticulée et la cristallisation lorsque la température augmente. Ce résultat n'est pas observé ici. En effet, l'irradiation, quelle que soit la dose, n'affecte pas de façon significative les propriétés thermiques (températures de fusion et de transition vitreuse, taux de cristallinité) du PLA 7000D[®] et de ses compounds contenant le TAIC (tab. 3.3). Les **températures de fusion** et de **transition vitreuse** ainsi que les taux de cristallinité des matériaux ayant subi la même histoire thermomécanique (aucune transformation pour les PLA irradiés sans TAIC à comparer au PLA 7000D[®] et extrusion pour les compounds irradiés en présence de TAIC à comparer au PLA 7000D[®] extrudé) sont similaires. On notera en revanche que l'extrusion en bi-vis entraîne une réduction drastique du taux de cristallinité (compris entre 0 et 2 % après extrusion, avec ou sans TAIC).

Matrice	Dose γ (kGy)	TAIC (%)	T _g (°C)	T _f (°C)	χ_c (%)
PLA7000D ext	0	0	62,7 ± 1,5	153,3 ± 0,3	2,3 ± 1,2
PLA7000D	0	0	61,4 ± 0,2	152,8 ± 0,7	28,3 ± 0,8
PLA5/0	5	0	63,7 ± 1,1	154,4 ± 1,6	35,0 ± 1,0
PLA10/0	10	0	63,6 ± 0,9	156,2 ± 1,5	35,4 ± 1,0
PLA25/0	25	0	62,2 ± 0,2	157,6 ± 0,9	32,5 ± 0,2
PLA50/0	50	0	60,0 ± 0,0	156,0 ± 1,0	33,6 ± 0,7
PLA 5/1	5	1	59,1 ± 0,2	151,0 ± 0,2	0,3 ± 0,2
PLA10/1	10	1	59,0 ± 0,0	151,5 ± 0,5	0,5 ± 0,1
PLA25/1	25	1	58,7 ± 0,1	149,9 ± 0,1	1,7 ± 0,3
PLA5/3	5	3	60,1 ± 1,2	151,6 ± 1,1	0,7 ± 0,4
PLA10/3	10	3	58,6 ± 0,4	149,3 ± 0,5	0,6 ± 0,2

Tableau 3.3 : Propriétés thermiques des compounds à base de PLA 7000D[®] irradiés avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3%) et doses d'irradiation (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy et 50 kGy) par des rayons- γ

De même, l'extrusion entraîne une dégradation de la matrice PLA 7000D[®] qui se traduit par une réduction de 11 % environ de la **masse molaire viscosimétrique** (fig. 3.4) que l'on peut

attribuer à une hydrolyse du polymère pendant la transformation, induite par le taux d'humidité résiduel contenu dans les granulés [218]. L'irradiation, seule, conduit également à une dégradation du PLA puisque la masse molaire viscosimétrique des échantillons irradiés sans TAIC diminue de 15 à 59 % suivant la dose (5 à 50 kGy) par rapport au polymère simplement extrudé. Ce comportement peut être attribué au mécanisme de scission des liaisons les plus faibles de la chaîne moléculaire sous l'action de l'énergie apportée par le rayonnement [25]. L'ajout d'une faible quantité (1 % en masse) de TAIC dans le PLA, couplé à une dose modérée (5 et 10 kGy) permet néanmoins de limiter la chute de masse molaire viscosimétrique par rapport à celle du grade commercial. La réticulation induite par la présence de TAIC compense, en termes de masse molaire viscosimétrique, les coupures de chaînes induites par le compoundage (hydrolyse) et l'irradiation seule (fig. 3.4). Pour des taux d'incorporation d'agent réticulant et/ou des doses d'irradiation supérieures, on peut imaginer une augmentation du taux de réticulation qu'il n'est cependant pas possible de mettre en évidence par la mesure de la masse molaire viscosimétrique dans la mesure où les compounds correspondant ne sont plus solubles dans le chloroforme. Cette hypothèse est néanmoins confirmée par la mesure des **fractions de gel** (fig. 3.5) conforme aux résultats rapportés par d'autres équipes [61,64,217].

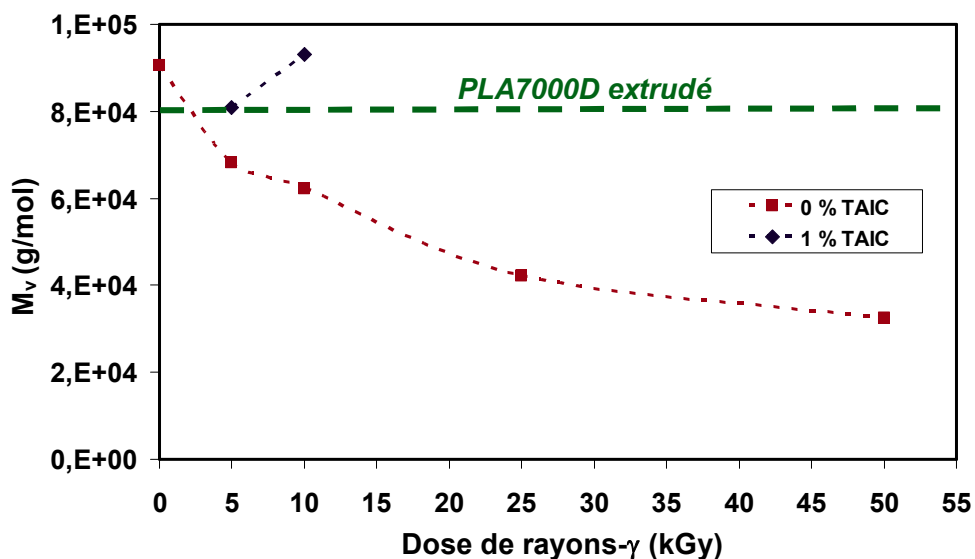


Figure 3.4 : Evolution de la masse molaire viscosimétrique (M_v) du PLA 7000D® dans le chloroforme en fonction du pourcentage massique de TAIC (0 % et 1 %) et de la dose d'irradiation (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy et 50 kGy)

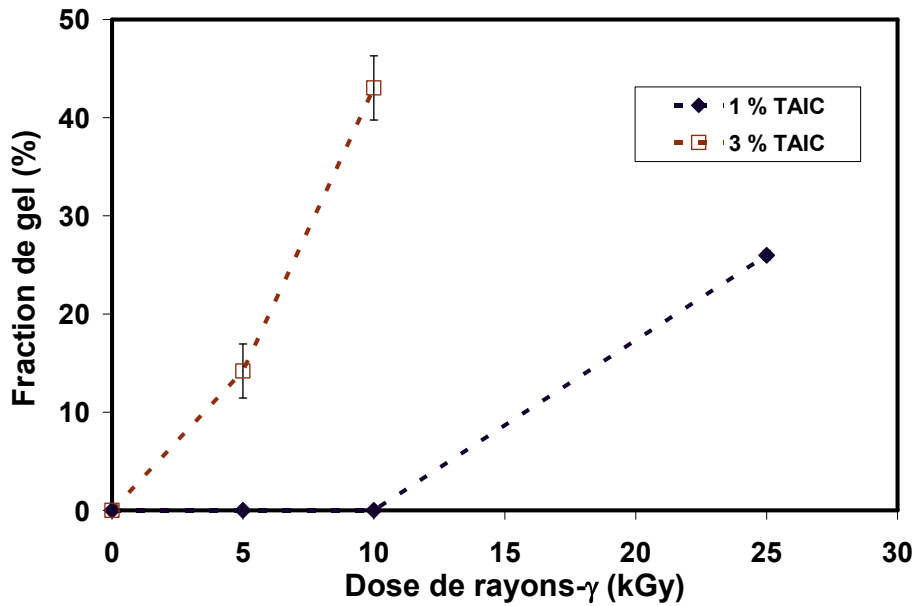


Figure 3.5 : Evolution de la fraction de gel des échantillons de PLA 7000D® mélangés à 1 % et 3 % de TAIC en fonction de la dose de rayons- γ (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy)

En revanche, l'ajout de TAIC et/ou l'irradiation n'ont aucune incidence sur le processus de **dégradation thermique** (toujours observé en une seule étape) ni sur les températures de début et de fin de dégradation (tab. 3.4) et donc sur la stabilité thermique des échantillons. Ce résultat est contradictoire avec celui rapporté par Yang et al. [69] dans le cas d'une réticulation induite par la présence d'un mélange de TAIC et de peroxydes. Cette différence est probablement due au procédé de réticulation différent et au PLA utilisé.

Matrice	Dose γ (kGy)	TAIC (%)	T_{in} (°C)	T_{fin} (°C)
PLA7000D	0	0	$329 \pm 0,3$	$356 \pm 0,1$
PLA5/0	5	0	$327 \pm 0,4$	$355 \pm 1,1$
PLA10/0	10	0	$326 \pm 1,4$	$354 \pm 1,0$
PLA25/0	25	0	$325 \pm 1,8$	$353 \pm 0,5$
PLA50/0	50	0	$325 \pm 0,6$	$354 \pm 0,2$
PLA5/1	5	1	$330 \pm 0,8$	$352 \pm 0,3$
PLA10/1	10	1	$330 \pm 0,4$	$354 \pm 0,3$
PLA25/1	25	1	$329 \pm 0,9$	$355 \pm 0,6$
PLA5/3	5	3	$330 \pm 0,9$	$351 \pm 0,7$
PLA10/3	10	3	$328 \pm 0,7$	$350 \pm 0,5$

Tableau 3.4 : Propriétés thermiques en ATG des différents matériaux de PLA 7000D® irradiés avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d'irradiation (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy et 50 kGy) par des rayons- γ – T_{in} et T_{fin} : températures initiale et finale de dégradation

Enfin, l'irradiation affecte de façon très significative le **comportement rhéologique** des échantillons, en cohérence avec l'évolution des masses molaires. En effet, en l'absence de TAIC (fig. 3.6 et 3.7), la **viscosité complexe** et le **module de conservation** décroissent fortement au fur et à mesure de l'augmentation de la dose d'irradiation, ce qui n'est pas favorable, a priori, à l'amélioration de l'aptitude au moussage recherchée. On notera par ailleurs que l'irradiation, sans agent de réticulation, entraîne un élargissement du domaine newtonien vers les fréquences de sollicitation élevées.

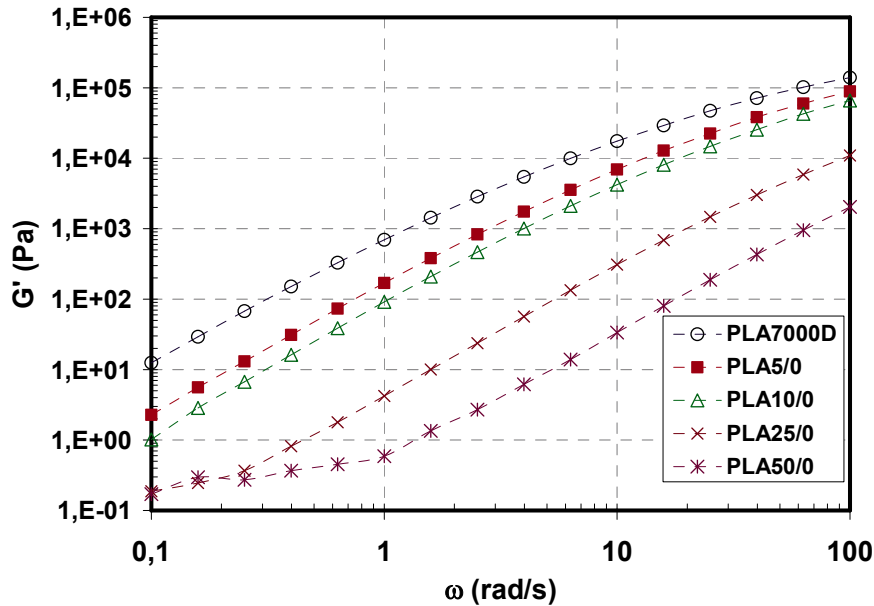


Figure 3.6 : Effet de l'irradiation sur le module de conservation du PLA7000D® non extrudé (170 °C, 10 % de déformation)

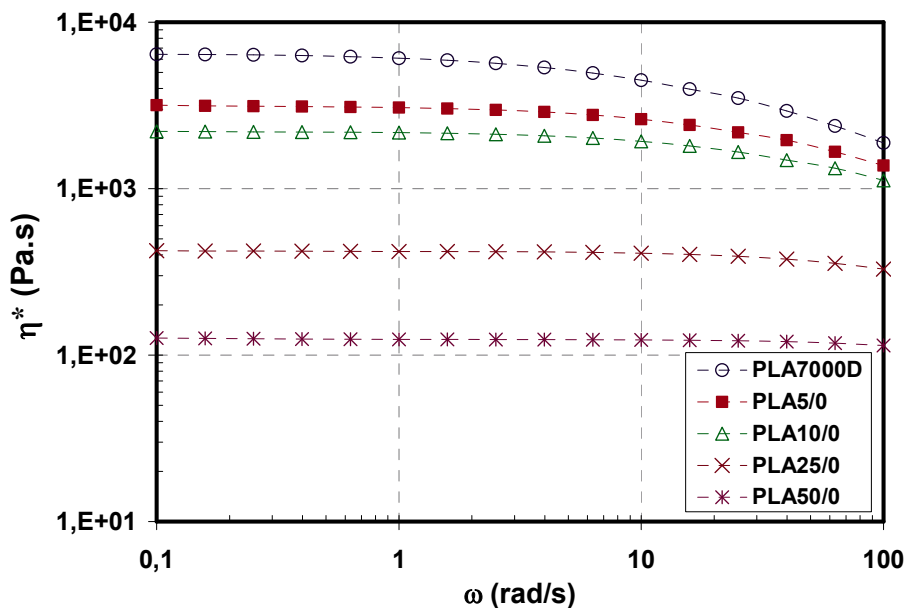


Figure 3.7 : Effet de l'irradiation sur la viscosité complexe du PLA7000D® non extrudé (170 °C, 10 % de déformation)

Les viscosités complexes obtenues à faible fréquence de sollicitation après incorporation d'une faible quantité (1 % en masse) de TAIC puis irradiation confirment celles des masses molaires viscosimétriques (fig. 3.9). L'ajout de l'additif permet de compenser la dégradation induite par l'extrusion (chute de la masse molaire viscosimétrique, fig. 3.4) et de conserver ainsi, quelle que soit la dose d'irradiation jusqu'à 25 kGy, une viscosité newtonienne limite proche de celle du PLA 7000D[®] non extrudé. On notera par ailleurs que l'indice de pseudo-plasticité aux fréquences élevées est d'autant plus faible que la dose d'irradiation est élevée (fig. 3.9). En revanche, pour un taux d'incorporation de TAIC plus élevé (3 % en masse) le comportement du compound (PLA5/3) tend vers celui d'un polymère chargé, avec un décalage vers les basses fréquences du domaine newtonien, que l'on peut attribuer à l'augmentation significative de la fraction de gel (réticulés et répartis à l'intérieur de la matrice PLA) identifiée précédemment (fig. 3.5). Ces résultats, observés en termes d'évolution de la viscosité complexe à haute fréquence de sollicitation, sont confirmés par ceux obtenus en termes d'évolution du module de conservation (fig.3.8).

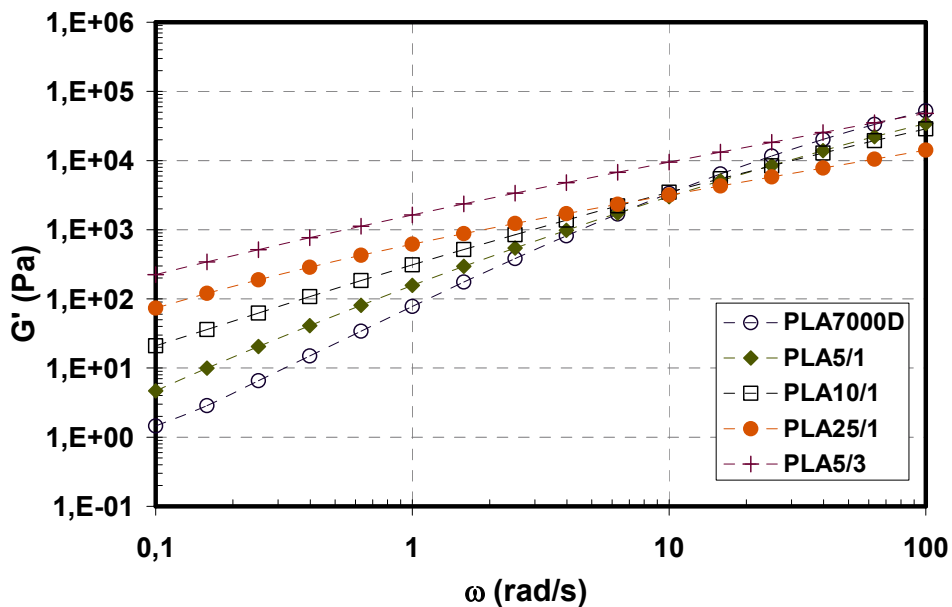


Figure 3.8 : Effet de l'irradiation sur le module de conservation (G') des compounds PLA/TAIC (195 °C et 10 % de déformation)

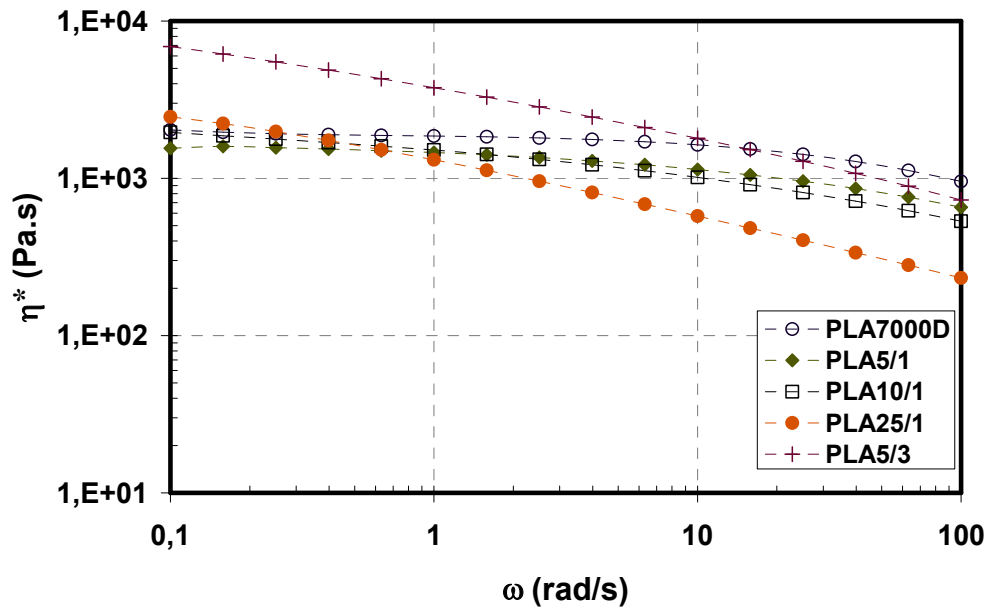


Figure 3.9 : Effet de l'irradiation sur la viscosité complexe (η^*) des compounds PLA/TAIC (195 °C et 10 %)

3.1.2.2 PLA/allongeur de chaînes

L'efficacité de l'**allongeur de chaînes** (également un agent réticulant) sélectionné dans la présente étude est confirmée. On observe en effet une très nette augmentation (47 % pour un taux d'incorporation de 3 % en masse) de la **masse molaire viscosimétrique** avec le taux d'incorporation de CESA (fig. 3.10). Il est ainsi possible d'ajuster cette masse en contrôlant le taux d'allongeur de chaînes incorporé. Ce résultat est cohérent avec ceux rapportés par d'autres équipes qui les attribuent à des mécanismes d'allongement et de branchement de chaînes moléculaires [26,67,219].

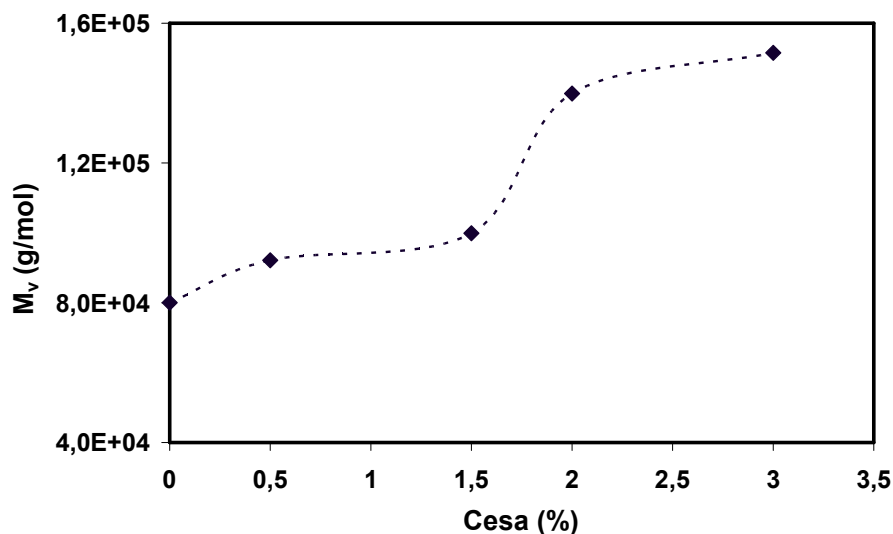


Figure 3.10 : Effet de l'allongeur de chaînes sur la masse molaire viscosimétrique (M_v) du PLA 7000D®

L'incorporation de l'allongeur de chaînes n'a pas d'effet significatif sur les **températures de fusion** et de **transition vitreuse** ni sur le **taux de cristallinité** des compounds [219]. En revanche, elle induit l'apparition d'une cristallisation froide (invisible sur le PLA 7000D[®] simplement extrudé dans les mêmes conditions) pendant la première montée en température entre 123 et 129 °C, en fonction du taux de CESA incorporé (tab. 3.5), à relier vraisemblablement à une réorganisation (branchement) des chaînes de PLA [26]. Elle n'affecte pas non plus la stabilité thermique du compound (fig. 3.30) contrairement à ce que rapportent Pilla et al. [26], car ces auteurs utilisent des taux d'incorporation nettement plus élevés (8 % en masse), pour une amélioration de la stabilité thermique insignifiante de 4 °C seulement.

Matrice	CESA (%)	T _g (°C)	T _f (°C)	T _c (°C)	χ _c (%)
PLA0C (extrudé)	0	62,7 ± 1,5	153,26 ± 0,26	–	2,3 ± 1,20
PLA0,5C	0,5	63,6 ± 0,1	153,2 ± 0,9	128,6 ± 1,9	0,0 ± 0,3
PLA1,5C	1,5	63,1 ± 0,3	151,9 ± 0,3	124,9 ± 0,4	0,0 ± 1,0
PLA2C	2	63,0 ± 0,7	151,2 ± 0,9	123,2 ± 1,1	0,0 ± 1,2
PLA3C	3	63,0 ± 0,7	151,3 ± 1,2	122,9 ± 1,7	0,0 ± 1,6

Tableau 3.5 : Effet de l'allongeur de chaînes sur les propriétés thermiques du PLA 7000D[®]

Matrice	CESA (%)	T _{in} (°C)	T _{fin} (°C)
PLA0C (extrudé)	0	329 ± 0,4	357 ± 0,2
PLA05C	0,5	327 ± 0,3	356 ± 0,2
PLA1,5C	1,5	329 ± 0,0	356 ± 1,2
PLA2C	2	328 ± 0,6	356 ± 0,7
PLA3C	3	328 ± 0,3	356 ± 0,8

Tableau 3.6 : Effet de l'allongeur de chaînes sur la stabilité thermique du PLA 7000D[®]

Enfin, l'effet de l'incorporation de l'allongeur de chaînes sur la masse molaire et le branchement est confirmé par l'analyse du **comportement rhéologique** des échantillons contenant de 0 à 3 % en masse de CESA (fig. 3.11 et 3.12). En effet, il a été observé conjointement :

- une augmentation significative (quatre décades pour un taux massique de CESA de 3 %) du **module de conservation** à basse fréquence de sollicitation (fig. 3.11), ce module évoluant peu avec le taux d'allongeur de chaînes à pulsation plus importante (100 rad/s)

- une augmentation tout aussi significative (deux décades pour un taux massique de CESA de 3 %) de la **viscosité newtonienne limite**, la viscosité à fréquence de sollicitation élevée évoluant peu avec le taux d'allongeur de chaînes
- une transition rapide avec le taux de CESA incorporé d'un comportement newtonien aux faibles fréquences de sollicitation vers un comportement pseudo-plastique sur toute la gamme de fréquences de sollicitation considérées.

Cette évolution de comportement, cohérente avec celle de la masse molaire (fig. 3.10) résulte de l'augmentation du taux d'enchevêtrement des macromolécules de PLA [67], déjà observée par Villalobas et al. [220] sur des mélanges PBT/PA.

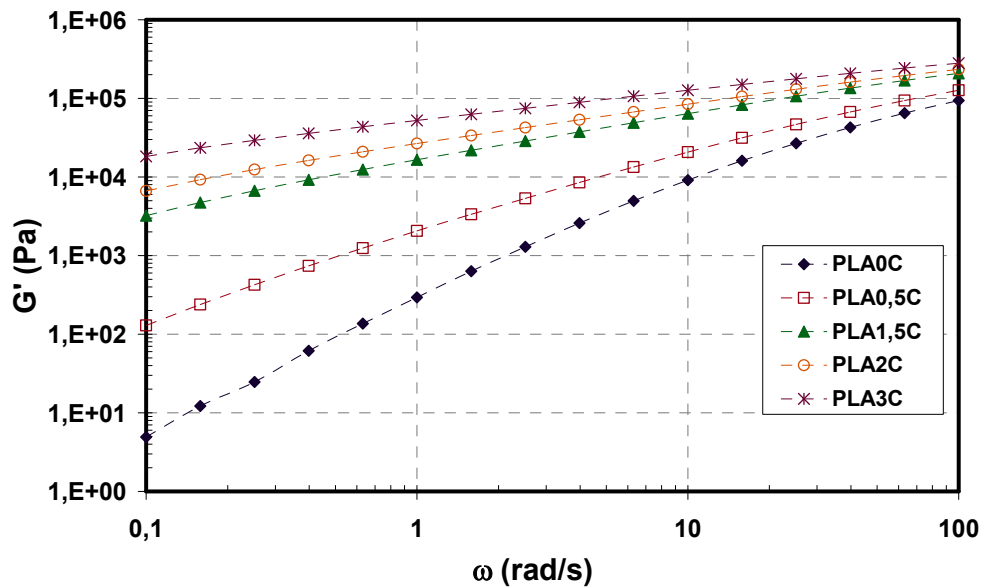


Figure 3.11 : Effet de l'allongeur de chaînes sur le module de conservation (G') du PLA 7000D[®] (180 °C, 1 % de déformation)

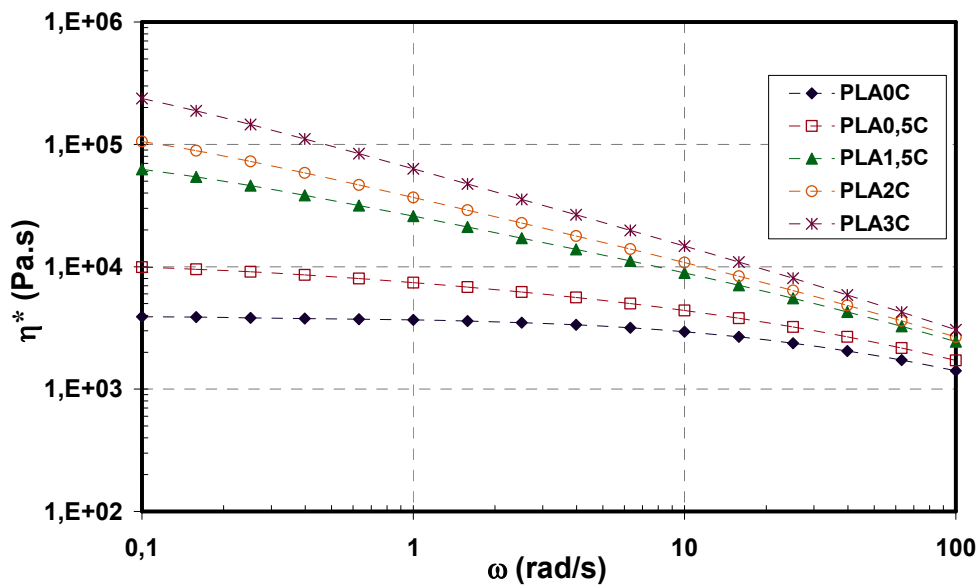


Figure 3.12 : Effet de l'allongeur de chaînes sur la viscosité complexe (η^*) du PLA 7000D[®] (180 °C, 1 % de déformation)

3.1.3 Agents d'expansion

La **réaction de décomposition** de l'agent d'expansion chimique Hydrocerol[®] OMAN698483 (CFA1), avec dégagement de CO₂ et de H₂O, est observée sur une plage de températures comprise entre 152 °C et 211 °C (fig. 3.13). Elle s'accompagne d'une perte de masse de 17 % et s'opère en deux étapes (les deux premières étapes). Les étapes ultérieures correspondent à la dégradation du polymère encapsulant (PLA) et des agents nucléants (de type minéral) composant le mélange maître. La masse résiduelle (restante à l'issue de cette caractérisation) est de 23 %. Elle est probablement liée aux agents nucléants contenus dans l'agent d'expansion. Ces résultats permettent d'envisager favorablement l'expansion du PLA lors de l'extrusion, sans dégradation de la matrice ; la décomposition du CFA1 étant observée pour des températures nettement inférieures aux températures de dégradation des deux grades de PLA. Ils justifient le choix des températures de mise en œuvre (chap. 2, tab. 2.8) qui permettent de garantir l'expansion dans la filière (température supérieure à la température de décomposition initiale du CFA) tout en limitant les risques de dégradation thermique dans les premières zones de régulation du fourreau de l'extrudeuse mono-vis (températures de consigne inférieures ou égales à 170 °C). En revanche, on peut anticiper que l'expansion du PLA 4032D[®] sera plus difficile à obtenir dans les conditions de mise en œuvre choisies car sa température de fusion (173 °C) est supérieure à la température de début de décomposition du CFA1.

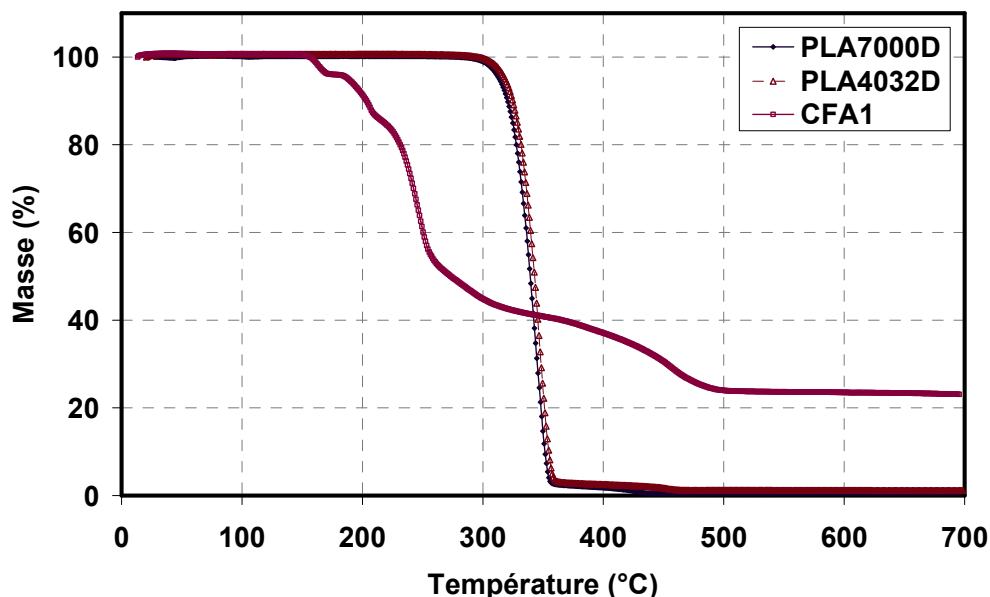


Figure 3.13 : Dégradation thermique de l'agent d'expansion CFA1 et des deux grades de PLA entre 20 °C et 700 °C à 5 °C/min sous air synthétique

Une modification de la réglementation (**REACH**) en cours de projet a nécessité d'envisager la substitution de l'agent d'expansion CFA1 pour un produit alternatif (CFA2) présenté par le même fournisseur comme strictement équivalent. En fait, les deux agents d'expansion diffèrent principalement par (fig. 3.14, tab. 3.7) :

- leur température de début de décomposition, inférieure de 14 °C pour le CFA2 (138 °C) ; il conviendra d'être particulièrement vigilant aux pertes de gaz prématurées dans le système de plastification lors de l'utilisation du CFA2
- la perte de masse induite dans les deux premières étapes de décomposition, nettement inférieure pour le CFA2 (13 %)
- la masse résiduelle après décomposition des composants d'expansion actifs plus faible pour le CFA2 (19 %)
- une très nette différence de perte de masse dans les dernières zones de décomposition probablement due au polymère d'encapsulation (PLA pour le CFA1, inconnu pour le CFA2).

La perte de gaz des deux agents d'expansion est assez minime au début de la décomposition (environ 6 %), et la température initiale de décomposition du CFA2 coïncide avec la température des deux premières zones du profil de température A (chap. 2, tab.2.8). Compte tenu de ces observations, le CFA2 est effectivement substituable au CFA1, sous réserve de contenir la décomposition du CFA2 dans le système de plastification.

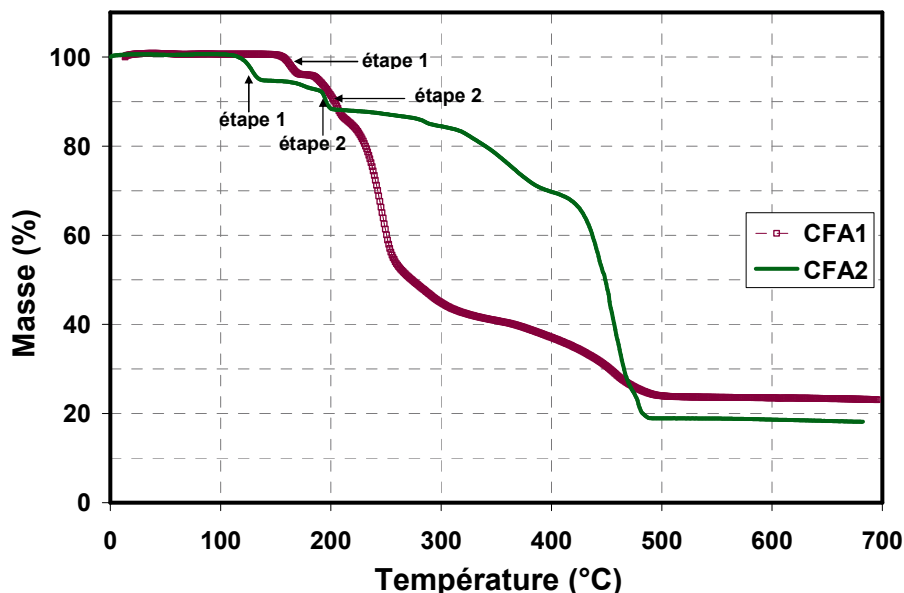


Figure 3.14 : Comparaison de la dégradation thermique des deux CFAs entre 20 °C et 700 °C à 5 °C/min sous air synthétique

CFA	T _{in} (°C)	T _{fin} (°C)	Masse résiduelle (%)
CFA1	152 ± 1,8	211 ± 1,6	23 ± 1,1
CFA2	138 ± 0,3	216 ± 0,5	19 ± 0,3

Tableau 3.7 : Comparaison des températures de début et de fin de décomposition des deux CFA

3.1.4 Conclusion

En conclusion, on retiendra essentiellement que :

- les deux grades de PLA ne diffèrent sensiblement que par leur température de fusion, inférieure de 20 °C environ pour la PLA 7000D[®] par rapport à celle du PLA 4032D[®]
- la phase de compoundage nécessaire à l'incorporation de l'agent de réticulation avant irradiation réduit significativement la masse molaire viscosimétrique du PLA 7000D[®] qui est corrigée par l'irradiation ultérieure
- l'irradiation à faible dose (jusqu'à 10 kGy) en présence de TAIC en faible concentration (1 % en masse) permet de conserver la viscosité newtonienne limite du PLA 7000D[®] mais l'indice de pseudo-plasticité est d'autant plus faible que la dose est élevée
- l'incorporation d'une quantité plus importante de TAIC suivie de l'irradiation conduit à la formation de gel et à l'augmentation significative de la viscosité à faible vitesse de déformation
- l'incorporation de l'allongeur de chaîne est efficace en terme d'augmentation de la masse molaire viscosimétrique, de la viscosité dynamique et du module de conservation, surtout à faible fréquence de sollicitation et n'a pas d'effet majeur sur les autres propriétés du PLA 7000D[®]
- les deux agents d'expansions utilisés (le CFA2 en substitution du CFA1 en cours de projet suite à une modification de la réglementation REACH) diffèrent essentiellement par leur température de début de décomposition, inférieure de 14 °C pour le CFA2, ce qui peut laisser présager quelques difficultés dans le processus d'expansion pour lequel il conviendra d'être vigilant sur les températures de régulation des premières zones de l'extrudeuse afin de limiter les pertes de gaz prématurées.

3.2 Optimisation des paramètres procédé

L'optimisation des paramètres du procédé d'extrusion moussage (température de filière, vitesse de rotation, profil de température et vitesse de refroidissement) est réalisée sur le PLA 7000D[®] et l'agent d'expansion CFA1. Néanmoins, celle des paramètres de refroidissement en calandre est effectuée avec le PLA 7000D[®] et l'agent d'expansion CFA2.

3.2.1 Température de filière et vitesse de rotation

Pour le PLA 7000D[®] contenant 2 % en masse de CFA1, extrudé en mono-vis avec le **profil de température A** et pour des **vitesse de rotation** de la vis 10 et 30 tr/min (correspondant respectivement à des débits massiques de 1,5 à 2,7 kg/h), le **taux de vide** (fig. 3.15) du produit extrudé passe par un maximum pour une **température de filière** de 195 °C.

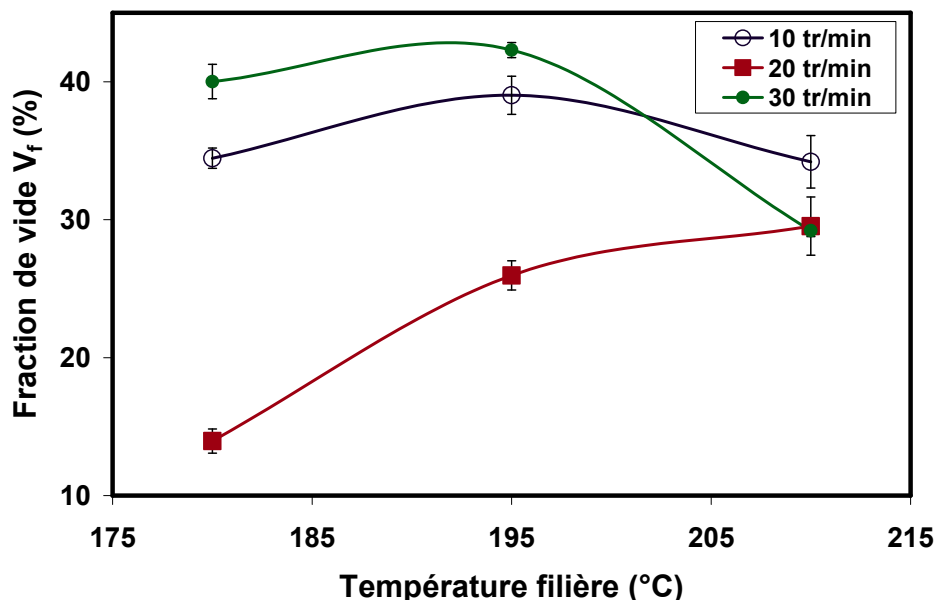


Figure 3.15 : Evolution de la fraction de vide des matériaux alvéolaires du PLA 7000D[®] en fonction de la température de la filière (180 °C ; 195 °C et 210 °C) et de la vitesse de rotation vis (10 tr/min, 20 tr/min et 30 tr/min) – 2 % en masse de CFA1 – profil de température A – refroidissement lent à l'air à température ambiante

Cette évolution résulte de la compétition entre deux mécanismes antagonistes. En effet, une élévation de la température du mélange de polymère fondu/agent d'expansion favorise la décomposition du CFA et accélère la libération du gaz. En revanche, cette même élévation de température réduit la viscosité du mélange en écoulement, réduit la rigidité des parois cellulaires en formation, favorise la coalescence des cellules et la perte de gaz par diffusion du gaz au travers du polymère. Aux températures basses, c'est l'accélération de la

décomposition du CFA qui prédomine. À l'inverse, aux températures élevées, les phénomènes de diffusion et de coalescence deviennent prépondérants. Ces résultats sont cohérents par rapport à ceux rapportés par d'autres équipes [160,221].

Pour une vitesse de rotation de la vis intermédiaire (20 tr/min), le taux de vide augmente continuellement avec la température de la filière et tend vers un palier aux environs de 195 °C, dans la limite des températures considérées. L'équilibre entre les deux mécanismes décrit précédemment n'a pas été atteint.

On retiendra de ces résultats que le jeu de paramètres température de filière = 195 °C et vitesse de rotation de la vis = 30 tr/min est optimal (dans la fenêtre de paramètres testés) et conduit à la fraction de vide la plus élevée (42 %). On notera avec intérêt que ces conditions correspondent également à la productivité maximale (2,7 kg/h).

3.2.2 Profil de température

Pour le PLA 7000D[®] contenant 2 % en masse de CFA1, pour une vitesse de rotation de vis de 30 tr/min et une température de filière de 195 °C, la masse volumique (fig. 3.16) du produit extrudé avec le profil de température A (chap. 2, tab. 2.8) est égale à 766 kg/m³ (taux de vide 42 %), inférieure de 14 % à celle du produit extrudé avec le profil B (893 kg/m³ et taux de vide 33 %).

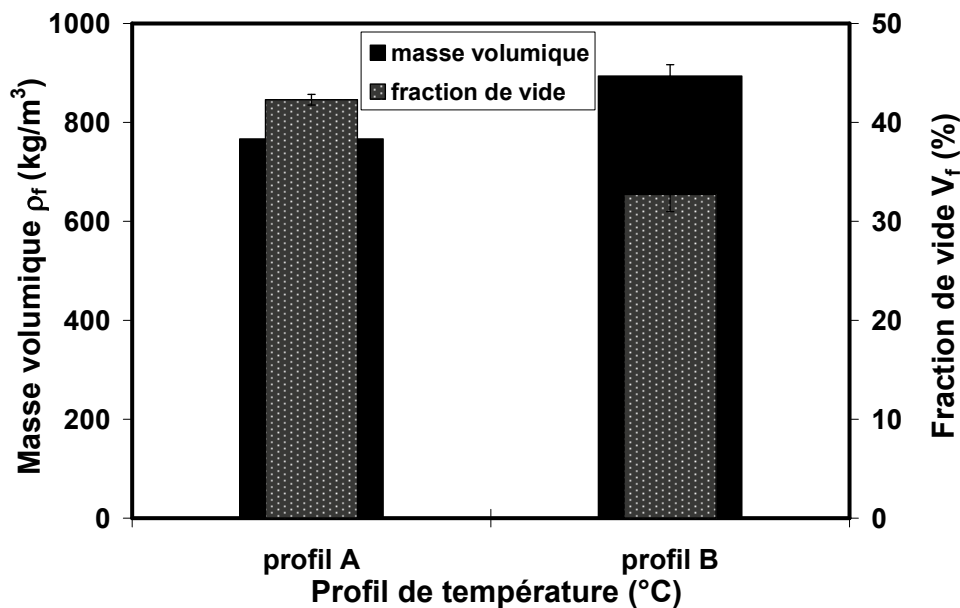


Figure 3.16 : Evolution de la masse volumique apparente et de la fraction de vide du PLA 7000D[®] en fonction du profil de température (profil A et profil B) – 2 % de CFA1 – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante

Rappelons que pour le profil B (chap. 2, tab. 2.8), les températures dans les premières zones du fourreau de l'extrudeuse sont supérieures (zones 1 et 2 égales à 150 °C et 170 °C respectivement) à celles utilisées pour le profil A (zones 1 et 2 égales à 130 °C et 150 °C respectivement). Elles sont du même ordre de grandeur ou supérieures à la température de début de décomposition du CFA1 (152 °C). Dans ces conditions, on peut imaginer, pour le profil B, un dégagement gazeux prématuré avant la fusion complète du mélange et sa mise en pression entraînant ainsi une perte de gaz significative par la trémie. La quantité de gaz disponible pour l'expansion dans les zones aval et en filière est réduite d'autant, conduisant à un taux de vide plus faible [163]. Ce phénomène ne peut être qu'accentué suite à la substitution du CFA1 par le CFA2 (dont la température de début de décomposition est inférieure de 14 °C).

En conséquence, le profil de température optimal pour l'extrusion moussage du PLA 7000D[®] est le profil A.

Il n'est cependant pas utilisable pour l'extrusion moussage du grade PLA 4032D[®]. En effet, les températures de régulation des deux premières zones du fourreau sont trop basses pour induire la fusion ($T_f=173$ °C). En conséquence, pour le PLA 4032D[®], le profil de température considéré comme optimal sera le profil B. On notera néanmoins que l'extrusion moussage des deux grades de PLA avec leurs profils de températures optimaux respectifs (A pour le PLA 7000D[®] et B pour le PLA 4032D[®]) et 2 % en masse de CFA1 conduit à des densités de mousses significativement différentes (respectivement de 766 et 879 kg/m³). Le profil B est effectivement le mieux adapté à l'extrusion du PLA 4032D[®] mais pas à l'utilisation du CFA1, dont la décomposition débute alors dès la première zone de régulation du fourreau (à 152 °C) entraînant des pertes de gaz importantes, encore moins à celle du CFA2, dont la température de début de décomposition est inférieure de 14 °C.

3.2.3. Vitesse de refroidissement

La figure 3.17 compare les **structures cellulaires** résultant de l'extrusion moussage du PLA 7000D[®] (profil de température A, température de filière 195 °C, vitesse de rotation vis de 30 tr/min) avec un taux d'incorporation d'agent d'expansion de 4 % (ce taux de CFA sera justifié ultérieurement dans la partie 3.3.1) en masse pour deux vitesses de refroidissement (lent à l'air libre avec le banc d'étirage ; plus rapide avec le banc de calandrage à 10 °C). Dans le cas d'un refroidissement à l'air libre (cinétique lente), la température au centre du produit extrudé reste suffisamment élevée pendant un temps suffisamment long pour permettre la poursuite du mécanisme de la croissance cellulaire sur une distance importante après la

sortie de la filière. Ceci se traduit par la formation de cellules de grande dimension, voire la coalescence de cellules élémentaires au voisinage de l'axe de symétrie du profilé (fig. 3.17a). L'utilisation d'un refroidissement rapide et confiné par une calandre, en limitant mécaniquement les possibilités d'expansion volumique hors filière, contrecarre ces deux mécanismes. La zone centrale du produit extrudé ne contient plus de très grandes alvéoles (fig. 3.17b).

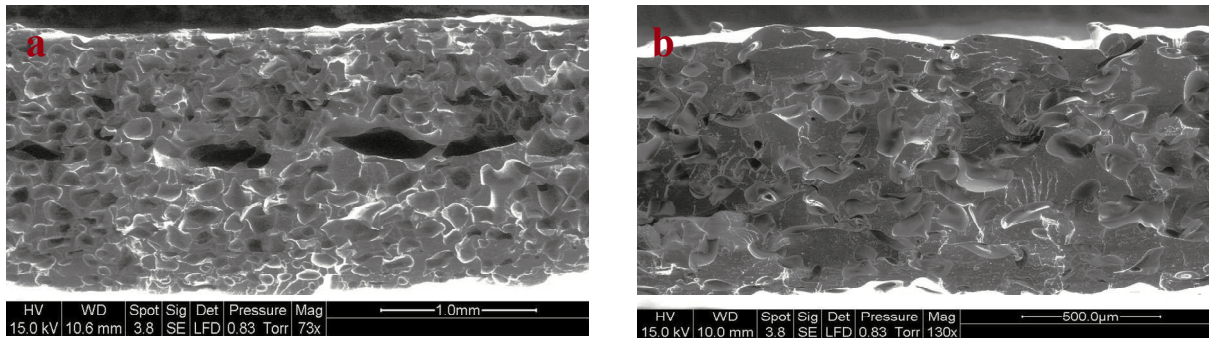


Figure 3.17 : Structure cellulaire du PLA 7000D[®] à 4 % en masse de CFA1 – profil de température A – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – a) matériau réalisé avec le banc d'étirage à l'air libre (refroidissement lent) ; b) matériau réalisé avec le banc de calandrage à 10 °C (refroidissement rapide)

Au-delà de la présence ou non de ces défauts majeurs, le type de refroidissement utilisé affecte de façon significative les grandeurs décrivant les matériaux cellulaires. Le choix d'un refroidissement rapide entre calandre conduit en effet à la diminution de la taille des cellules (d_n) et l'épaisseur des parois cellulaires (δ) ainsi qu'à l'augmentation de la densité de cellules (N_c) (tab. 3.8). La fraction de vide (V_f) est également légèrement plus faible.

Type de refroidissement	V_f (%)	\bar{d}_n (μm)	\bar{d}_w (μm)	PDI	N_c (cellules/cm ³) $\times 10^5$	δ (μm)
Lent (à l'air libre)	47 ± 1	107 ± 2	122 ± 2	0,88 ± 0,01	7,38 ± 0,51	49 ± 1
Rapide (confiné à 10 °C)	45 ± 1	92 ± 2	105 ± 1	0,88 ± 0,01	10,86 ± 0,75	46 ± 1

Tableau 3.8 : Effet de la vitesse de refroidissement (lent et rapide) sur la structure cellulaire du PLA 7000D[®] contenant 4 % en masse de CFA1, extrudé suivant le profil de température A avec une température de filière de 195 °C et une vitesse de rotation de la vis de 30 tr/min

On notera par ailleurs en peau et à cœur (fig. 3.17b) du matériau refroidi rapidement (calandre réglée à 10 °C), l'existence de zones sans cellules observables. Ceci est

probablement dû à l'augmentation de la viscosité du polymère qui réduit les possibilités de croissance des cellules.

Des résultats ont été obtenus par Sauceau et al. [178]. Ces auteurs montrent une diminution de la taille des cellules ainsi qu'une réduction de la porosité de 30 % en refroidissant un matériau alvéolaire PS dans l'air et de 19 % seulement lors d'un refroidissement dans l'eau. Cette évolution est alors attribuée à la cinétique de refroidissement plus rapide de la matrice à l'eau, à la sortie de la filière de l'extrudeuse. Dans le cas de la présente étude, le matériau est figé à l'aide d'un banc de calandrage métallique et froid. À l'effet de cinétique de refroidissement décrite par Sauceau [178], s'ajoute un effet de conformation mécanique contenant l'augmentation d'épaisseur éventuellement induite par la poursuite de la croissance cellulaire. Ce qui implique un écrasement des cellules en peau. Toutefois, la cinétique de refroidissement semble le facteur le plus important, car le matériau ne séjourne que très peu de temps entre les rouleaux de la calandre.

De plus, une augmentation de la vitesse de refroidissement en sortie de filière n'affecte pas la largeur de la distribution du diamètre des cellules dans une section droite du matériau alvéolaire extrudé (la variance de la loi log-normale est identique pour les deux configurations de refroidissement). En revanche, cela confirme les résultats présentés précédemment, elle décale cette distribution vers les faibles diamètres avec une augmentation du nombre de très petites cellules et une diminution du nombre de grosses cellules (fig. 3.18).

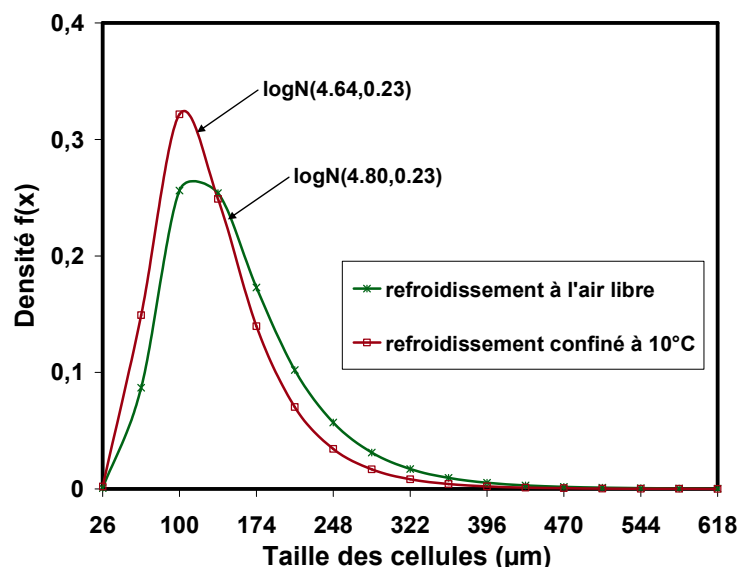


Figure 3.18 : Comparaison de l'effet de la vitesse de refroidissement sur la distribution du diamètre des cellules pour le PLA 7000D[®] par un ajustement d'une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ – (4 % de CFA1 ; profil de température A ; température filière 195 °C et rotation vis 30 tr/min) – refroidissement lent à l'air libre avec le banc de tirage et rapide confiné à 10 °C dans une calandre métallique

Enfin, pour le PLA 7000D[®] extrudé avec 4 % en masse de CFA2, on observe une augmentation de la fraction de vide de 43 à 49 % lorsque la température de régulation de la calandre évolue de 10 à -15 °C (fig. 3.19). Ces résultats sont en accord avec ceux de Lee et al. [222]. Une température de calandre très faible (qui augmente encore la vitesse de refroidissement) est favorable car elle limite les pertes de gaz par diffusion lors du processus d'expansion et conforme mécaniquement la mousse.

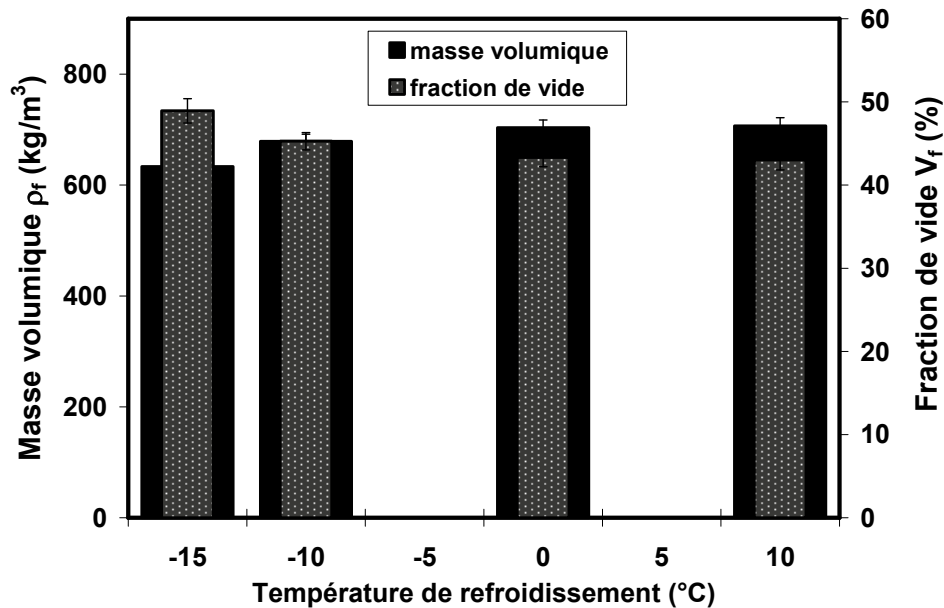


Figure 3.19 : Influence de la température du banc de calandrage sur la masse volumique et la fraction de vide des matériaux alvéolaires de PLA 7000D[®] - 4 % en masse de CFA2 ; profil de température A ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement rapide confiné à -15 °C, -10 °C, 0 °C et 10 °C

3.2.4. Conclusion

Quel que soit le grade de PLA considéré, le jeu de paramètres température de filière = 195 °C et vitesse de rotation = 30 tr/min est celui qui conduit à l'augmentation maximale du taux de vide. C'est celui qui sera retenu pour toute la suite de l'étude.

Par ailleurs, compte tenu des températures de fusion respectives de ces deux grades, les profils A (130/150/165/165/170 °C) pour le PLA 7000D[®] et B (150/170/170/170/180 °C) ont été identifiés comme optimaux pour chacun de ces grades, expansés avec le CFA1. Compte tenu de sa température de début de décomposition, l'agent d'expansion CFA1 est bien adapté à l'extrusion moussage du PLA 7000D[®] alors que l'extrusion du grade PLA 4032D[®] risque de conduire à des pertes de gaz prématurées dans le fourreau. La substitution du CFA1 par le CFA2 pourrait néanmoins remettre en cause cette optimisation puisque sa

température de début de décomposition est inférieure de 14 °C. Aussi, même si ces deux agents d'expansion sont assez semblables et a priori substituables, les conditions de mise en œuvre précédemment définies pourraient ne plus être optimales après substitution, y compris pour le PLA 7000D®.

Enfin, quels que soient le grade de PLA et le CFA considérés, il est préférable d'utiliser un refroidissement rapide en calandre, avec une température de refroidissement des rouleaux très faible (-15 °C) de façon à limiter la coalescence des cellules dans la zone de l'axe de symétrie du profilé et à le conformer mécaniquement.

3.3 Optimisation des paramètres matériaux

3.3.1 Fraction de vide et structure cellulaire

3.3.1.1 PLA

La **nature de l'agent d'expansion** considéré n'affecte pas, en pratique, la fraction de vide (et la masse volumique). La **fraction de vide** des PLA 7000D® extrudés avec des conditions de transformation optimales et un refroidissement rapide (calandre réglée à 10 °C) en présence de 4 % en masse de chacun des deux CFA, sont pratiquement identiques (fig. 3.20). Les fractions de vide obtenues avec le CFA1 et le CFA2 sont respectivement de 45 % et 43 %. La faible différence observée est vraisemblablement liée aux légères différences de rendement gazeux et de température initiale de décomposition des deux CFA. Il conviendra d'en tenir compte néanmoins ultérieurement lors de l'analyse de l'effet des différentes modifications chimiques du PLA 7000D®. Ce résultat, combiné aux analyses thermiques des deux agents d'expansion (§ 3.1.3) valident la possibilité de substitution du CFA1 (interdit en cours de projet) par le CFA2.

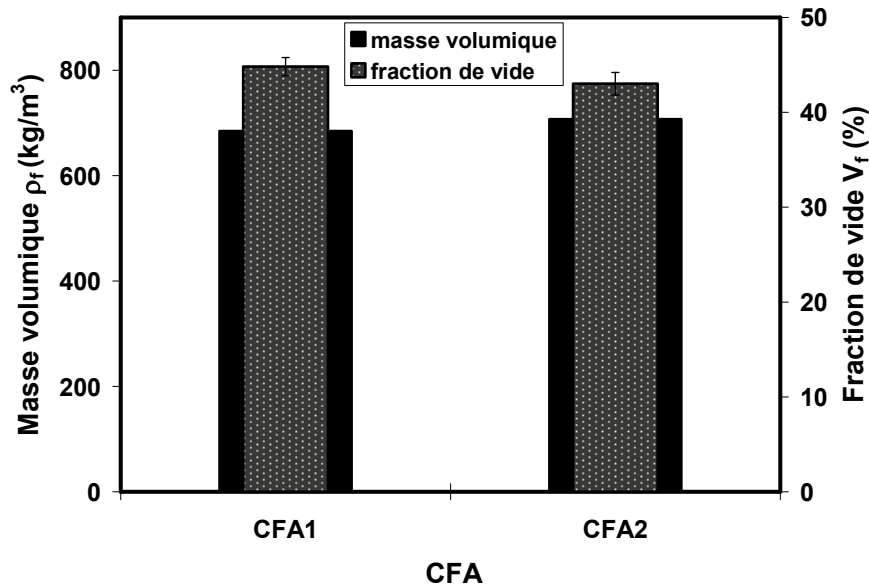


Figure 3.20 : Influence du type de CFA sur la masse volumique et la fraction de vide des matériaux alvéolaires de PLA 7000D[®] – 4 % en masse de CFA ; profil de température A ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement rapide confiné à 10 °C avec le banc de calandrage

Quel que soit le grade de PLA considéré (extrudé avec son profil de température optimal), **la fraction de vide** du produit extrudé augmente graduellement (la masse volumique diminue) avec **le taux massique de CFA1 incorporé** (fig. 3.21). Cette évolution est à relier à l'augmentation de la quantité de CO₂ dégagée et disponible pour la croissance des cellules [160,185,186,222].

On notera néanmoins que si la fraction de vide maximale, atteinte pour 4 % en masse de CFA1, est similaire pour les deux grades de PLA, celles obtenues pour des taux d'incorporation de l'agent d'expansion plus faibles sont très différentes, nettement plus faibles dans le cas du PLA 4032D[®]. Ceci est à relier à l'inadéquation entre le profil de température optimal d'extrusion de ce grade et la température de début de décomposition du CFA. Pour compenser les pertes de gaz dans les zones amont du fourreau et atteindre la fraction de vide induite par l'introduction de 2 % en masse de CFA1 dans le PLA 7000D[®], il est nécessaire d'introduire près de 1,5 fois plus d'agent d'expansion dans le PLA 4032D[®]. Les différences de fractions de vide résultantes pour les deux grades à taux d'incorporation de CFA identique s'estompent néanmoins lorsque celui-ci augmente.

Pour le PLA 7000D[®], l'évolution de la fraction de vide entre 2 et 4 % de CFA1 incorporée est très limitée (de 42 à 47 %). On peut alors supposer, pour le PLA 7000D[®], que l'on est très proche de la limite de solubilité du CFA1 dans la matrice PLA. Une augmentation de la

quantité de gaz généré ne conduit plus à celle des cellules formées. Cette limite de solubilité (compte tenu des pertes de gaz) n'est en revanche pas encore atteinte dans le cas du PLA 4032D®.

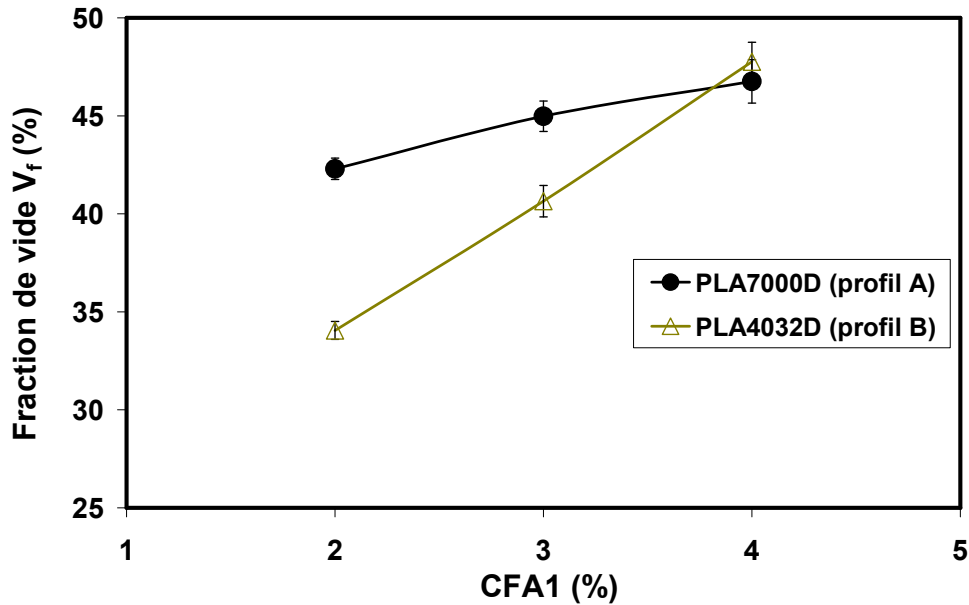


Figure 3.21 : Evolution de la fraction de vide en fonction du taux massique de CFA1 pour les deux grades de PLA extrudés avec les paramètres de transformation optimaux et un refroidissement lent

Le tableau 3.9 présente une synthèse des **paramètres structuraux** des deux grades de PLA extrudés en présence de CFA1 avec leurs paramètres de mise en forme optimaux et un refroidissement lent. Les écarts types mentionnés (à l'exception de C_0) sont estimés en utilisant les valeurs d'incertitude de mesure calculées sur un lot d'images, comme explicité dans le chapitre 2.

On notera tout d'abord que la **taille moyenne des cellules** et la **densité de cellules** obtenues dans la présente étude sont comparables à celles des mousses conventionnelles (non microcellulaires) (12 à 120 μm et 10^2 à 10^6 cellules/ cm^3 respectivement) [160,163]. En revanche, la taille des cellules est nettement supérieure à celle rapportée par d'autres équipes [172,204,206,223] pour des mousses de PLA microcellulaires, les procédés de moussage étant cependant différents (moussage en autoclave sous pression saturé en CO_2) et les PLA sont souvent modifiés par incorporation de nanocharges (dont l'effet de nucléation cellulaire a été démontré) ou d'allongeurs de chaînes.

Polymères	CFA1 (%)	\bar{d}_n (μm)	\bar{d}_w (μm)	PDI	N_c (cellules/cm ³) $\times 10^5$	δ (μm)	C_o (%)
PLA7000D	2	90 \pm 2	105 \pm 1	0,86 \pm 0,01	11,25 \pm 0,78	48 \pm 1	10,91 \pm 0,24
	3	95 \pm 2	104 \pm 1	0,91 \pm 0,01	10,13 \pm 0,70	46 \pm 1	14,72 \pm 1,08
	4	107 \pm 2	122 \pm 2	0,88 \pm 0,01	7,38 \pm 0,51	49 \pm 1	19,22 \pm 0,69
PLA4032D	2	134 \pm 3	144 \pm 2	0,93 \pm 0,01	2,72 \pm 0,19	95 \pm 2	19,12 \pm 1,47
	3	125 \pm 3	174 \pm 2	0,72 \pm 0,01	4,02 \pm 0,28	71 \pm 2	24,49 \pm 1,30
	4	130 \pm 3	152 \pm 2	0,86 \pm 0,01	4,19 \pm 0,29	58 \pm 1	26,76 \pm 1,11

Tableau 3.9 : Evolution des tailles (\bar{d}_n et \bar{d}_w) et de la densité de cellules (N_c), de l'indice de polydispersité de la taille des cellules (PDI), de l'épaisseur des parois cellulaires (δ) ainsi que du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) en fonction du pourcentage massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) – PLA 7000D[®] profil A et PLA 4032D[®] profil B; vitesse de rotation vis 30 tr/min; température filière 195 °C – refroidissement lent à l'air à température ambiante

Quel que soit le matériau considéré, la structure résultant du moussage est relativement homogène (indice de polydispersité PDI voisin de 1).

On notera par ailleurs que, dans tous les cas, le **taux de cellules ouvertes** (C_o) est faible (par rapport aux mousses souples utilisées pour l'isolation acoustique où le taux de cellules ouvertes est proche de 90 %), soit inférieur à 27 %. Les matériaux alvéolaires fabriqués comportent en grande partie des cellules fermées comme la plupart des mousses extrudées à base de polyoléfinés (PP, PE, etc.) et des mousses de PLA réalisées en autoclave sous pression [160,204,206].

Pour les deux grades de PLA, une augmentation du taux de CFA1 incorporé entraîne celle du taux de cellules ouvertes. L'augmentation de la quantité de gaz généré induit une chute de la viscosité du PLA qui favorise, par rupture des parois cellulaires, la formation de cellules ouvertes [160]. Néanmoins, le taux de cellules ouvertes formées dans le PLA 4032D[®] est toujours supérieur à celui généré dans le PLA 7000D[®]. Les températures plus élevées utilisées pour l'extrusion du PLA 4032D[®] conduisent à la génération d'une plus grande quantité de gaz, couplée à une diminution de la viscosité de la matrice, qui accentuent le phénomène décrit précédemment.

Pour le PLA 7000D[®], une augmentation du taux d'incorporation de CFA1 de 2 à 4 % en masse s'accompagne d'une augmentation du diamètre moyen en nombre (\bar{d}_n) des cellules (16 % environ) et d'une diminution de la densité cellulaire, l'épaisseur des parois cellulaires (δ) restant pratiquement inchangée (entre 46 et 49 μm) (tab. 3.9 et fig. 3.22). Ceci peut être

relié à l'augmentation de la quantité de gaz disponible pour la croissance des cellules [166,185].

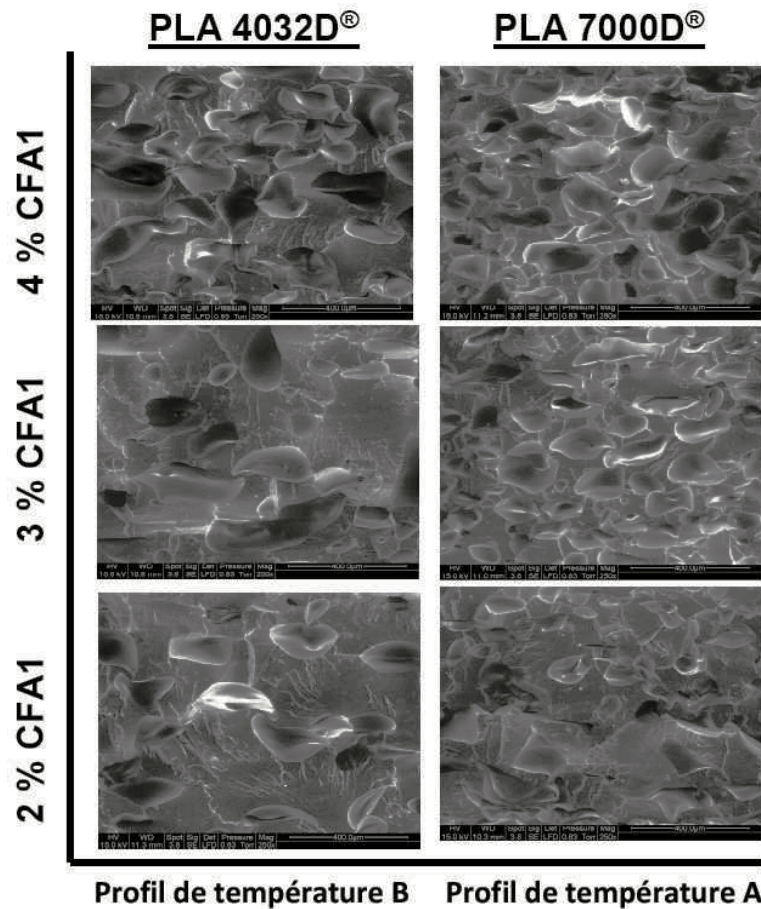


Figure 3.22 : Structure morphologique du PLA 7000D® (profil A) et du PLA 4032D® (profil B) en fonction du pourcentage massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante

De façon générale, le diamètre des cellules formées dans le PLA 4032D® est supérieur à celui des cellules formées dans le PLA 7000D®. La viscosité du PLA 4032D® inférieure à celle du PLA 7000D® aux températures d'extrusion utilisées favorise la croissance des cellules. Néanmoins, pour le PLA 4032D®, le diamètre moyen (\bar{d}_n) des cellules passe par un minimum pour un taux de CFA1 intermédiaire. Au-delà de 3 % en masse de CFA1, on retrouve le comportement décrit précédemment pour le PLA 7000D® : une augmentation de la quantité de gaz générée réduit la viscosité du mélange PLA/CFA favorisant la croissance cellulaire. En deçà de ce taux critique, les pertes de gaz dans les zones amont du fourreau, déjà évoquées pour ce grade de PLA, limitent la quantité de gaz disponible pour la croissance cellulaire en sortie de filière. Cependant, la densité de cellules (N_c) augmente et l'épaisseur des parois cellulaires (δ) diminue avec l'augmentation du taux massique de

CFA1, ce qui peut être relié à une diminution de la taille des cellules jusqu'à 3 % en masse de CFA1, au-delà, le taux de CFA (dans la gamme étudiée) influence peu la densité de cellules.

Les figures 3.23 et 3.24 montrent les **distributions de taille de cellules** obtenues avec les deux grades de PLA pour des taux d'incorporation de CFA1 compris entre 2 et 4 % en masse. Pour le PLA 7000D[®], ces distributions sont très proches et relativement étroites, même si l'une d'elle s'élargit pour 4 % de CFA1, traduisant l'homogénéité de la structure (fig. 3.23). En revanche, pour le PLA 4032D[®], elles sont globalement plus larges et ce d'autant plus que le taux de CFA1 incorporé est élevé (fig. 3.24). Ces distributions sont caractéristiques d'une structure plus hétérogène.

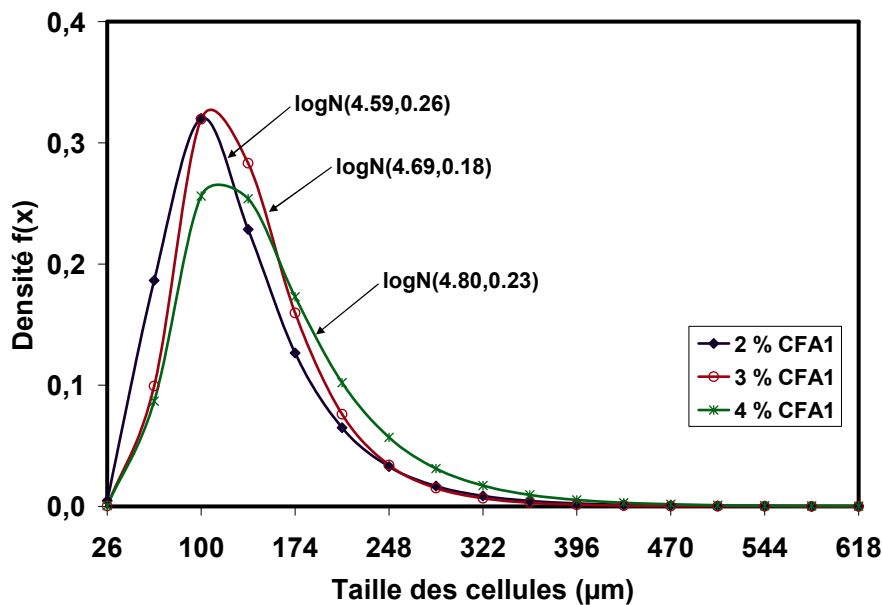


Figure 3.23 : Comparaison de la distribution du diamètre des cellules en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D[®] par un ajustement d'une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ – profil A ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante

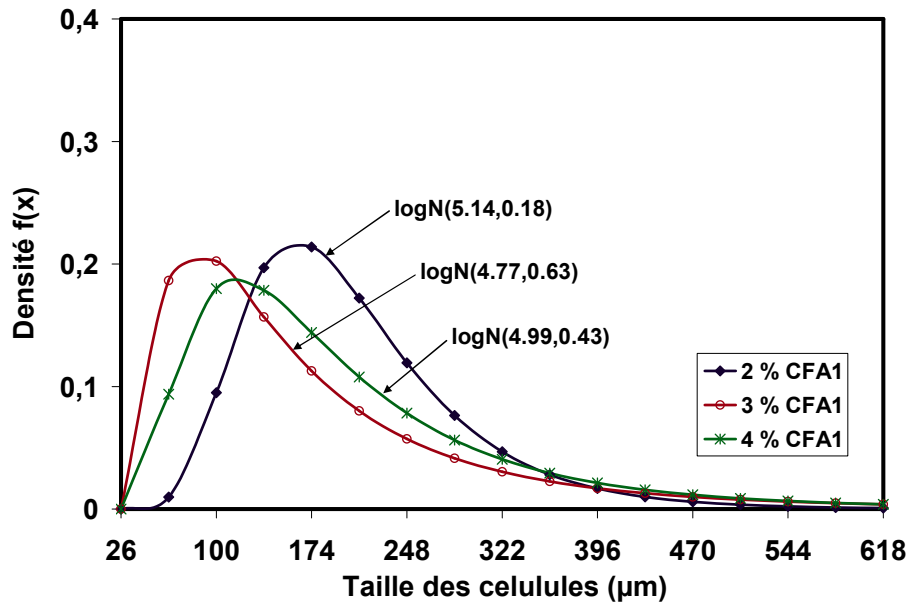


Figure 3.24 : Comparaison de la distribution du diamètre des cellules en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 4032D[®] par un ajustement d'une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ – profil B ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante

3.3.1.2 PLA irradié

Contrairement à ce qui est rapporté par Petra et al. [193] pour un polypropylène irradié, sans agent de réticulation, sous faisceaux d'électrons puis moussés, **l'incorporation d'un agent de réticulation suivi d'une irradiation**, dans le cas de la présente étude réduit l'efficacité du moussage, car la structure du PLA est différente. En effet, la **fraction volumique de vide** des mousses à base de PLA 7000D[®] extrudés dans les conditions optimales définies précédemment décroît suite à l'irradiation et ce d'autant plus que la dose de rayons- γ imposée et le taux d'incorporation d'agent de réticulation augmentent (fig. 3.25). Elle est minimale (dans la limite des formulations extrudables, cf § 2.3), égale à 37 % pour une dose de 5 kGy en présence de 3 % en masse de TAIC.

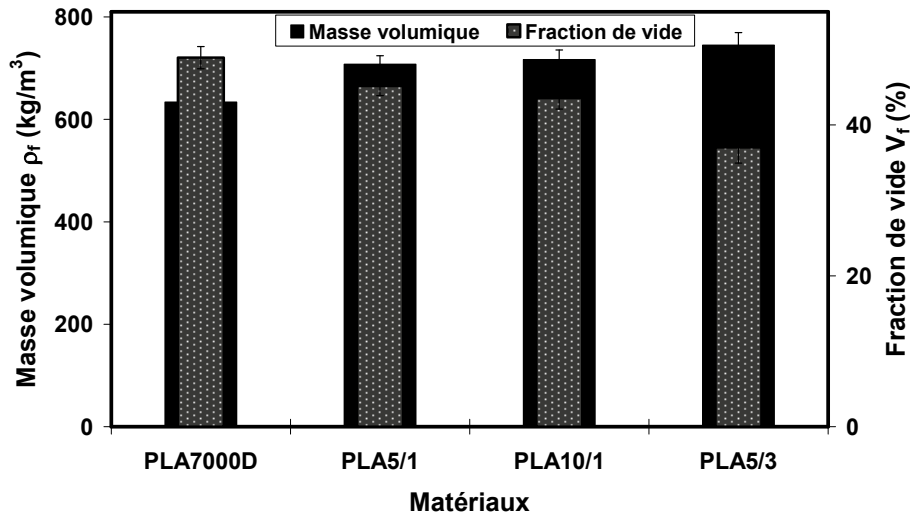


Figure 3.25 : Masse volumique et fraction de vide des matériaux alvéolaires réalisés avec le PLA 7000D[®] non irradié et les échantillons mélangés avec le TAIC (1 % et 3 %) et irradiés (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) à différentes doses de rayons- γ (5 kGy et 10 kGy)

En revanche, l'irradiation, associée à l'incorporation de l'agent de réticulation, permet d'affiner la **structure cellulaire** formée (tab. 3.10). Dans le cas extrême du PLA 7000D[®] contenant 3 % en masse de TAIC et irradié à 5 kGy, la réduction de diamètre moyen en nombre des cellules (\bar{d}_n) est de 32 %, la densité de cellules est multipliée par 2,4 par rapport au PLA 7000D[®] non irradié. Cette tendance peut être reliée à l'augmentation induite du module de conservation (G' , § 3.1.2.1) et la formation de gel qui limitent les possibilités d'expansion et de coalescence des cellules. Des résultats similaires ont été obtenus par Bahari et al. [184] pour des matériaux alvéolaires de polybutylène succinate (PBS) irradiés obtenus par le procédé de moussage chimique en compression. Ces auteurs ont suggéré que l'augmentation de la densité de réticulation du PBS par l'irradiation retarde la croissance des cellules. L'effet de l'irradiation sur l'épaisseur des parois cellulaires est quant à lui minime.

Matrice	\bar{d}_n (μm)	\bar{d}_w (μm)	PDI	N_c (cellules/cm ³) $\times 10^5$	δ (μm)
PLA7000D	95 \pm 2	104 \pm 1	0,92 \pm 0,01	10,76 \pm 0,75	41 \pm 1
PLA5/1	92 \pm 2	104 \pm 1	0,89 \pm 0,01	11,07 \pm 0,77	45 \pm 1
PLA10/1	72 \pm 2	80 \pm 1	0,90 \pm 0,01	22,06 \pm 1,53	37 \pm 1
PLA5/3	65 \pm 2	75 \pm 1	0,87 \pm 0,01	25,37 \pm 1,76	42 \pm 1

Tableau 3.10 : Structure morphologique des différents matériaux de PLA 7000D[®] irradiés avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3 %) et doses d'irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ

Par ailleurs, contrairement à ce qui est rapporté par Xing et al. [224] pour un polyéthylène irradié puis expansé en autoclave, l'homogénéité de la structure cellulaire précédemment obtenue avec le PLA 7000D[®] non irradié (indice de polydispersité proche de 1 (tab. 3.10) et variance de la **distribution** (fig. 3.26)) n'est pas dégradée par l'introduction du TAIC et l'irradiation, quels que soient le taux d'incorporation d'agent de réticulation et la dose imposée.

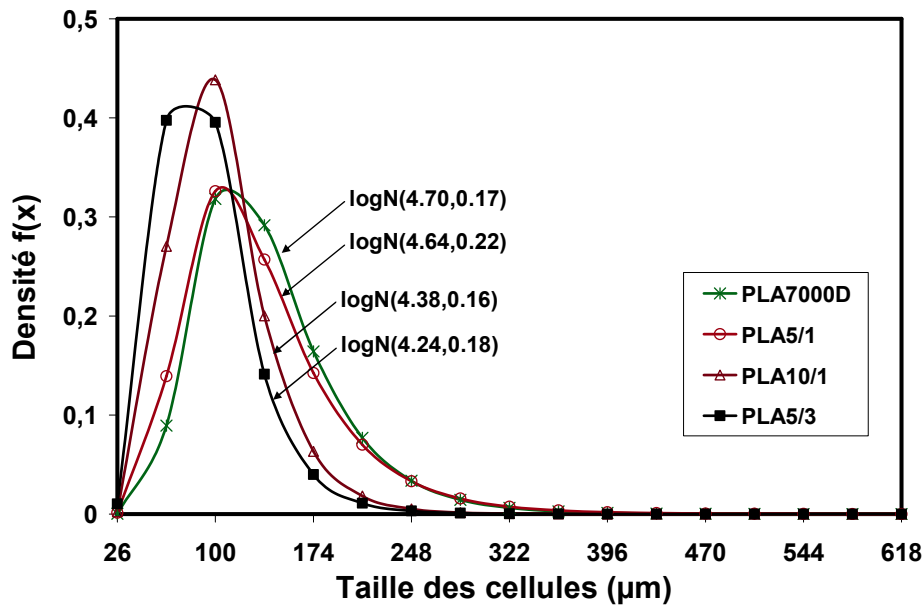


Figure 3.26 : Comparaison de la distribution du diamètre des cellules par un ajustement d'une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ des différents matériaux de PLA 7000D[®] avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3 %) et doses d'irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ

Par ailleurs, des infondus peuvent être observés dans le matériau contenant 3 % en masse d'agent de réticulation puis expansé (PLA5/3) qui n'apparaissent pas dans les autres produits alvéolaires (fig. 3.27). Ceci peut être relié à la formation d'une fraction de gel formée suite à l'irradiation, élevée (14 %) dans ce cas particulier (§ 3.1.2.1), qui contribue également à la réduction de la fraction de vide par rapport au PLA 7000D[®] non irradié (fig. 3.25).

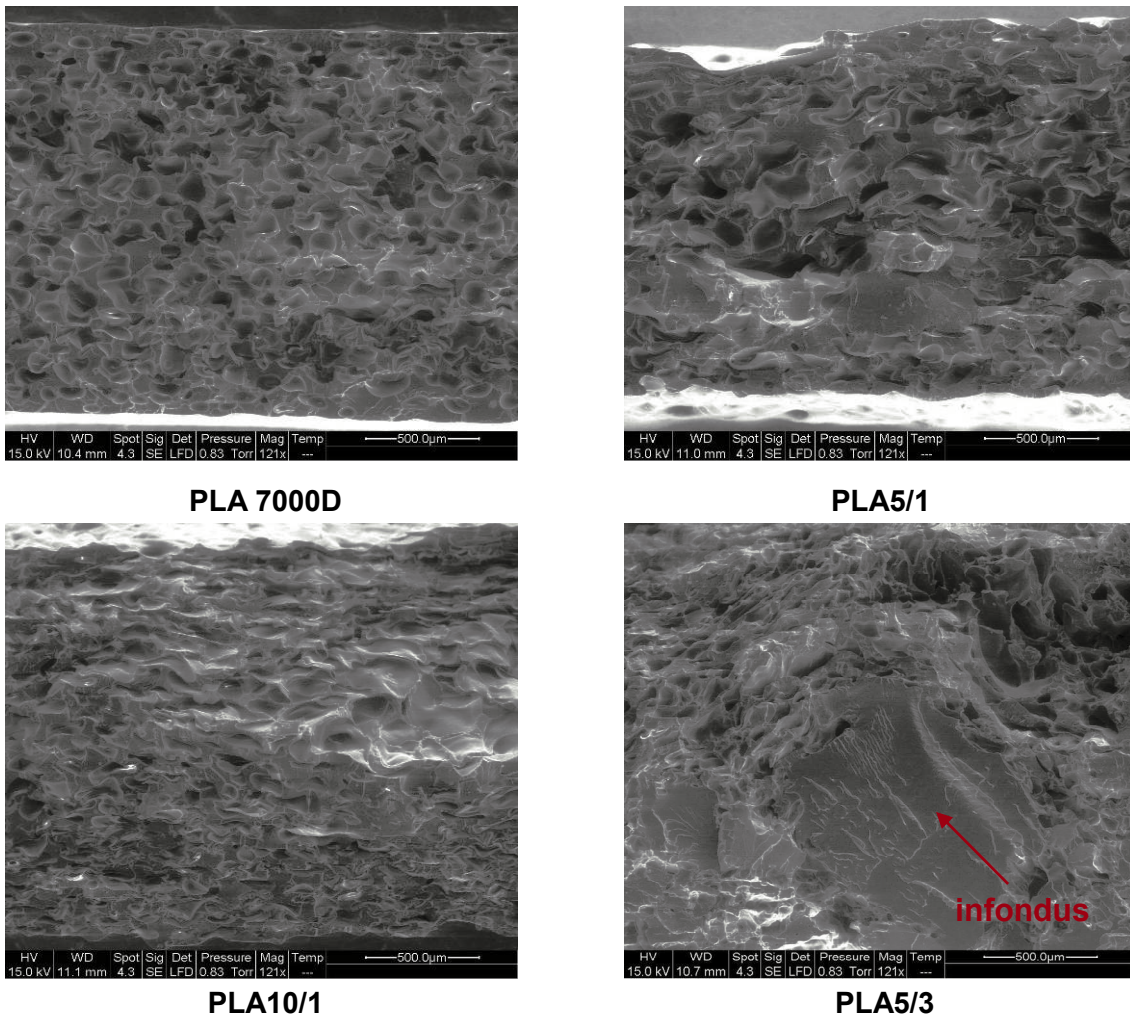


Figure 3.27 : Structure morphologique des différents matériaux de PLA 7000D® (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3%) et doses d'irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ

Enfin, tous les produits alvéolaires fabriqués (irradiés ou non) comportent une majorité de cellules fermées ; le **taux de cellules ouvertes** étant toujours inférieur à 22 % (fig. 3.28). Pour un taux d'incorporation d'agent de réticulation faible (1 % en masse), le taux de cellules fermées augmente avec la dose d'irradiation, ce qui est cohérent avec les résultats présentés précédemment concernant le diamètre des cellules. Leur croissance et donc leur coalescence puis la rupture des parois cellulaires sont contrecarrées. Pour un taux d'incorporation de TAIC plus élevé (3 % en masse), l'augmentation du taux de cellules ouvertes peut être reliée à la présence d'infondus, entre lesquels il n'y a pas de cohésion et donc la formation d'espaces libres.

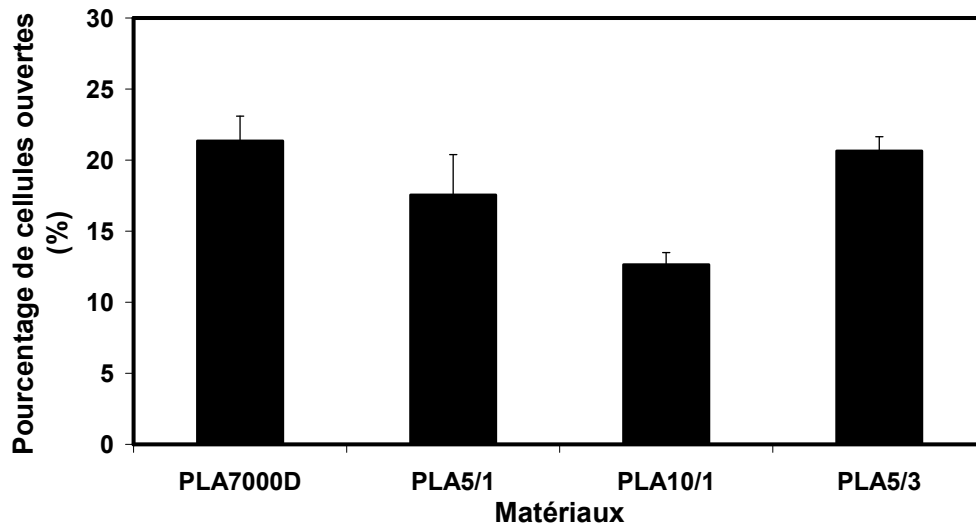


Figure 3.28 : Pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) des différents matériaux de PLA 7000D[®] (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d'irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ

3.3.1.3 PLA/allongeur de chaînes

De l'analyse des **taux de vide** obtenus après modification du PLA 7000D[®] par le CESA, on notera que la phase préalable d'extrusion bi-vis, nécessaire au compoundage du PLA 7000D[®] et de l'allongeur de chaîne entraîne une dégradation de son aptitude à l'expansion en extrusion mono-vis. En effet, la fraction de vide atteinte pour le PLA 7000D[®] pré-extrudé n'est que de 43 %, contre 49 % pour le grade commercial de ce polymère. L'addition de l'allongeur de chaîne réduit encore l'aptitude à l'expansion du PLA 7000D[®]. En effet, au-delà d'un taux de CESA très faible (0,5 % en masse) qui permet de conserver la fraction de vide obtenue avec le PLA 7000D[®] extrudé mais non additivé, la masse volumique du produit extrudé augmente avec le taux de CESA incorporé (fig. 3.29).

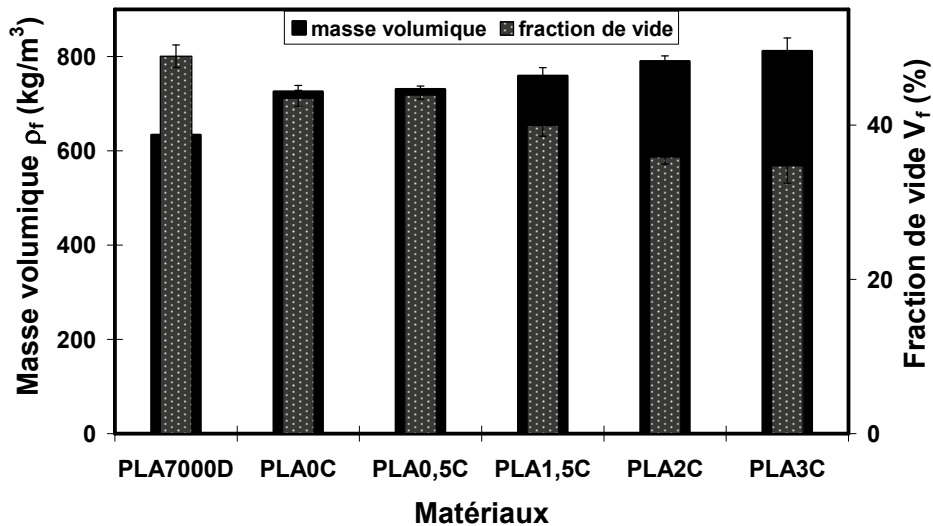


Figure 3.29 : Effet de l'additif d'allongeur de chaînes sur la masse volumique et la fraction de vide des matériaux alvéolaires à base de PLA7000D®

Une observation rapide de la figure 3.30 montre une différence significative de la **taille des cellules** entre le matériau sans ajout de CESA et les matériaux modifiés, indiquant l'effet de la modification des chaînes moléculaires sur la structure des matériaux alvéolaires.

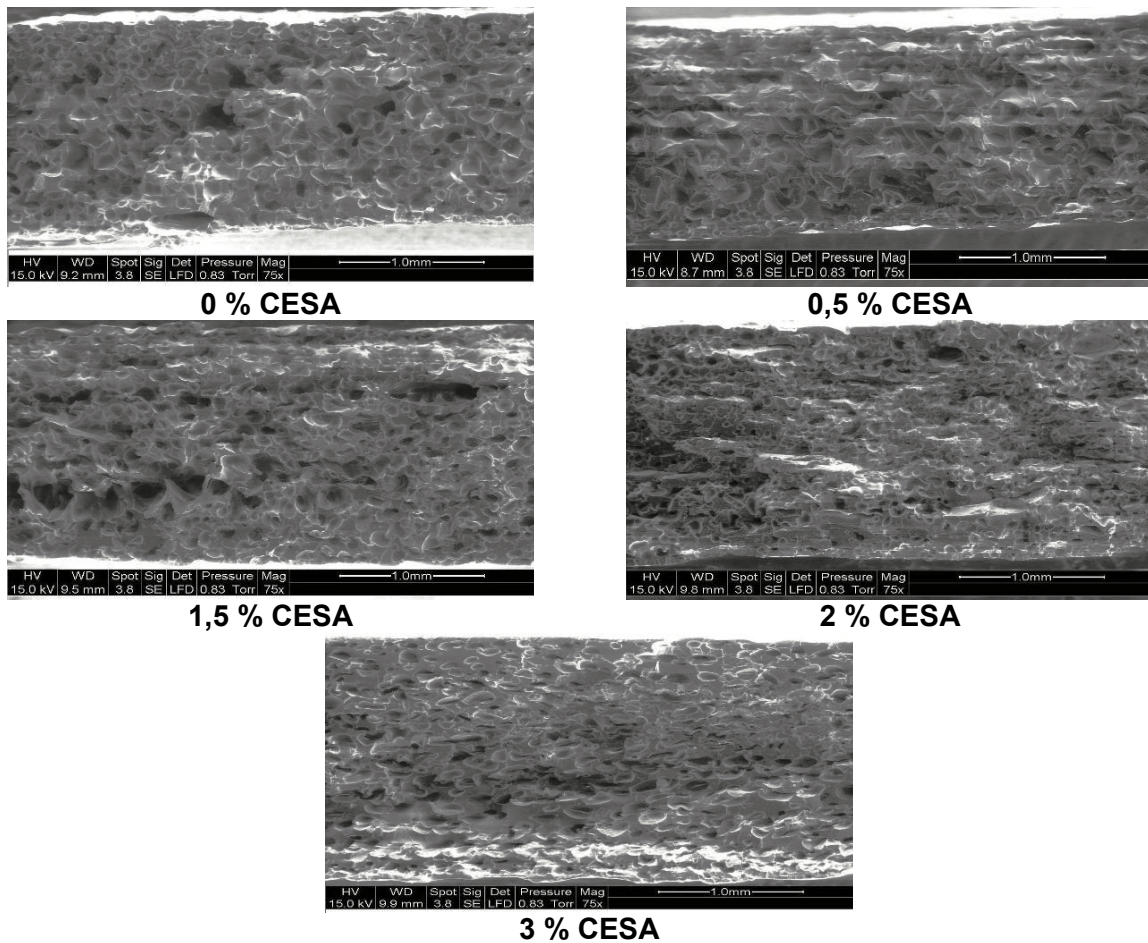


Figure 3.30 : Structure morphologique du PLA 7000D® en fonction du pourcentage massique de CESA (0 %, 1,5 %, 2 % et 3 %)

Les résultats de l'analyse d'image de ces micrographies sont synthétisés dans le tableau 3.11.

Matrice	CESA (%)	\bar{d}_n (μm)	\bar{d}_w (μm)	PDI	N_c (cellules/cm ³)10 ⁵	δ (μm)
PLA7000D	–	95 \pm 2	104 \pm 1	0,92 \pm 0,01	10,76 \pm 0,75	41 \pm 1
PLA0C	0	106 \pm 2	131 \pm 2	0,81 \pm 0,01	6,98 \pm 0,48	55 \pm 1
PLA0,5C	0,5	97 \pm 2	114 \pm 2	0,85 \pm 0,01	9,20 \pm 0,64	49 \pm 1
PLA1,5C	1,5	90 \pm 2	103 \pm 1	0,88 \pm 0,01	10,50 \pm 0,73	52 \pm 1
PLA2C	2	64 \pm 1	71 \pm 1	0,89 \pm 0,01	26,60 \pm 1,85	43 \pm 1
PLA3C	3	84 \pm 2	96 \pm 1	0,88 \pm 0,01	11,04 \pm 0,77	59 \pm 1

Tableau 3.11 : Tailles (\bar{d}_n et \bar{d}_w) et densité de cellules (N_c), indice de polydispersité de la distribution de taille des cellules (PDI), épaisseur des parois cellulaires (δ) en fonction du pourcentage massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %)

En revanche, comme dans le cas de l'irradiation, jusqu'à 2 % en masse de CESA, la **structure cellulaire** est d'autant plus fine (taille des cellules plus faible et densité de cellules plus élevée) que le taux d'allongeur de chaînes incorporé est important. L'augmentation de la masse molaire et de la viscosité défavorise la croissance cellulaire [26]. Par ailleurs, l'allongement et la réticulation des chaînes, en modifiant la tension de surface du polymère, privilégie les phénomènes de nucléation par rapport aux phénomènes de croissance. Cependant, une augmentation de la taille des cellules est observée pour le mélange à 3 % de CESA (PLA3C) en comparaison au mélange à 2 % de CESA. De plus, la dépendance de l'épaisseur des parois cellulaires (δ) en fonction du taux massique de CESA n'est pas monotone.

De plus, l'ajout de l'allongeur de chaîne tend à homogénéiser la distribution de la taille des cellules (l'indice de polydispersité est inférieur pour les compounds (tab. 3.11) et les distributions de tailles sont plus étroites (fig. 3.31)).

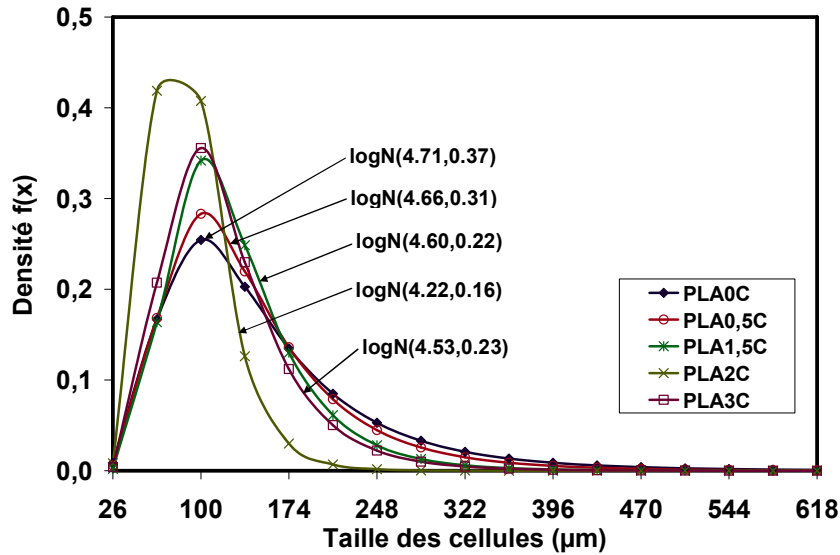


Figure 3.31 : Comparaison de l'effet du taux massique de l'allongeur de chaînes CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) dans le PLA 7000D[®] sur la largeur de la distribution du diamètre des cellules par un ajustement d'une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$

Enfin, l'ajout de l'allongeur de chaîne entraîne une réduction très importante (encore plus marquée que dans le cas de la réticulation) du pourcentage volumique de cellules ouvertes C_o (fig. 3.32). L'ensemble de ces observations peut être relié à l'évolution de l'augmentation de la viscosité et du module élastique induite par la présence de l'allongeur de chaîne qui gêne la croissance cellulaire et favorise le phénomène de nucléation.

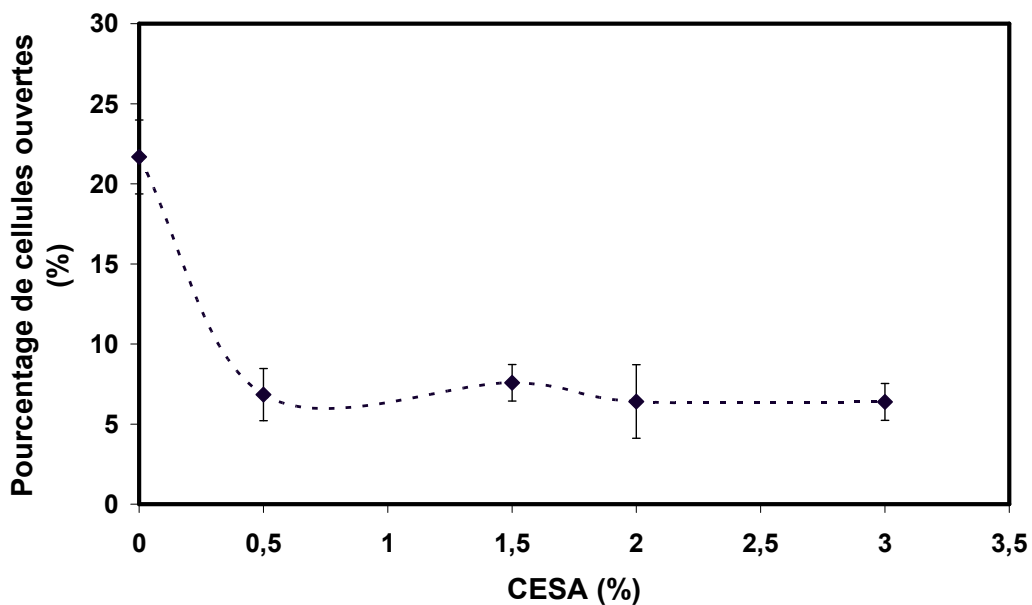


Figure 3.32 : Evolution du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) en fonction du taux massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) des différents matériaux de PLA 7000D[®]

3.3.1.4 Conclusion

En conclusion, on retiendra de l'analyse de l'effet de la **nature et du taux d'incorporation de l'agent d'expansion** que :

- le PLA 4032D[®], compte tenu de sa température de fusion plus élevée, est moins apte à la fabrication de produits expansés en extrusion moussage en présence de ces agents d'expansion que son homologue PLA 7000D[®] et ne sera plus utilisé dans la suite pour l'optimisation des paramètres matériaux
- le taux d'agent d'expansion incorporé affecte peu la fraction de vide et la structure cellulaire dans le cas du PLA 7000D[®], qui reste toujours homogène. Néanmoins, un taux de 4 % en masse de CFA sera retenu dans la suite de l'optimisation des paramètres matériaux car c'est celui qui conduit à la réduction de masse volumique la plus importante.
- les deux agents d'expansion possèdent des propriétés thermiques assez similaires. Leur décomposition chimique est également semblable. Néanmoins, la température de décomposition du CFA2 est atteinte à une température inférieure de 14 °C par rapport à celle du CFA1 ce qui pourrait remettre en cause l'optimisation des paramètres de mise en forme réalisée précédemment.

L'analyse de la littérature pouvait laisser supposer qu'une **irradiation** par des rayons- γ pourrait induire une augmentation suffisante de la viscosité et du module de conservation à l'état fondu pour favoriser l'expansion du PLA 7000D[®]. C'est pourquoi il a été décidé de réticuler ce PLA en présence de TAIC. En pratique, la réduction de la masse molaire induite par le compoundage du PLA avec l'agent de réticulation (§ 3.1.2.1) qui s'accompagne d'une réduction de la viscosité aux gradients de vitesse d'extrusion (§ 3.1.2.1) n'est pas compensée par l'augmentation du module de conservation et l'effet escompté sur l'aptitude du matériau à l'expansion n'est pas obtenu. La structure cellulaire formée est plus homogène mais les taux de vide atteints sont très nettement inférieurs à ceux obtenus avec le PLA 7000D[®] non modifié. Une nouvelle optimisation, pour ce PLA modifié, des températures de mise en forme (utilisation de températures plus faibles) aurait pu être envisagée mais dans ces conditions la décomposition de l'agent d'expansion (CFA2) n'aurait pas été optimisée.

Enfin, on retiendra, comme dans le cas de l'irradiation, que l'effet escompté de l'ajout de **l'allongeur de chaîne** n'est pas atteint. La structure cellulaire est plus fine et plus homogène mais l'augmentation de la viscosité et du module élastique défavorise la croissance cellulaire si bien que la fraction volumique de vide reste inférieure à celle obtenue avec le PLA 7000D[®] non modifié.

Ces résultats, à nuancer compte tenu de la substitution des deux CFA en cours d'étude, doivent être analysés en terme d'incidence sur le comportement mécanique des produits fabriqués, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

3.3.2 Performances mécaniques

3.3.2.1 PLA

Quel que soit le grade de PLA utilisé, l'incorporation d'un **taux croissant d'agent d'expansion** entraîne une réduction des **contraintes au seuil et à la rupture en traction** (il s'agit des contraintes nominales apparentes) (tab. 3.12) ainsi que le **module en flexion trois points** (tab. 3.13). Ceci peut être relié, d'une part, à l'augmentation du taux de vide (réduction de la section efficace de l'éprouvette du fait de la structure alvéolaire), et d'autre part, à l'augmentation du nombre de cellules agissant comme des sites d'amorçage de l'endommagement. Ceci est d'autant plus marqué qu'elles sont de tailles réduites induisant ainsi des concentrations de contrainte. En revanche, les **allongements au seuil et à la rupture en traction** des matériaux alvéolaires sont faibles, indépendants du taux d'agent d'expansion incorporé et peu différents de ceux des matériaux massifs. Des résultats similaires dans le cas des propriétés en traction ont été rapportés pour des mousses à base de PVC et de PUR [159,225].

Polymères	CFA1 (%)	V _f (%)	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ _r (MPa)	ε _r (%)
PLA 7000D	0	–	60,5 ± 1,6	10,3 ± 0,9	57,3 ± 1,4	11,1 ± 0,9
	2	42 ± 1	36,0 ± 2,8	8,4 ± 0,3	33,4 ± 2,2	10,0 ± 0,7
	3	45 ± 1	25,7 ± 1,3	8,8 ± 0,4	21,5 ± 1,7	11,6 ± 0,9
	4	47 ± 1	23,7 ± 0,9	8,4 ± 0,6	20,5 ± 1,1	10,3 ± 1,2
PLA 4032D	0	–	59,5 ± 2,3	9,4 ± 0,4	54,6 ± 5,0	10,2 ± 0,6
	2	34 ± 1	40,5 ± 3,3	10,2 ± 0,9	37,9 ± 3,9	11,5 ± 1,2
	3	41 ± 1	30,7 ± 2,4	8,6 ± 0,7	27,1 ± 3,4	10,4 ± 1,1
	4	48 ± 1	26,8 ± 1,2	9,4 ± 1,4	22,9 ± 1,1	11,5 ± 1,6

Tableau 3.12 : Propriétés en traction en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D[®] (profil A) et le PLA 4032D[®] (profil B) – température de filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante (σ_y et ε_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ε_r : contrainte et allongement à la rupture)

Polymères	CFA1 (%)	V _f (%)	E _f (MPa)	E _f /ρ (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D	0	–	3938 ± 187	2963 ± 141
	2	42 ± 1	2876 ± 318	3749 ± 415
	3	45 ± 1	2301 ± 204	3148 ± 279
	4	47 ± 1	2094 ± 224	2962 ± 317
PLA4032D	0	–	3974 ± 247	2983 ± 185
	2	34 ± 1	3729 ± 249	4242 ± 283
	3	41 ± 1	2582 ± 263	3264 ± 332
	4	48 ± 1	2318 ± 162	3330 ± 233

Tableau 3.13 : Résistance en flexion trois points en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D[®] (profil A) et le PLA 4032D[®] (profil B) – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l’air à température ambiante – (E_f : Module d’Young ; E_f/ρ : module d’Young spécifique en flexion)

En revanche, au moins tant que le taux d’incorporation de CFA1 reste faible (2 % en masse), **les contraintes spécifiques** au seuil et à la rupture en traction (tab. 3.14) sont très similaires à celles des matériaux massifs ; les modules spécifiques en flexion étant plus élevés (tab. 3.13). Au-delà de ce taux limite, les contraintes spécifiques au seuil et à la rupture chutent considérablement mais le **module spécifique** en flexion continue d’augmenter. En pratique, cela signifie que le rapport performance mécanique/masse (notion d’indice de performance définie dans le chapitre 2) n’est pas compromis par l’expansion. La figure 3.33 montre que les PLA et PLA expansés avec 2 % en masse de CFA1 sont les plus performants en terme de contrainte au seuil (contrainte spécifique au seuil la plus élevée) et situés sur la même droite de performance. En termes de module de flexion, les PLA alvéolaires (avec CFA1) sont plus performants que les PLA massifs, le plus performant étant le PLA 4032D[®] expansé avec 2 % en masse de CFA1 (fig. 3.34)

Polymères	CFA1 (%)	V _f (%)	σ_y/ρ (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D	0	–	45,5 ± 1,2	43,2 ± 1,4
	2	42 ± 1	46,9 ± 3,7	43,5 ± 2,2
	3	45 ± 1	35,1 ± 1,8	29,4 ± 1,7
	4	47 ± 1	33,5 ± 1,3	29,0 ± 1,1
PLA 4032D	0	–	44,7 ± 1,7	41,0 ± 5
	2	34 ± 1	46,1 ± 3,7	43,1 ± 3,9
	3	41 ± 1	38,8 ± 3,0	34,3 ± 3,4
	4	48 ± 1	38,5 ± 1,8	32,9 ± 1,1

Tableau 3.14 : Propriétés spécifiques en traction en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D® (profil A) et le PLA 4032D® (profil B) – température de filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante (σ_y/ρ : contrainte au seuil spécifique, σ_r/ρ : contrainte à la rupture spécifique)

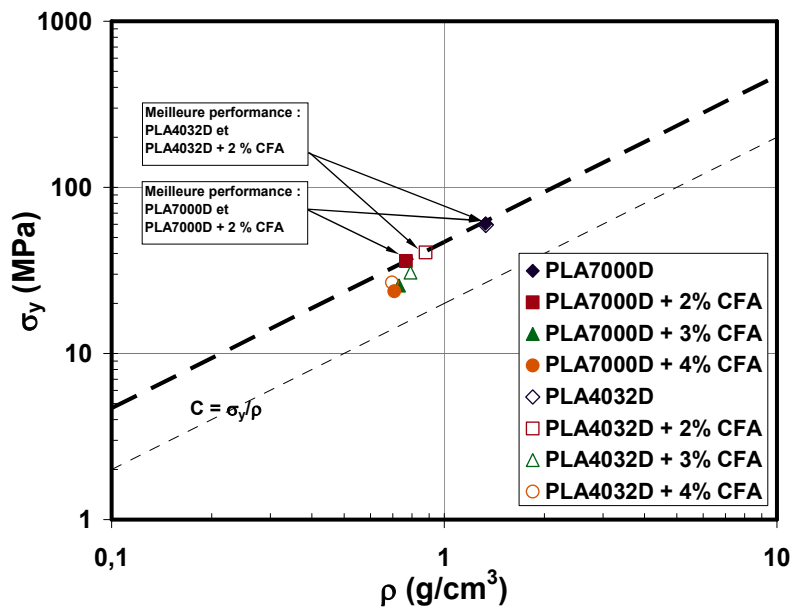


Figure 3.33 : Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique à plusieurs taux massiques de CFA1 en représentation log-log (--- : droite directrice de constante C ; - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

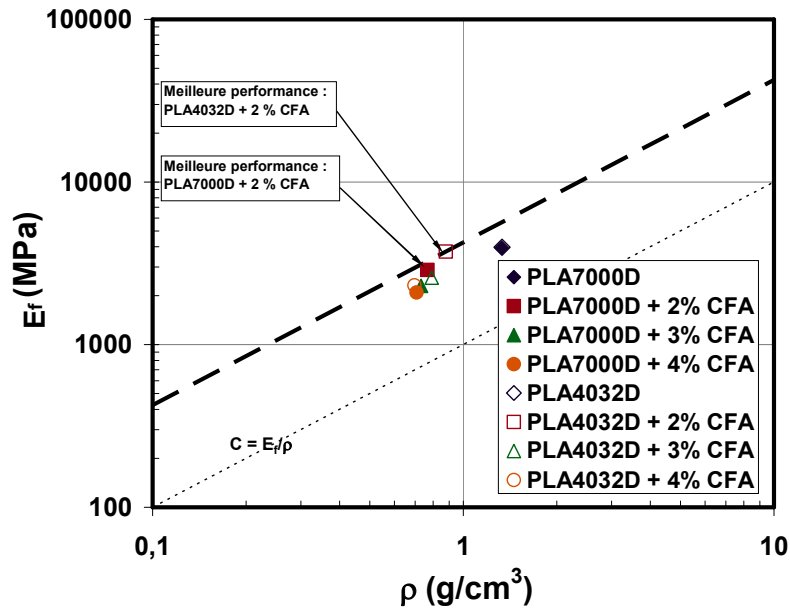


Figure 3.34 : Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux à plusieurs taux massiques de CFA1 en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

3.3.2.2 PLA irradié

L'incorporation d'une faible quantité d'agent de réticulation (1 % en masse) suivie de l'irradiation par des rayons- γ entraîne une légère augmentation des **contraintes au seuil et à la rupture en traction** du PLA 7000D[®] expansé avec 4 % en masse de CFA2, sans incidence notable sur **l'allongement à la rupture** (tab. 3.15). Cette augmentation est d'autant plus importante que la dose d'irradiation est élevée, ce qui peut être attribuée à la réduction de la fraction de vide (augmentation de la section efficace) et au raffinement de la structure cellulaire (diminution de la taille des cellules et augmentation de la densité de cellules, § 3.3.1.2). L'augmentation du taux d'incorporation de TAIC (3 % en masse), en générant la formation d'infonds et une augmentation du taux de cellules ouvertes (§ 3.3.1.2), réduit l'efficacité du traitement en termes de comportement mécanique en traction.

Matrice	CFA2 (%)	V _f (%)	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ _r (MPa)	ε _r (%)
PLA7000D (alvéolaire)	4	49 ± 1	13,4 ± 2,6	8,7 ± 0,7	11,5 ± 2,9	9,8 ± 1,0
PLA5/1	4	45 ± 1	18,3 ± 0,9	9,0 ± 0,9	17,0 ± 1,0	10,1 ± 1,3
PLA10/1	4	44 ± 1	20,5 ± 1,9	9,0 ± 0,5	18,7 ± 1,8	9,6 ± 0,5
PLA5/3	4	37 ± 2	15,3 ± 2,3	9,8 ± 1,8	13,8 ± 2,3	10,2 ± 1,8
PLA7000D (massif)	0	–	59,9 ± 2,7	8,8 ± 0,4	55,2 ± 1,7	10,6 ± 1,1

Tableau 3.15 : Propriétés en traction des différents matériaux de PLA 7000D[®] (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d'irradiation (5 kGy et 10 kGy) par des rayons-γ – (σ_y et ε_{max} : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ε_r : contrainte et allongement à la rupture)

En revanche, quel que soit le taux d'incorporation de l'agent de réticulation et la dose considérés, l'irradiation entraîne une réduction du **module en flexion** du PLA 7000D[®] expansé avec 4 % en masse de CFA2 (tab. 3.16) d'autant plus importante que le taux de TAIC et la dose sont élevés.

Matrice	CFA2 (%)	V _f (%)	E _f (MPa)	E _f /ρ (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D (alvéolaire)	4	49 ± 1	1749 ± 133	2761 ± 210
PLA5/1	4	45 ± 1	1405 ± 167	1985 ± 236
PLA10/1	4	44 ± 1	1445 ± 189	2016 ± 264
PLA5/3	4	37 ± 2	1110 ± 141	1490 ± 189
PLA7000D (massif)	0	–	4261 ± 374	3434 ± 301

Tableau 3.16 : Propriétés en flexion trois points des différents matériaux de PLA 7000D[®] (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3%) et doses d'irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons-γ – (E_f : module d'Young, E_f/ρ : module d'Young spécifique)

L'irradiation, pour un faible taux d'incorporation de TAIC, permet d'augmenter légèrement les contraintes spécifiques au seuil et à la rupture du PLA 7000D[®] expansé avec 4 % en masse de CFA2 (tab. 3.17) mais dégrade sa rigidité spécifique en flexion (tab. 3.16).

Matrice	CFA2 (%)	V _f (%)	σ_y/ρ (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D (alvéolaire)	4	49 ± 1	21,1 ± 4,1	18,1 ± 4,6
PLA5/1	4	45 ± 1	25,9 ± 1,3	24,0 ± 1,4
PLA10/1	4	44 ± 1	28,6 ± 2,7	26,1 ± 2,5
PLA5/3	4	37 ± 2	20,6 ± 3,1	18,5 ± 3,1
PLA7000D (massif)	0	–	48,3 ± 2,1	44,5 ± 1,4

Tableau 3.17 : Propriétés spécifiques en traction des différents matériaux de PLA 7000D® (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d'irradiation (5 kGy et 10 kGy) par des rayons- γ – (σ_y/ρ : contrainte spécifique au seuil, σ_r/ρ : contrainte spécifique à la rupture)

Enfin, on notera que l'expansion du PLA 7000D® avec 4 % en masse de CFA2 dégrade peu le rapport **performance/poids en flexion** (fig. 3.35) mais le dégrade sensiblement en **traction** (fig. 3.36) par rapport au PLA 7000D® massif et que l'irradiation permet de corriger légèrement et de façon insuffisante la réduction de l'indice de performance en traction, mais est défavorable en termes de performance en flexion.

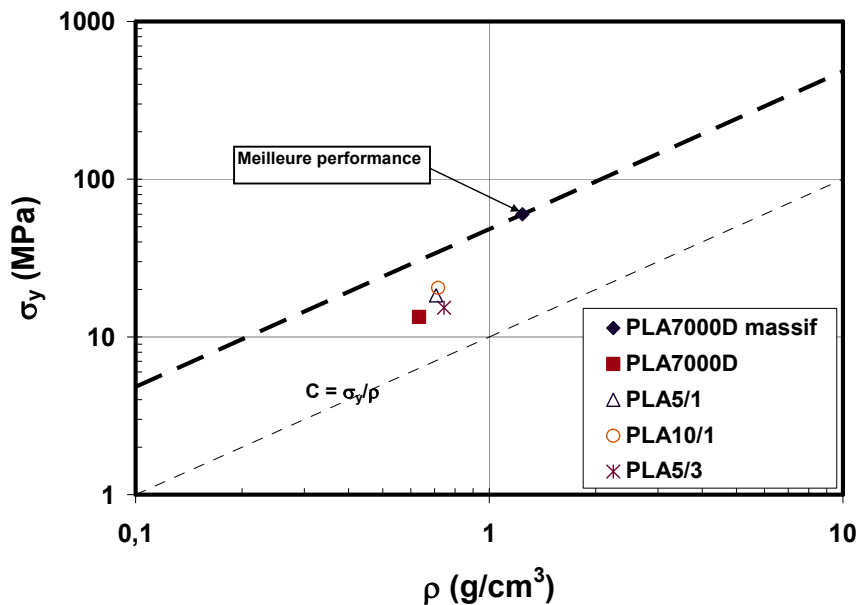


Figure 3.35 : Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux irradiés à différents doses de rayons- γ et taux de TAIC en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

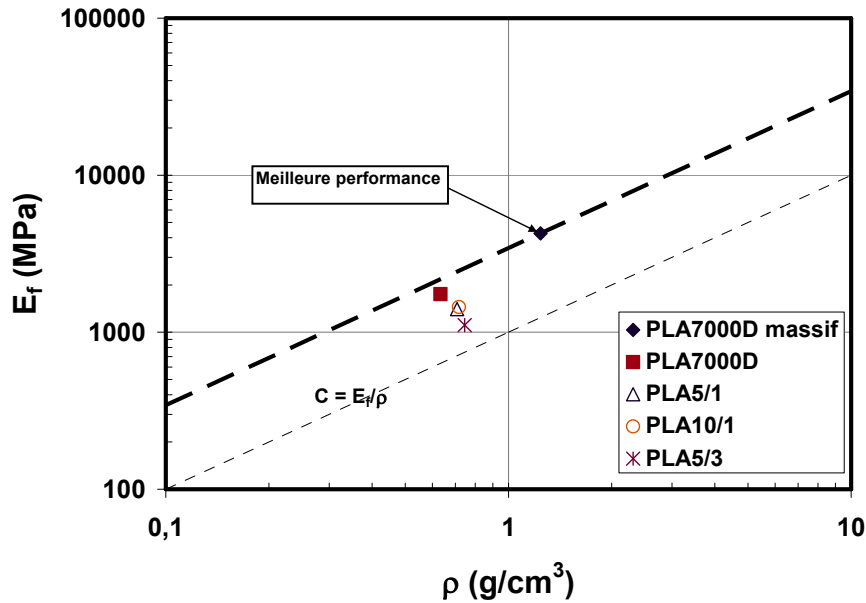


Figure 3.36 : Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux irradiés à différents doses de rayons- γ et taux de TAIC en représentation log-log (--- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

3.3.2.3 PLA/allongeur de chaînes

Le compoundage avec l'allongeur de chaînes, en réduisant sensiblement le taux de vide obtenu, entraîne une augmentation de la **contrainte au seuil en traction** du PLA 7000D[®] expansé avec 4 % en masse de CFA2. En revanche, l'effet sur la **contrainte à la rupture** n'est, compte tenu des écarts types, pas significatif. Enfin, contrairement aux résultats obtenus avec l'irradiation, l'incorporation de l'allongeur de chaînes permet d'augmenter légèrement la **déformation à la rupture** (tab. 3.18). La phase d'extrusion nécessaire au compoundage entraîne une réduction du **module de flexion** du PLA 7000D[®] alvéolaire (comparaison des modules des PLA0C extrudés en bi-vis puis extrudé moussé et PLA 7000D[®] extrudé moussé sans extrusion bi-vis préalable). L'introduction de l'allongeur de chaîne permet de corriger cet effet mais il ne peut être compensé que par l'incorporation d'un taux de CESA élevé (supérieur ou égal à 2 % en masse), le taux de vide correspondant étant alors significativement réduit (tab. 3.19).

Matrice	CFA2 (%)	CESA (%)	V _f (%)	σ _y (MPa)	ε _y (%)	σ _r (MPa)	ε _r (%)
PLA7000D	4	0	49 ± 1	13,4 ± 2,6	8,7 ± 0,7	11,5 ± 2,9	9,8 ± 1,0
PLA0C	4	0	43 ± 1	17,8 ± 1,4	7,6 ± 1,0	16,3 ± 1,3	8,3 ± 1,1
PLA0,5C	4	0,5	44 ± 1	17,0 ± 0,5	8,2 ± 0,5	12,9 ± 1,9	13,1 ± 1,8
PLA1,5C	4	1,5	40 ± 1	17,8 ± 0,9	8,3 ± 0,6	12,4 ± 0,9	12,7 ± 2,0
PLA2C	4	2	36 ± 1	22,5 ± 1,3	8,0 ± 0,9	16,3 ± 2,6	12,4 ± 1,5
PLA3C	4	3	35 ± 2	27,5 ± 1,9	8,9 ± 0,8	16,0 ± 3,5	13,7 ± 2,8

Tableau 3.18 : Propriétés en traction en fonction du taux massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) des différents matériaux de PLA 7000D® – (σ_y et ε_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ε_r : contrainte et allongement à la rupture)

Matrice	CFA2 (%)	CESA (%)	V _f (%)	E _f (MPa)
PLA7000D	4	0	49 ± 1	1749 ± 133
PLA0C	4	0	43 ± 1	1135 ± 93
PLA0,5C	4	0,5	44 ± 1	1567 ± 81
PLA1,5C	4	1,5	40 ± 1	1556 ± 125
PLA2C	4	2	36 ± 1	1900 ± 106
PLA3C	4	3	35 ± 2	2028 ± 213

Tableau 3.19 : Module en flexion trois points des différents matériaux de PLA 7000D® avec différents taux massiques de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) – (E_f : module d'Young en flexion)

Ces tendances sont conservées en termes de **propriétés spécifiques** en traction (tab. 3.20) et en flexion (tab 3.21) et sont directement liées à l'évolution des fractions de vide (fig. 3.37).

Matrice	CFA2 (%)	CESA (%)	V _f (%)	Alvéolaire avec CFA		Massif sans CFA	
				σ_y/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_y/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D	4	0	49 ± 1	21,1 ± 4,1	18,1 ± 4,6	48,3 ± 2,1	44,5 ± 1,4
PLA0C	4	0	43 ± 1	24,6 ± 1,9	22,4 ± 1,8	43,8 ± 2,1	41,0 ± 1,4
PLA0,5C	4	0,5	44 ± 1	23,3 ± 0,7	17,7 ± 2,6	44,9 ± 1,1	41,4 ± 1,3
PLA1,5C	4	1,5	40 ± 1	23,4 ± 1,2	16,4 ± 1,2	46,3 ± 0,9	43,0 ± 1,6
PLA2C	4	2	36 ± 1	28,5 ± 1,7	20,6 ± 3,3	46,9 ± 0,8	40,5 ± 4,2
PLA3C	4	3	35 ± 1	33,8 ± 2,4	19,7 ± 4,3	48,1 ± 1,8	44,2 ± 4,4

Tableau 3.20 : Propriétés spécifiques en traction des matériaux alvéolaires et massifs de PLA 7000D[®] en fonction du taux massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) – (σ_y/ρ : contrainte spécifique au seuil ; σ_r/ρ : contrainte spécifique à la rupture)

Matrice	CFA2 (%)	CESA (%)	V _f (%)	Alvéolaire avec CFA	Massif sans CFA
				E_f/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	E_f/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D	4	0	49 ± 1	2761 ± 210	3434 ± 301
PLA0C	4	0	43 ± 1	1565 ± 1,28	2989 ± 291
PLA0,5C	4	0,5	44 ± 1	2145 ± 111	2919 ± 140
PLA1,5C	4	1,5	40 ± 1	2050 ± 165	3014 ± 138
PLA2C	4	2	36 ± 1	2405 ± 134	3076 ± 176
PLA3C	4	3	35 ± 2	2499 ± 263	2838 ± 82

Tableau 3.21 : Module spécifique en flexion trois points des matériaux alvéolaires et massifs de PLA 7000D[®] avec différents taux massiques de CESA (0, 0,5, 1,5, 2 et 3%) – (E_f/ρ : module d'Young spécifique)

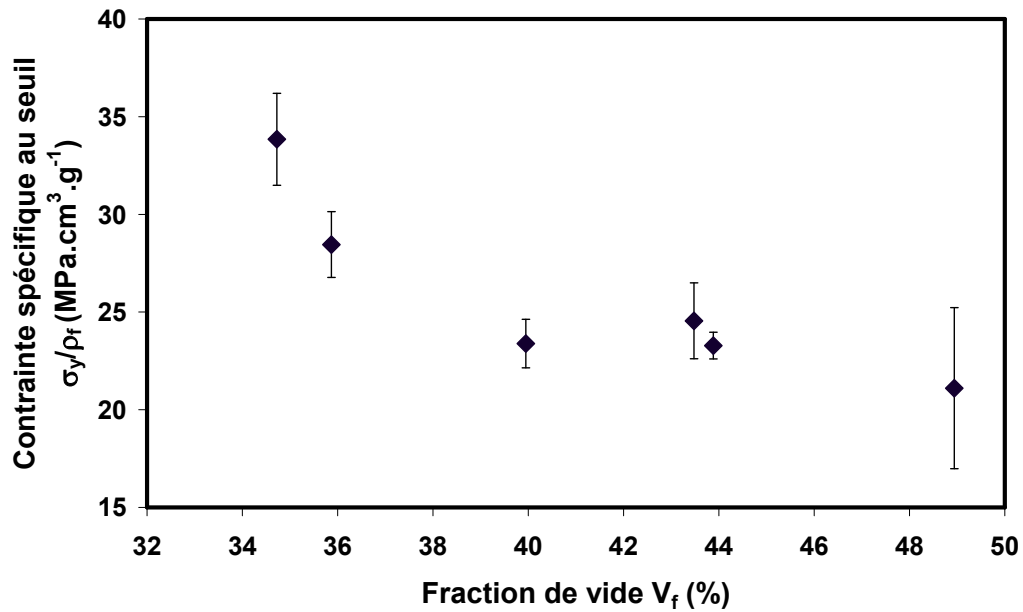


Figure 3.37 : Evolution de la contrainte spécifique au seuil en traction en fonction de la fraction de vide des matériaux alvéolaires de PLA modifié avec différents taux massiques de CESA

Néanmoins, quelle que soit la propriété considérée, l'expansion en présence ou non de l'allongeur de chaîne dégrade significativement l'indice de performance du PLA7000D® (fig. 3.38 et 3.39)

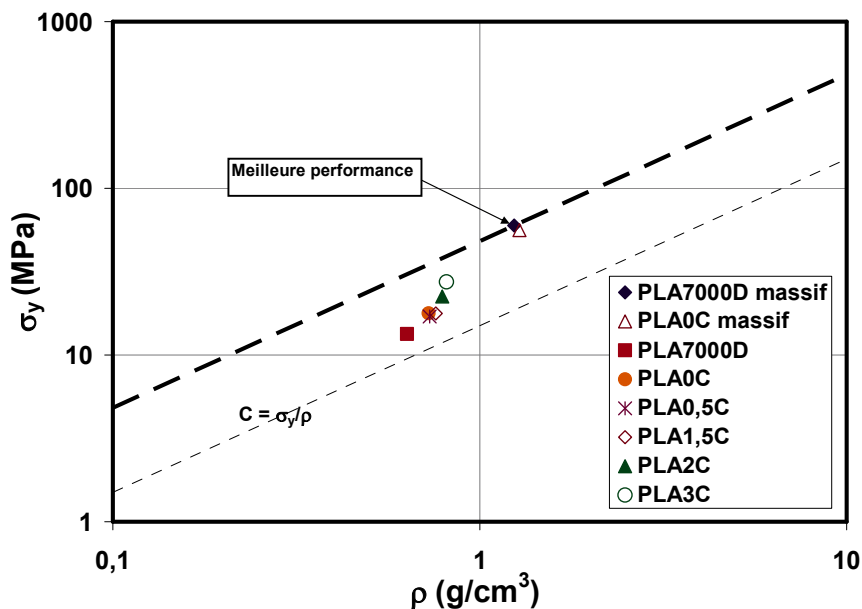


Figure 3.38 : Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux de PLA modifié avec l'allongeur de chaînes en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

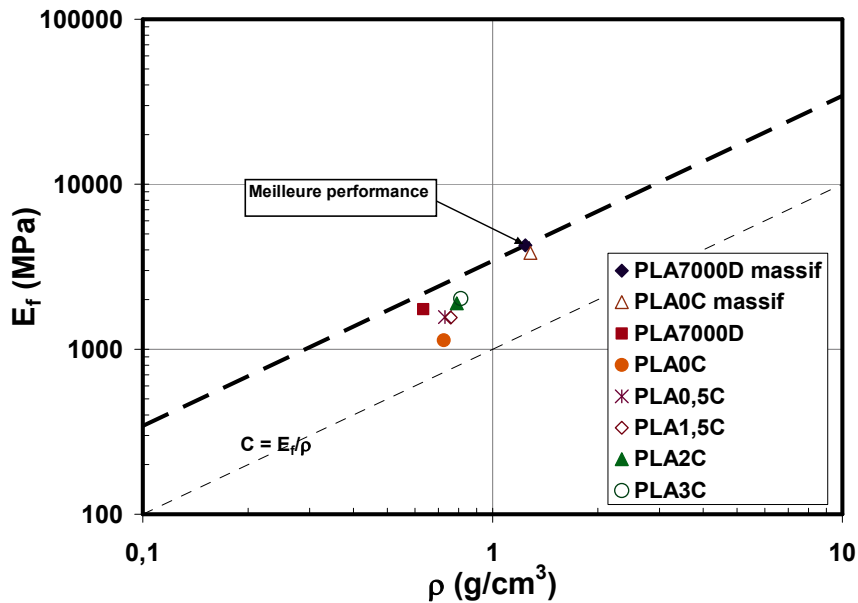


Figure 3.39 : Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux de PLA modifié avec l'allongeur de chaînes en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

3.3.2.3 Conclusion

Les conclusions tirées de l'analyse des performances mécaniques des différents matériaux sont les suivantes :

- pour les deux grades de PLA mélangé avec le CFA1, une dégradation des résistances au seuil et à la rupture en traction ainsi que du module en flexion est observée avec l'augmentation du taux massique de CFA1, mais elle n'a en revanche pas d'effet significatif sur les allongements au seuil et à la rupture en traction. Néanmoins, les contraintes au seuil et à la rupture spécifiques pour les matériaux alvéolaires à 2 % de CFA1 ne montrent pas de différence avec celles des matériaux massifs, impliquant que le rapport propriétés/poids n'est pas compromis par l'expansion des PLA jusqu'à 2 % de CFA1. Le module spécifique en flexion est plus élevé pour les matériaux alvéolaires comparé aux matériaux de PLA massifs. Un fort rapport module/masse volumique des matériaux élaborés a donc été mis en évidence.
- les contraintes au seuil et à la rupture en traction des matériaux alvéolaires irradiés fabriqués avec 4 % en masse de CFA2 ont été améliorées par rapport à celles du PLA 7000D® alvéolaire, au dépend de la diminution de la fraction de vide de ces matériaux. L'irradiation n'a pas un effet bénéfique sur le module en flexion, d'autant plus, qu'elle entraîne une réduction de celui-ci avec l'augmentation du taux de TAIC et de la dose. Les contraintes spécifiques au seuil et à la rupture des PLA

alvéolaires irradiés augmentent sensiblement, tandis le module spécifique en flexion diminue par rapport au PLA 7000D[®] avec 4 % en masse de CFA2. Egalement, le rapport performances/poids des matériaux irradié est compromis.

- la contrainte au seuil, l'allongement à la rupture en traction et le module en flexion du PLA 7000D[®] avec 4 % en masse de CFA2 augmentent avec l'ajout de l'allongeur de chaînes (CESA). Ceci est d'autant plus vrai pour un taux massique d'incorporation de CESA supérieur ou égal à 2 %. Du point de vue des propriétés spécifiques en traction et en flexion, ces mêmes tendances sont observées et directement liées à la fraction de vide des matériaux. Enfin, le rapport performances/poids du PLA 7000D[®] est compromis avec l'ajout du CESA.

3.4 Conclusion

L'optimisation du procédé d'extrusion moussage du PLA en mono-vis a été réalisée avec deux grades de PLA (PLA 7000D[®] et PLA 4032D[®]), additivés d'un mélange maître contenant un agent d'expansion chimique endothermique et des agents nucléants. L'étude de l'optimisation a montré que la température de la filière de l'extrudeuse, le profil de température du fourreau, la vitesse de rotation de la vis ainsi que le mode de refroidissement des bandes alvéolaires à la sortie de la filière de l'extrudeuse ont un effet significatif sur la fraction de vide des matériaux alvéolaires réalisés. Les paramètres matériaux comme le type de PLA et le taux d'agent d'expansion chimique ont également un effet notable sur la fraction de vide des matériaux. Jusqu'à 3 % en masse de CFA, le PLA 7000D[®] extrudé avec le profil A présente une réduction de la masse volumique plus importante que le PLA 4032D[®] extrudé avec le profil de température B. Cependant, à 4 % en masse de CFA, il y a une convergence de la fraction de vide pour les deux polymères. La structure cellulaire résultant de l'extrusion moussage est assez homogène et le taux de cellules ouvertes est de l'ordre de 10 à 19 % pour le PLA 7000D[®] et de 19 à 26 % pour le PLA 4032D[®]. Le taux de CFA incorporé dans la matrice du PLA a un effet notable sur la taille et la densité de cellules des matériaux. Une diminution des contraintes au seuil et à la rupture en traction des matériaux est observée avec l'augmentation du taux de CFA. Cependant, les contraintes spécifiques en traction ne sont pas compromises jusqu'à une incorporation de 2 % en masse de CFA dans la matrice des deux PLA. Un fort rapport module/poids en flexion des matériaux élaborés avec différents taux de CFA a été également mis en évidence. Il a été nécessaire de substituer l'agent d'expansion chimique (CFA1) utilisé dans la première phase de l'étude par un nouveau (CFA2) pour des raisons de réglementations administratives Européennes d'enregistrement, d'évaluation, d'autorisation et de restriction des produits chimiques

(REACH). Dans un premier temps, une comparaison sur la base de la réduction de la masse volumique des matériaux réalisés avec les deux CFAs, a permis de valider l'utilisation du CFA2 à la place du CFA1. Puis, dans un second temps, la température interne des rouleaux du banc de calandrage a été fixée à -15 °C après une variation de la température interne des rouleaux. L'étude de l'optimisation a permis d'identifier, les paramètres de transformation optimale dans le domaine étudié, conduisant à la formation d'un taux de vide maximale.

L'irradiation du PLA par des rayons gamma ne permet pas d'obtenir, dans le domaine étudié, une augmentation de la fraction de vide plus importante que le PLA non irradié (49 %). Cependant, une fraction de vide notable d'environ 44 % est obtenue pour le PLA5/1 et le PLA10/1. La taille moyenne des cellules diminue et leur densité augmente avec l'irradiation. Le pourcentage volumique de cellules ouvertes est inférieur à 22 % et diminue avec la dose de rayons- γ . Les contraintes au seuil et à la rupture nominales et spécifiques en traction des matériaux alvéolaires ont été améliorées comparées à celles du PLA alvéolaire non irradié, à cause de la diminution de la fraction de vide des matériaux. Cependant, le rapport résistance/poids est compromis par le moussage. Les essais en flexion des matériaux irradiés ont montré que le module d'Young de ces matériaux est plus faible que celui du PLA alvéolaire non irradié. Ainsi, l'obtention de matériaux de PLA alvéolaire irradié est possible, à condition de contrôler le taux de réticulation des matériaux.

Enfin, l'étude de l'effet de l'incorporation de l'allongeur de chaînes CESA (également un agent réticulant) dans la matrice du PLA, sur les propriétés caractéristiques des matériaux alvéolaires a été également mise en évidence. L'étude a démontré que le CESA ne permet pas d'avoir une fraction de vide plus importante par rapport au PLA alvéolaire non extrudé en bi-vis. Cependant, la fraction de vide obtenue pour le matériau à 0,5 % en masse de CESA (PLA0,5) est similaire à celle du PLA alvéolaire (PLA0C) extrudé dans les mêmes conditions. La taille des cellules diminue et leur densité augmente avec le taux massique de CESA. Le taux de cellules ouvertes devient très faible (il passe de 22 à environ 6 %). L'ajout du CESA a permis d'améliorer les propriétés mécaniques en traction et en flexion des matériaux alvéolaires, cependant, le rapport résistance/poids est compromis puisque les matériaux massifs possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles des matériaux alvéolaires.

CHAPITRE 4 : EXTRUSION MOUSSAGE DES COMPOSITES PLA/FIBRES DE CELLULOSE

L'effet de l'incorporation de fibres de cellulose sur les propriétés caractéristiques des matériaux composites alvéolaires de PLA réalisés en extrusion est étudié dans cette partie. La présence de fibres naturelles dans une mousse de polymère pourrait avoir dans certains cas plusieurs conséquences, à savoir légèreté, nucléation des cellules et performance mécanique. L'influence du type ou de la longueur des fibres ainsi que l'influence du taux massique de fibres incorporé dans la matrice de PLA sur les propriétés morphologiques, mécaniques et la masse volumique ou la fraction de vide des matériaux composites alvéolaires élaborés a été évalué. L'effet de la modification de surface des fibres de cellulose par un agent de couplage de type silane a été également étudié en suivant la masse volumique et les propriétés mécaniques des matériaux réalisés.

Les différents matériaux élaborés ainsi que les conditions de mise en œuvre adoptées ont été définis dans les parties 2.1.5 ; 2.2 et 2.3 du chapitre 2.

4.1. Caractérisation des matériaux avant expansion

4.1.1. Fibres

Les fibres de cellulose ont été caractérisées par analyse d'images après les avoir dispersées sur une lame de verre à l'aide d'un appareil de dispersion de particules. La longueur (L) et le diamètre (D) des fibres ainsi que leur facteur de forme (rapport L/D) ont été déterminés avant et après compoundage. Les masses volumiques réelle et aérée (apparente) ainsi que la surface spécifique (S_{BET}) des fibres ont été également déterminées, afin de mieux comprendre l'influence des fibres sur certaines caractéristiques des matériaux alvéolaires.

- Les **longueurs** (L) et les **diamètres** (D) moyens en nombre (n) et en taille (w) (les valeurs L et D en taille sont pondérées par la longueur et le diamètre respectivement), les **facteurs de forme** déterminés à partir des valeurs moyennes de longueur et du diamètre

(L/D) ainsi que les **indices de polydispersité** de la longueur (PDI_L) et du diamètre (PDI_d) des fibres de cellulose avant compoundage sont donnés dans le tableau 4.1.

Matrice	Fibres (%)	\bar{L}_n (μm)	\bar{L}_w (μm)	PDI_L	\bar{D}_n (μm)	\bar{D}_w (μm)	PDI_d	L_n/D_n	L_w/D_w	Structure
B800	100	35	58	0,61	14	24	0,60	2,50	2,42	Fibre courte
B600	100	33	52	0,64	14	21	0,65	2,36	2,48	Fibre courte
BE600-30PU	100	27	37	0,73	12	16	0,75	2,25	2,31	Microfibre
BE600-10TG	100	21	27	0,77	11	14	0,76	1,91	1,93	Microfibre

Tableau 4.1 : Taille des fibres de cellulose avant compoundage

Les valeurs déterminées par analyse d'images (fig. 4.1) sont différentes de celles décrites par le fournisseur (tab. 2.4 du chapitre 2), car ici les valeurs moyennes sont exprimées en nombre et en taille (le diamètre et la longueur pondérés par le diamètre et la longueur respectivement), et non pas en volume comme le fournisseur a pu les déterminer par la méthode de tamisage, selon la norme "DIN 53 734/air jet sieve".

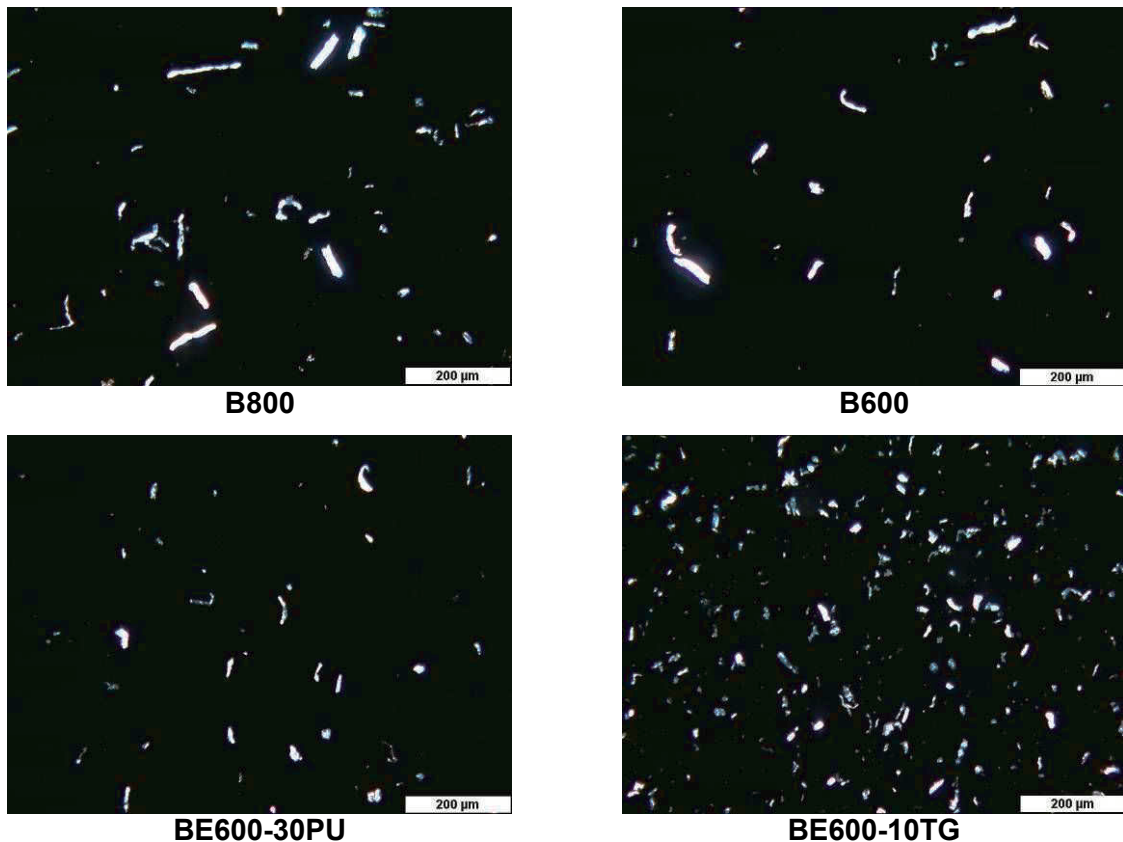


Figure 4.1 : Images des quatre fibres de cellulose pures obtenues par microscopie optique

Avant compoundage, les quatre fibres diffèrent principalement par leur longueur (surtout en taille). Le diamètre en nombre des fibres courtes (B800 et B600) est légèrement plus élevé que celui des microfibrilles. Les valeurs de PDI (tab. 4.1) de la longueur et du diamètre des fibres montrent une dispersion très large de la taille des fibres (PDI très différent de 1), indiquant ainsi leur hétérogénéité. Les facteurs de forme en nombre (L_n/D_n) et en taille (L_w/D_w) des fibres ne présentent pas de différence significative (tab. 4.1). La figure 4.2 renseigne sur la **largeur de la distribution** de longueur des fibres. La moyenne et la variance (valeur en abscisse et ordonnée respectivement) des densités de probabilité log-normale ajustées sur les valeurs expérimentales sont également données. Il est à noter que la largeur de la distribution représentée par la variance du log-normale est plus grande dans le cas des fibres courtes que celle des microfibrilles (fig. 4.2).

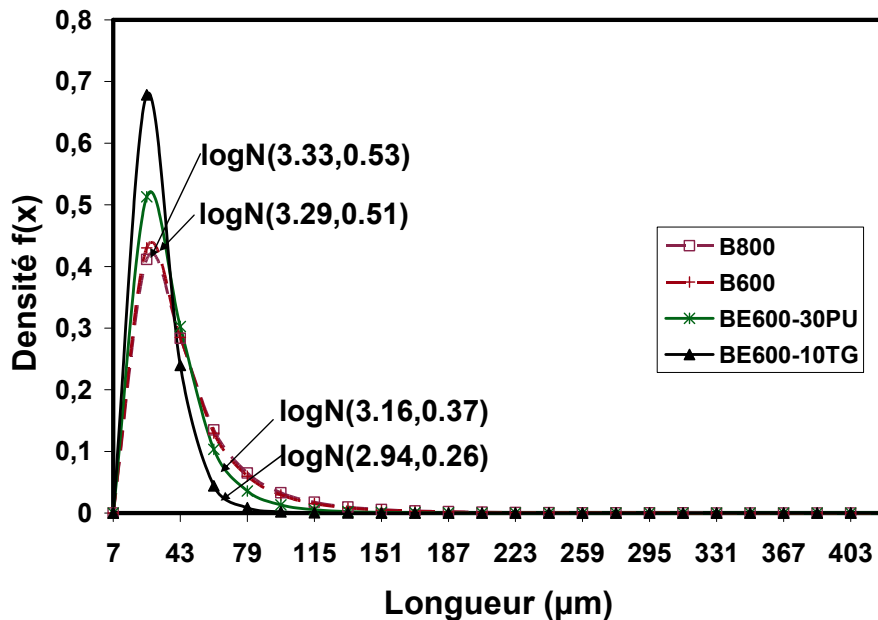


Figure 4.2 : Comparaison de la distribution de la longueur en nombre des fibres de cellulose avant compoundage

- Les **masses volumiques réelle** ($\rho_{réelle}$) et **aérée** ($\rho_{aérée}$) déterminées respectivement à l'aide d'un pycnomètre à gaz et d'un testeur de poudre ainsi que la **surface spécifique** (S_{BET}) des fibres de cellulose sont notées dans le tableau 4.2.

Fibres	L_w (μm)	$\rho_{réelle}$ (g/cm^3)	$\rho_{aérée}$ (g/cm^3)	S_{BET} (m^2/g)
B800	58	$1,526 \pm 0,001$	$0,175 \pm 0,002$	0,64
B600	52	$1,526 \pm 0,001$	$0,187 \pm 0,000$	0,81
BE600-30PU	37	$1,528 \pm 0,000$	$0,218 \pm 0,002$	0,78
BE600-10TG	27	$1,517 \pm 0,000$	$0,230 \pm 0,001$	1,19

Tableau 4.2 : Masse volumique et surface spécifique des fibres de cellulose

La masse volumique réelle est d'environ $1,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ et similaire pour les quatre fibres. Cette valeur est identique à celle rapportée dans la bibliographie pour certaines fibres végétales [74]. La masse volumique aérée ou apparente des fibres de cellulose augmente avec la diminution de la longueur des fibres et est similaire à celle de la gamme de mesure donnée par le producteur pour les fibres (tab. 2.4 du chapitre 2). Plus les fibres sont longues, plus le nombre de fibres nécessaire pour remplir la cellule d'essai est faible. Autrement dit, plus les fibres sont courtes plus l'arrangement spatial est facilité dans la cellule de mesure. Pour chaque catégorie de fibres (courtes et micros), une diminution de la longueur des fibres entraîne une augmentation de la surface spécifique (comparaison B800/B600 d'une part et BE600-30PU/BE600-10TG d'autre part). En revanche, sur l'ensemble des fibres, il n'y a pas de corrélation entre la longueur et la surface spécifique, ce qui est vraisemblablement lié à une modification, dans le cas des micro-fibres, de la topologie de surface induite par le processus de fabrication (confidentiel).

- Enfin, toutes les fibres présentent 3 étapes de **décomposition thermique** (fig. 4.3) [133,226] : la première correspond à l'évaporation de l'eau absorbée, où une perte de masse d'environ 5 % est observée. La seconde étape correspond à la dégradation thermique des fibres et la troisième à celle de l'oxydation thermique des résidus carbonés des fibres. Néanmoins, ce sont les températures de dégradation initiale (T_{in}) et finale (T_{fin}) de la deuxième étape qui sont importantes dans le cadre de cette étude. Ainsi, la stabilité thermique c'est-à-dire les températures de dégradation initiale et finale des fibres sont pratiquement analogues, de l'ordre de $288 \text{ }^\circ\text{C}$ et entre 312 et $317 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement. La température de dégradation finale de la deuxième étape de décomposition des fibres BE600-30PU est légèrement plus élevée ($317 \text{ }^\circ\text{C}$). Ces températures de dégradation garantissent une extrusion avec le profil de température (température de compoundage fixée à $170 \text{ }^\circ\text{C}$) utilisé en compoundage (chapitre 2) pour extruder les composites de PLA/fibres de cellulose sans importante dégradation thermique des fibres [101].

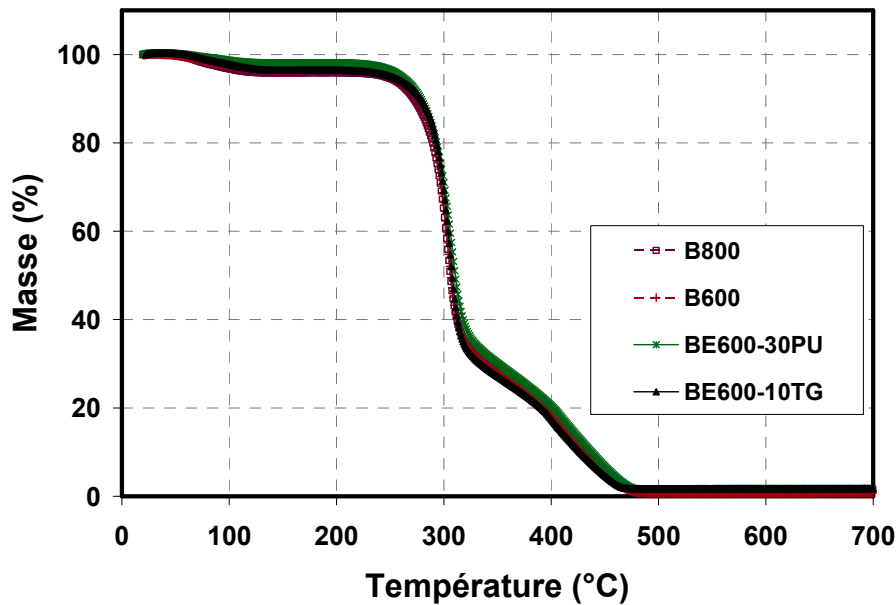


Figure 4.3 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des fibres de cellulose

En conclusion, les fibres de cellulose sont classées suivant deux catégories par le fournisseur : les fibres courtes (B800 et B600) et les microfibrilles (BE600-30PU et BE600-10TG). La taille des fibres mesurée par analyse d'images diffère de celle annoncée par le fournisseur (mais mesurée par une autre technique). Les quatre fibres considérées diffèrent principalement par leur longueur, sachant que le diamètre en nombre des fibres courtes est légèrement plus élevé que celui des microfibrilles. La distribution de la taille des fibres est très large. La masse volumique réelle des quatre fibres est identique et leur masse volumique aérée augmente avec la longueur des fibres. Pour chaque catégorie de fibres, la surface spécifique augmente lorsque la longueur diminue, mais il n'y a pas de corrélation générale (toutes catégories de fibres confondues) entre ces deux paramètres. En terme de longueur, les quatre fibres peuvent être classées de la façon suivante : B800 > B600 > BE600-30PU > BE600-10TG. Enfin, les températures de début et de fin de décomposition thermique des quatre fibres sont similaires et compatibles avec les paramètres de compoundage, ce qui devrait limiter leur dégradation lors que la fabrication des compounds à expanser.

4.1.2 Compounds PLA/fibres non modifiées

Le taux massique de fibres effectivement incorporé dans les compounds a été mesuré, de même que la longueur résiduelle des fibres après compoundage. Les propriétés thermiques et rhéologiques des compounds ont été caractérisées, de même que leur stabilité thermique.

- **Le taux massique de fibres contenu dans les compounds** (M_f) est obtenu par une mesure de différence de masse d'une quantité de matière (compound) avant et après extraction des fibres, par du chloroforme à température ambiante (tab. 4.3). Il est approximativement identique au taux théorique incorporé, ce qui valide la fiabilité du dosage des fibres lors du compoundage.

Taux massique réel M_f (%)				
Taux initial (%)	PLA/B800	PLA/B600	PLA/30PU	PLA/10TG
10	$9,55 \pm 0,06$	$10,31 \pm 0,01$	$9,75 \pm 0,10$	$9,27 \pm 0,11$
20	$19,39 \pm 0,14$	$21,08 \pm 0,23$	$19,89 \pm 0,12$	$19,02 \pm 0,24$
30	$29,37 \pm 0,07$	$29,92 \pm 0,43$	$29,32 \pm 0,01$	$29,82 \pm 0,38$

Tableau 4.3 : Taux massique réel de fibres dans les composites de PLA/fibres de cellulose

- **La dégradation des fibres lors du compoundage** est évaluée en termes de longueur en nombre résiduelle (L_n) (tab. 4.4 et fig. 4.4). Le taux de dégradation des fibres (déterminé suivant un calcul d'incertitude relative) n'évolue pas linéairement avec la quantité de fibres incorporée. Il ne dépasse pas 15 % dans la plupart des cas. Ceci peut s'expliquer par la faible longueur initiale des fibres. Ces résultats permettent de conclure que la dégradation des fibres de cellulose lors du compoundage est relativement faible.

Matrice	Fibres (%)	\bar{L}_n (μm)	\bar{L}_w (μm)	PDI_L	\bar{D}_n (μm)	\bar{D}_w (μm)	PDI_d	L_n/D_n	L_w/D_w	Structure
B800	100	35	58	0,61	14	24	0,60	2,50	2,42	Fibre courte
	10	33	54	0,61	14	24	0,61	2,36	2,25	
	20	34	56	0,60	14	23	0,61	2,43	2,43	
	30	33	61	0,54	13	22	0,60	2,54	2,77	
B600	100	33	52	0,64	14	21	0,65	2,36	2,48	Fibre courte
	10	29	46	0,64	14	22	0,63	2,11	2,09	
	20	33	55	0,60	13	21	0,63	2,54	2,62	
	30	29	45	0,63	12	18	0,65	2,42	2,50	
BE600-30PU	100	27	37	0,73	12	16	0,75	2,25	2,31	Microfibre
	10	26	36	0,74	12	16	0,75	2,17	2,25	
	20	26	35	0,73	12	17	0,70	2,17	2,06	
	30	22	30	0,73	10	14	0,72	2,20	2,14	
BE600-10TG	100	21	27	0,77	11	14	0,76	1,91	1,93	Microfibre
	10	19	24	0,79	9	11	0,80	2,11	2,18	
	20	21	26	0,78	11	14	0,74	1,91	1,86	
	30	18	23	0,80	9	12	0,80	2,00	1,92	

Tableau 4.4 : Taille des fibres de cellulose dans les compounds – la valeur à 100 % correspond aux fibres avant compoundage ; les valeurs à 10 %, 20 % et 30 % correspondent aux taux massiques théorique de fibres incorporés

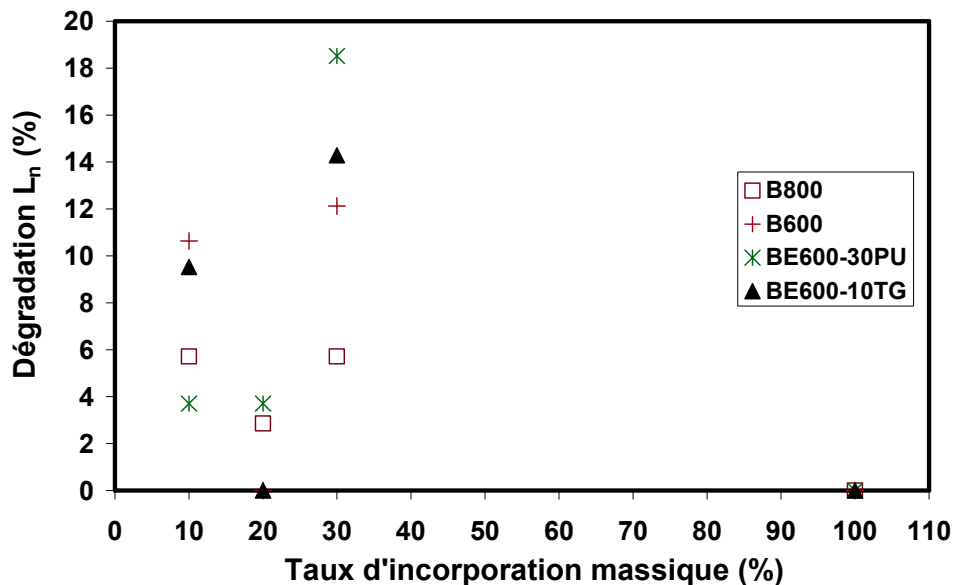


Figure 4.4 : Taux de dégradation relative en fonction du taux massique théorique de fibres incorporées

- La **température de transition vitreuse** des composites contenant 10 % en masse de fibres est inférieure à celle du PLA extrudé dans les mêmes conditions, sauf pour le composite PLA/B600 (tab. 4.5.). Cette diminution de la T_g est vraisemblablement liée à une éventuelle diminution de la masse moléculaire (à cause de coupures de chaînes) de la matrice. Cependant, une augmentation ultérieure de la quantité de fibres conduit à une augmentation de la T_g . La dégradation de la matrice serait alors compensée par la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires induite par la présence des fibres.

La température de fusion varie peu avec l'ajout des fibres. Cependant, les composites contenant 10 % et 20 % en masse de fibres présentent dans la plupart des cas deux pics de fusion (tab. 4.5). Ceci est probablement lié à la présence de chaînes courtes dans les composites (phénomène de chimie-cristallisation), impliquant un phénomène de réorganisation des cristaux durant la montée en température.

L'ajout de fibres augmente le **taux de cristallinité** χ_c du PLA. Ces résultats prouvent l'effet nucléant (de la cristallisation) des fibres dans la matrice de PLA. Cependant, le taux de cristallinité des composites contenant 10 % en masse de fibres est supérieur à celui des composites contenant des taux de fibres plus importants (20 et 30 % en masse). Le processus de cristallisation des matériaux composites est contrôlé par deux facteurs principaux [127]. Les additifs ayant un effet nucléant facilitent la cristallisation, et ont ainsi une influence positive sur le degré de cristallinité. En revanche, certains additifs s'opposent à la migration et à la diffusion des chaînes macromoléculaires à la surface des fibres et ont un effet négatif sur la cristallisation. Dans la présente étude, au-delà d'un taux d'incorporation de 10 % en masse, c'est le deuxième effet induit par les fibres qui prédomine. Par ailleurs, ce comportement peut être également attribué à un phénomène de chimie-cristallisation lié à la présence de chaînes courtes (donc les chaînes sont plus mobiles), générées par des coupures de chaînes. Enfin, le taux de cristallinité des composites contenant les microfibrilles (BE600-30PU et BE600-10TG) est plus élevé que celui des composites contenant les fibres courtes (B800 et B600).

Matrice	Fibres (%)	T _g (°C)	T _f (°C)	χ _c (%)
PLA7000D ext	0	62,7 ± 1,5	153,3 ± 0,3	2,3 ± 1,2
PLA/B800	10	53,5 ± 1,1	149,0 ± 0,5 – 156,3 ± 0,3	41,5 ± 1,9
	20	62,4 ± 0,5	154,0 ± 0,6	26,5 ± 1,0
	30	64,5 ± 0,9	154,7 ± 1,7	9,2 ± 0,5
PLA/B600	10	62,3 ± 1,0	148,0 ± 1,6 – 156,5 ± 0,8	34,9 ± 1,4
	20	64,7 ± 1,4	146,3 ± 0,1 – 157,7 ± 0,4	26,6 ± 3,2
	30	65,8 ± 0,4	147,5 ± 2,3 – 157,6 ± 1,5	26,0 ± 2,4
PLA/30PU	10	55,7 ± 3,1	147,6 ± 1,9 – 156,4 ± 0,4	45,6 ± 0,8
	20	61,0 ± 0,6	148,3 ± 0,1 – 158,7 ± 0,4	43,2 ± 0,6
	30	62,9 ± 1,0	154,3 ± 0,5	20,3 ± 2,2
PLA/10TG	10	51,9 ± 2,2	150,6 ± 0,4 – 154,8 ± 0,2	58,4 ± 3,1
	20	54,5 ± 3,5	148,6 ± 1,3 – 155,5 ± 1,1	46,6 ± 4,3
	30	64,5 ± 0,7	154,7 ± 0,7	19,8 ± 4,0

Tableau 4.5 : Propriétés thermiques déterminées par DSC des compounds PLA/ fibres de cellulose

➤ La figure 4.5 ainsi que le tableau 4.6 montrent l'évolution de la **stabilité thermique sous air (ATG)** des composites PLA/fibres de cellulose en fonction du taux massique des fibres incorporé. L'évolution de la stabilité thermique du PLA 7000D[®] extrudé est représentée également. Globalement, les températures initiale et finale de dégradation des composites sont inférieures à celles du PLA extrudé. Ceci est à relier au fait que la T_{in} et la T_{fin} de la deuxième étape de décomposition des fibres (288 °C et 312 °C respectivement) sont moins élevées que celles du PLA (329 °C et 357 °C respectivement), conduisant ainsi à des composites ayant un comportement intermédiaire. Néanmoins, la perte de masse (à environ 360 °C) des échantillons composites est moins importante comparée à celle du PLA extrudé. D'ailleurs, elle diminue avec l'augmentation du taux de fibres dans la matrice du PLA, quelque soit le type de fibres utilisé. Ceci est à relier à la perte de masse moins importante des fibres (environ 73 %) lors de leur dégradation, pour une température aux alentours de 360 °C, impliquant une amélioration dans la perte de masse des composites de PLA/fibres de cellulose. Il a été observé également que la température finale de dégradation des composites diminue légèrement avec l'augmentation du taux de fibres. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [128,129] dans le cas des composites de PLA/fibres de cellulose recyclées et PLA/fibres de chanvre.

Matrice	Fibres (%)	T _{in} (°C)	T _{fin} (°C)	Masse (%)
PLA7000D ext	0	329 ± 0,4	357 ± 0,2	98 ± 0,2
PLA/B800	10	313 ± 0,6	348 ± 1,2	95 ± 0,1
	20	316 ± 1,3	348 ± 0,2	90 ± 1,6
	30	316 ± 0,4	348 ± 0,4	89 ± 0,8
PLA/B600	10	315 ± 2,4	349 ± 1,3	95 ± 0,3
	20	316 ± 1,1	347 ± 0,4	93 ± 0,1
	30	310 ± 0,6	345 ± 0,4	90 ± 0,8
PLA/30PU	10	314 ± 1,0	347 ± 1,2	95 ± 0,0
	20	304 ± 1,3	341 ± 1,3	91 ± 0,1
	30	310 ± 0,5	340 ± 1,4	88 ± 0,2
PLA/10TG	10	307 ± 0,9	348 ± 1,4	95 ± 0,3
	20	305 ± 1,0	346 ± 0,8	92 ± 0,1
	30	312 ± 0,4	346 ± 0,5	89 ± 0,3

Tableau 4.6 : Stabilité thermique des compounds PLA/ fibres de cellulose à différents taux massiques de fibres

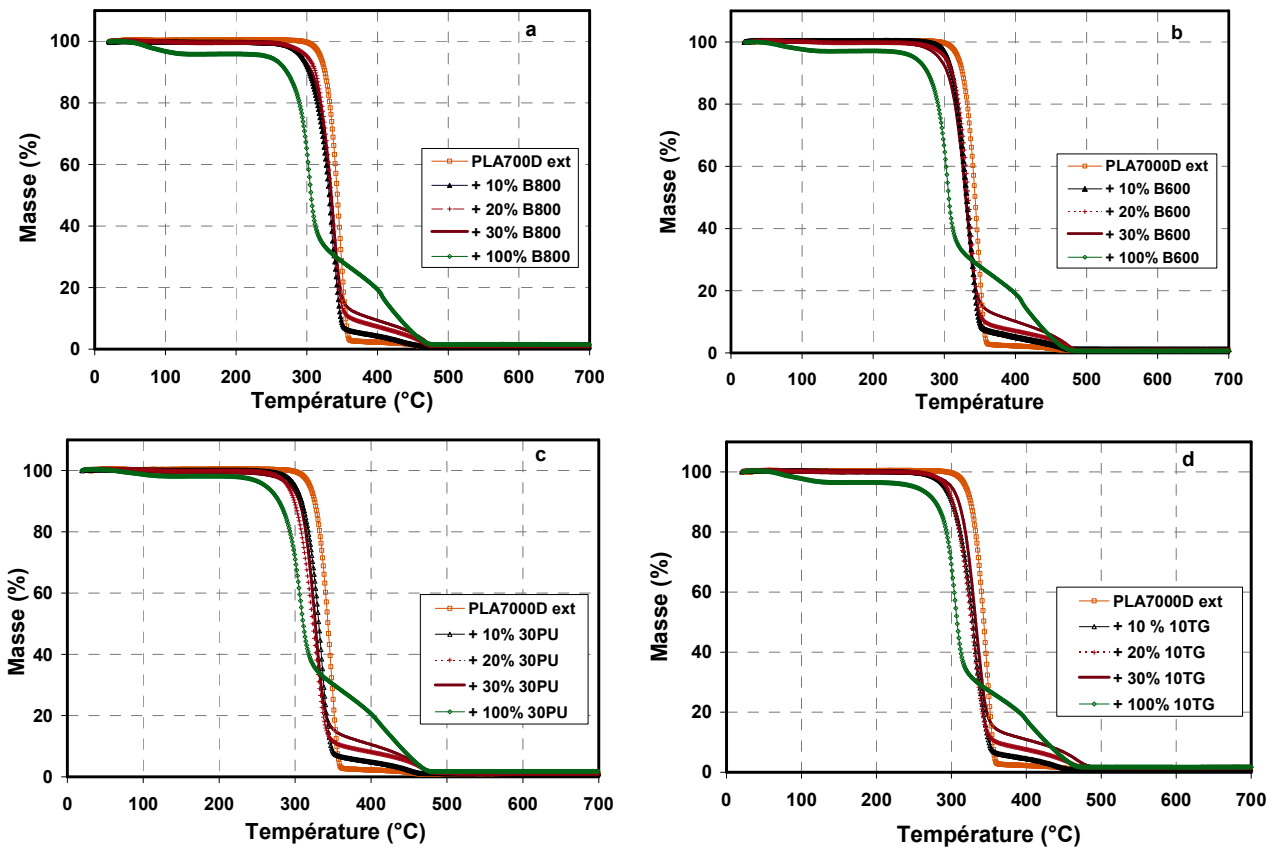


Figure 4.5 : Analyse thermogravimétrique des compounds PLA/fibres de cellulose à différents taux massiques et type de fibres a) PLA/B800 b) PLA/B600 c) PLA/30PU d) PLA/10TG

- La **masse molaire viscosimétrique** des compounds PLA/fibres a été déterminée dans du chloroforme. Les échantillons ont été préalablement étuvés et filtrés. Les résultats sont représentés sur la figure 4.6. L'introduction d'une faible quantité de fibres entraîne une réduction importante de la masse molaire viscosimétrique de la matrice PLA. L'introduction d'une quantité de fibres plus importante limite cette diminution, et la masse molaire viscosimétrique des compounds contenant 30 % en masse de fibres est similaire à celle du PLA non renforcé extrudé dans les mêmes conditions. Par ailleurs, la masse molaire viscosimétrique des compounds est d'autant plus faible que les fibres incorporées sont courtes, ce qui peut être relié à la différence de surface de contact fibres/polymère. Enfin, ces résultats permettent de conclure que l'augmentation du taux de cristallinité des différents matériaux (surtout à 10 % de fibres) déterminée par DSC est liée à la diminution de la masse viscosimétrique.

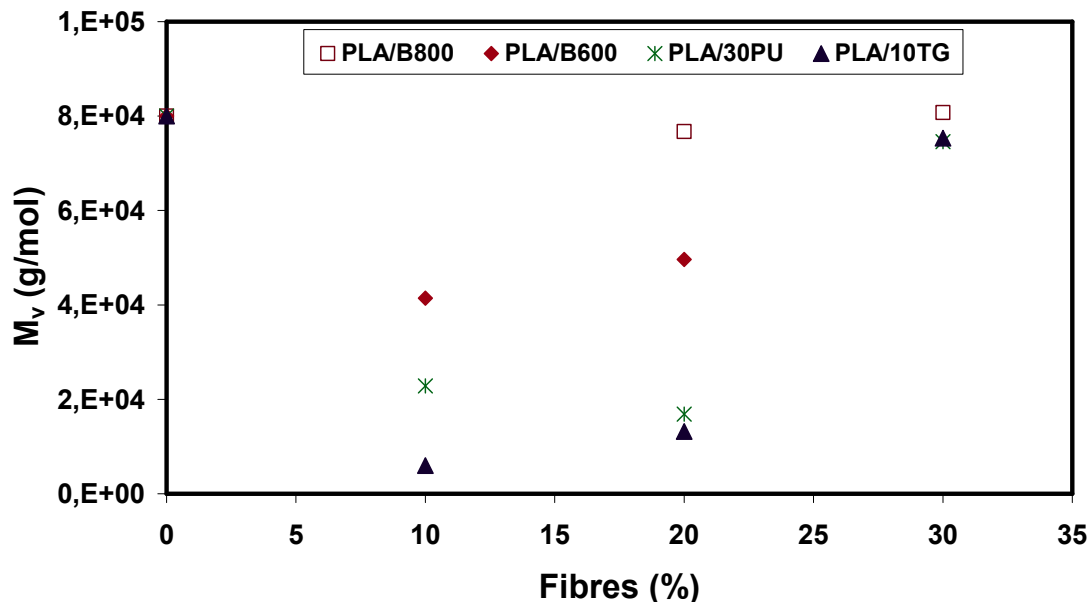


Figure 4.6 : Effet du taux (10 %, 20 % et 30 %) de fibres sur la masse viscosimétrique des compounds PLA/fibres

- Les **propriétés rhéologiques** en régime dynamique des composites ont été évaluées en cisaillement avec une géométrie plan-plan à 170 °C, entre 0,5 et 100 rad/s, suivant la méthode "multiwave" (chapitre 2), car les matériaux ne présentent pas une bonne stabilité dans le temps. Malgré tout, les résultats pour tous les échantillons contenant 10 % en masse de fibres et pour certains échantillons contenant 20 % en masse de fibres (microfibres) n'ont pas pu être obtenus car leur viscosité est trop faible dans ces conditions de mesures. Ceci est probablement corrélé à la diminution de la masse molaire viscosimétrique de la matrice évoquée précédemment. Les résultats de la

viscosité complexe (η^*) et du module élastique ou de conservation (G') des échantillons contenant 20 et 30 % en masse de fibres sont présentés figures 4.7 à 4.14.

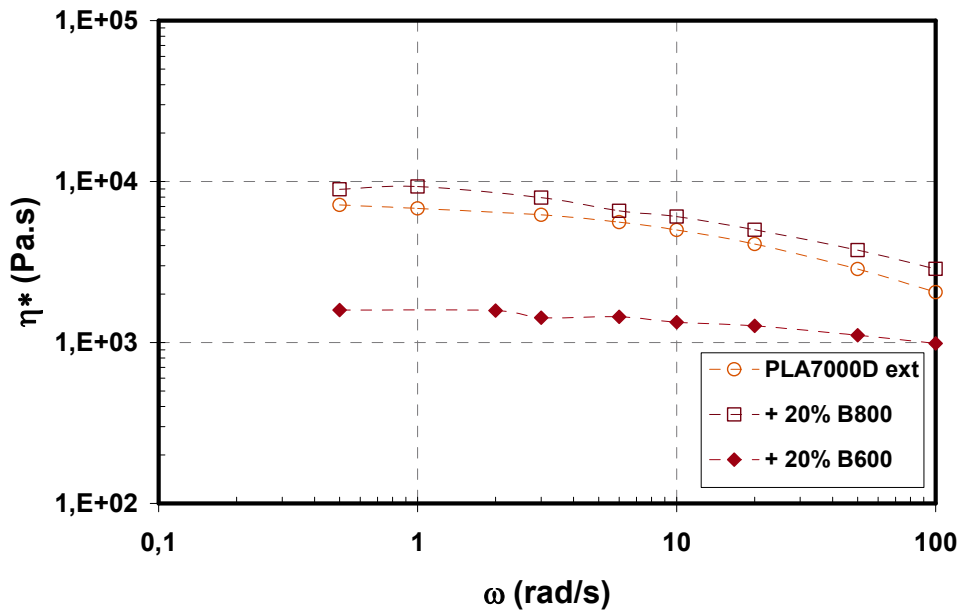


Figure 4.7 : Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 20 % en masse de fibres

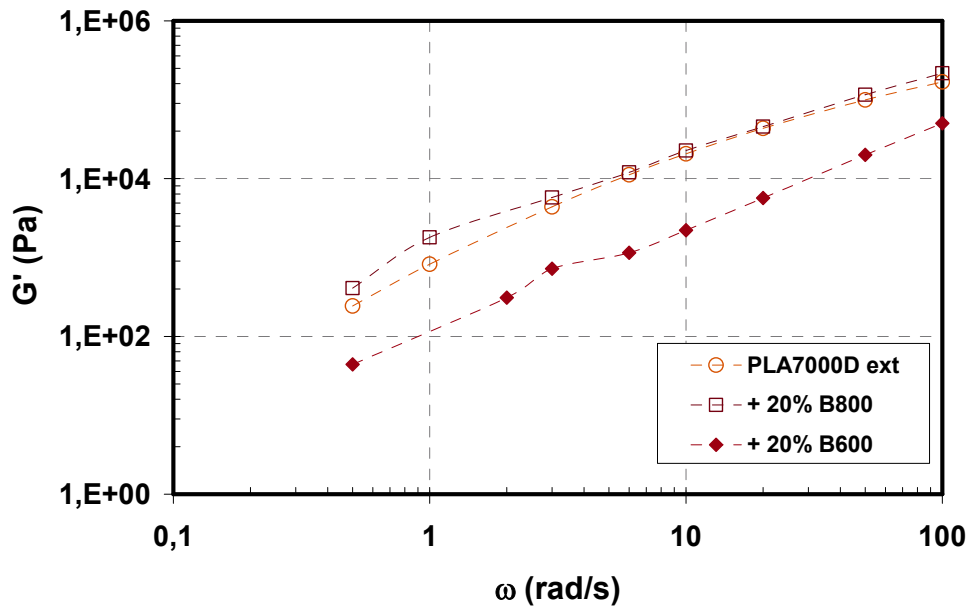


Figure 4.8 : Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 20 % en masse de fibres

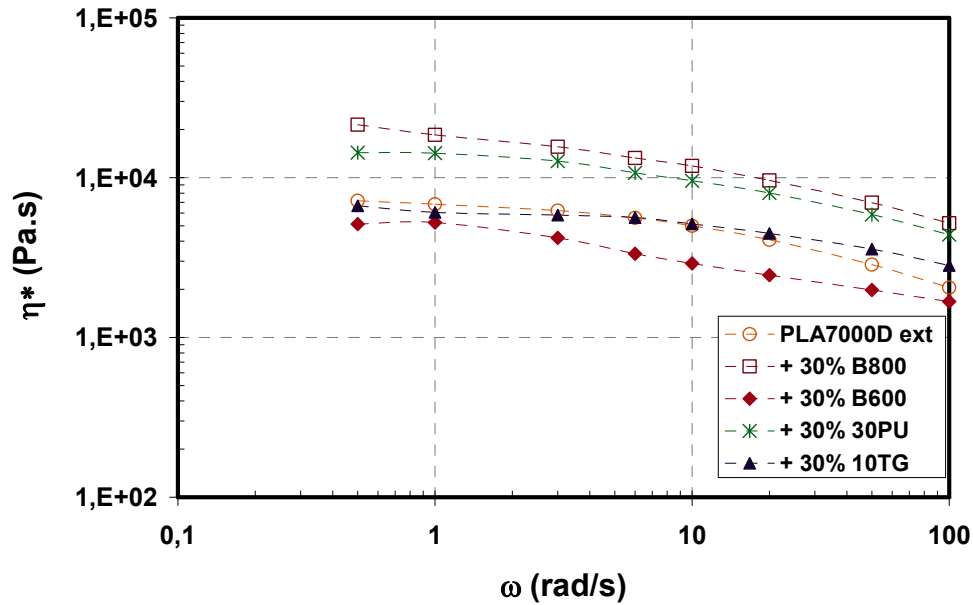


Figure 4.9 : Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 30 % en masse de fibres

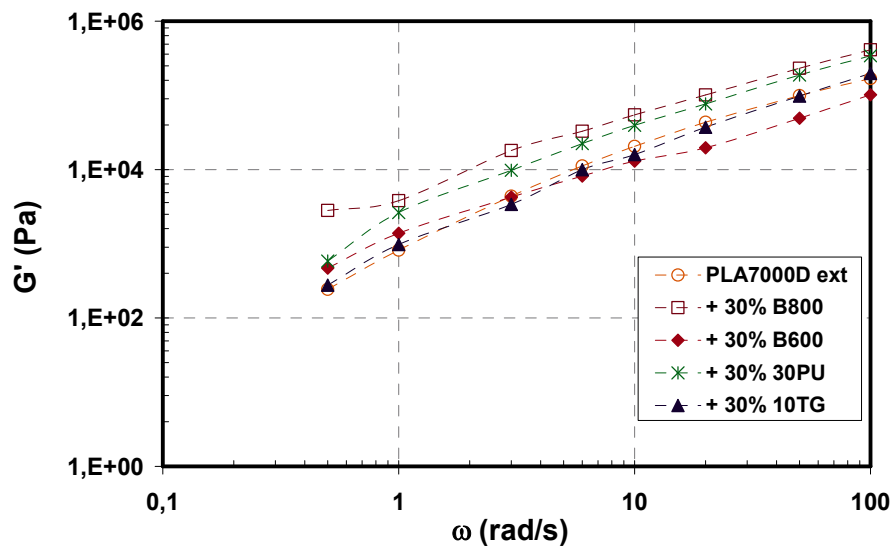


Figure 4.10 : Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 30 % en masse de fibres

La viscosité complexe et le module de conservation du compound PLA/B800 contenant 20 % en masse de fibres (fig. 4.7 et 4.8) sont supérieurs à ceux du PLA 7000D® extrudé dans les mêmes conditions et du compound PLA/B600 contenant le même taux de fibres. Cette évolution est à relier à la masse molaire viscosimétrique des échantillons (fig. 4.6), car la masse molaire viscosimétrique après filtration du compound PLA/B800 contenant 20 % en masse de fibres est pratiquement identique à celle du PLA et

largement supérieure à celle du compound PLA/B600 contenant 20 % en masse de fibres (pour 20 % de fibres, M_v du PLA/B800 $\approx M_v$ PLA 7000D[®] extrudé $> M_v$ PLA/B600).

Les figures 4.9 et 4.10 montrent que l'addition de 30 % en masse de fibres entraîne une augmentation de η^* et de G' pour les compounds PLA/B800 et PLA/30PU, par rapport au PLA 7000D[®] extrudé dans les mêmes conditions. Les propriétés rhéologiques du compound PLA/10TG sont approximativement identiques à celles du PLA, tandis que la viscosité complexe du PLA/B600 est sensiblement plus faible que celle du PLA 7000D[®]. Le module de conservation du PLA/B600 est sensiblement inférieur à celui du PLA au delà de 10 rad/s. Le comportement rhéologique de ces échantillons est probablement en partie lié à leur masse molaire viscosimétrique (M_v). De plus, les résultats obtenus ne montrent pas de tendance particulière en fonction de la taille des fibres. Les propriétés rhéologiques des compounds sont fortement liées aux propriétés à l'interface. Une mauvaise interface peut avoir des conséquences néfastes sur les propriétés du composite [113].

L'effet du taux massique de fibres dans les compounds à base de fibres courtes PLA/B800 et PLA/B600 sur les propriétés rhéologiques a été également évalué. Les figures 4.11 à 4.14, montrent une augmentation de la viscosité complexe et du module de conservation avec le taux de fibres. Cependant, les propriétés rhéologiques des compounds de PLA/B600 contenant 20 et 30 % en masse de fibres restent inférieures à celles du PLA 7000D[®] extrudé dans les mêmes conditions. Ceci est à mettre en corrélation avec l'évolution de la masse molaire viscosimétrique de ces échantillons. De plus, étant donné qu'il est impossible de réaliser les essais à 10 % en masse de fibres, on peut supposer que leur viscosité est inférieure à celle du PLA. Cette tendance est à l'opposé de ce qui était attendu de l'addition des fibres de cellulose dans la matrice de PLA. Généralement, l'incorporation de fibres dans une matrice polymère augmente la viscosité du système (à condition qu'il n'y ait pas de dégradation du polymère), et celle-ci continue à augmenter avec le contenu de fibres jusqu'à une certaine valeur critique. Néanmoins, une étude antérieure [218] avait déjà conduit à cette conclusion dans le cas du compoundage de composites PLA/fibres de cellulose et avait été reliée à une dégradation de la matrice accentuée en présence de fibres.

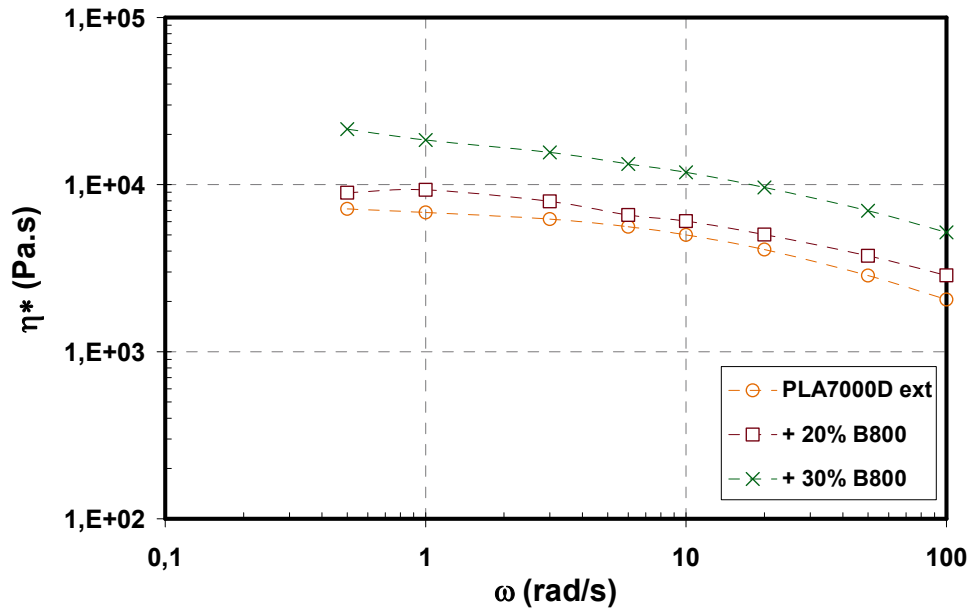


Figure 4.11 : Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/B800 à 20 et 30% en masse de fibres

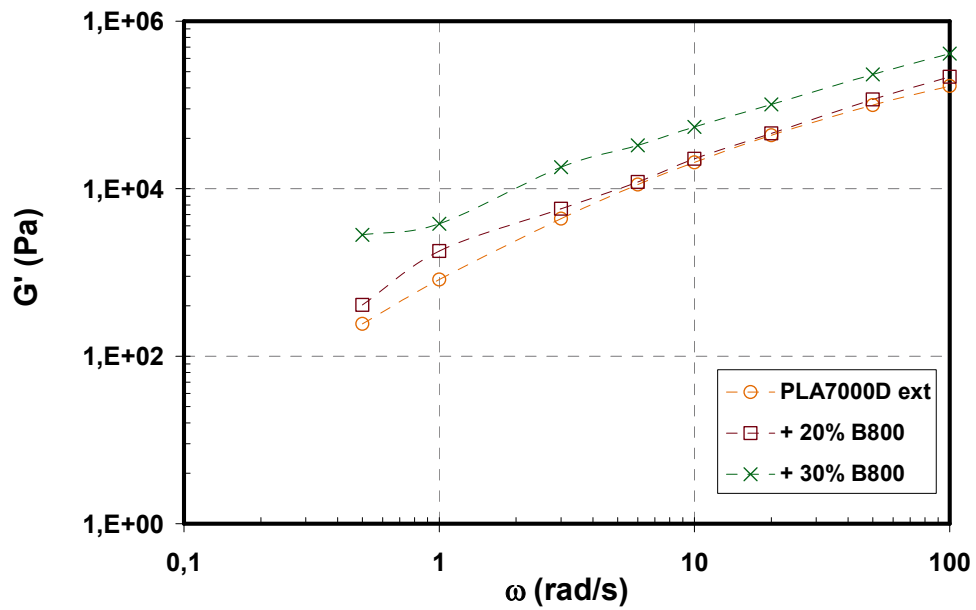


Figure 4.12 : Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/B800 à 20 et 30 % en masse de fibres

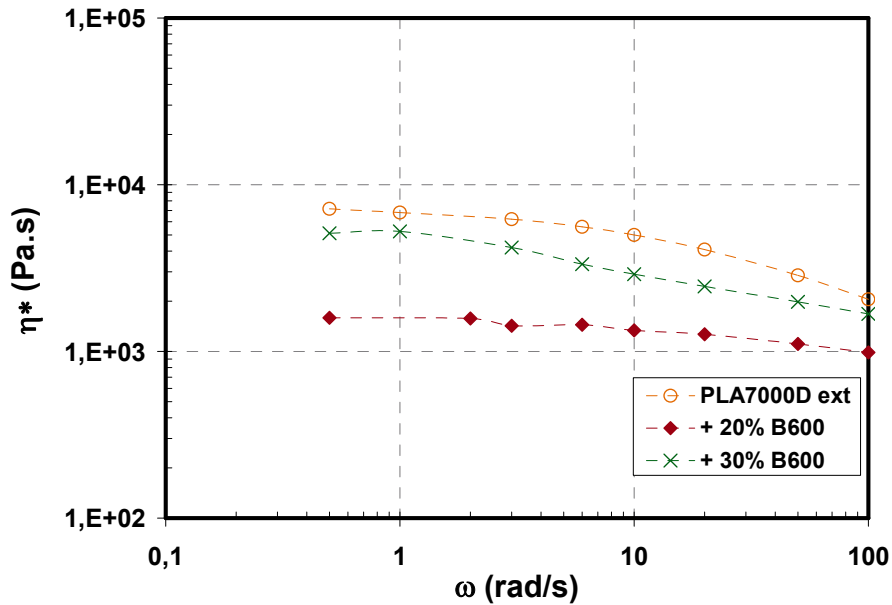


Figure 4.13 : Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/B600 à 20 et 30% en masse de fibres

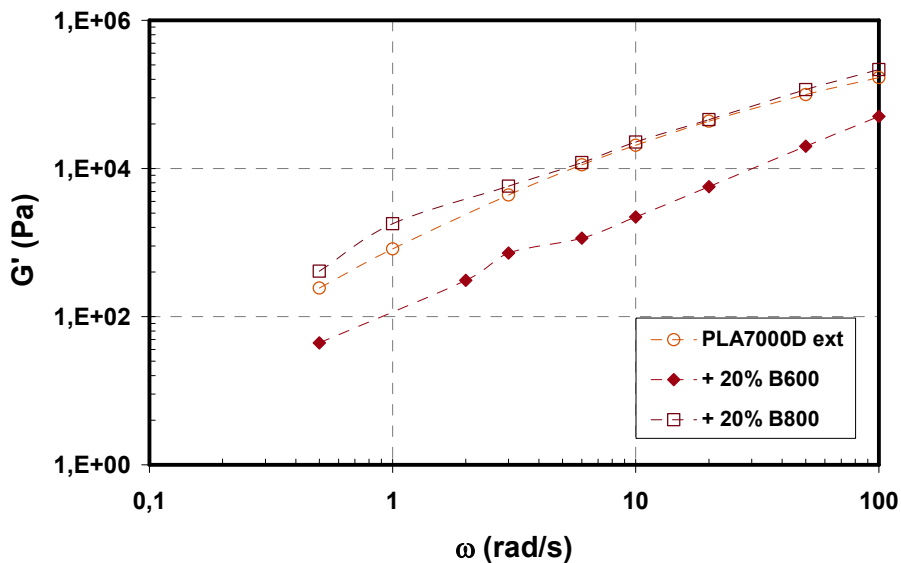


Figure 4.14 : Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/B600 à 20 et 30 % en masse de fibres

En conclusion, les analyses effectuées sur les compounds montrent que le taux massique de fibres incorporé dans le PLA est pratiquement similaire au taux théorique dosé avec la trémie d'alimentation. Ceci faciliterait, dans ce cas, la comparaison entre les différents matériaux composites à réaliser. De plus, la dégradation des fibres est relativement faible (15 % environ) après le processus de compoundage. Globalement, la T_g de la matrice PLA diminue pour un taux d'incorporation de fibres de 10 %. Cependant, une augmentation ultérieure du taux de fibres conduit à une augmentation de la T_g . Le taux de cristallinité des

compounds augmente avec l'ajout des fibres dans la matrice PLA, prouvant ainsi l'effet de nucléation induit par les fibres. La T_f varie faiblement avec l'incorporation des fibres dans la matrice PLA. En revanche, les compounds contenant 10 % et 20 % de fibres présentent dans la plupart des cas deux pics de fusion (phénomène de chimie-cristallisation). Les températures de dégradation initiale et finale des compounds sont inférieures à celles du PLA extrudé. Ceci est lié aux faibles températures de dégradation des fibres (288 à 312 °C) comparées à celles du PLA (329 à 357 °C). Toutefois, les compounds possèdent une stabilité thermique assez élevée pour être transformés avec le CFA2. L'incorporation de 10 % en masse de fibres entraîne une réduction importante de la masse molaire viscosimétrique de la matrice PLA, mais une augmentation ultérieure du taux de fibres limite cette diminution, à tel point qu'à 30 % de fibres, la masse molaire viscosimétrique des compounds est pratiquement identique à celle du PLA extrudé. Enfin, globalement les propriétés rhéologiques des compounds PLA/B800 et PLA/30PU sont supérieures à celles des autres compounds ainsi que du PLA extrudé sans fibres. Cependant, aucune tendance particulière n'a été observée en fonction de la taille des fibres, ces propriétés sont vraisemblablement liées à la masse molaire viscosimétrique des compounds. Toutes ces caractérisations devraient permettre par la suite de mettre en lumière certaines évolutions de la structure cellulaire des composites alvéolaires.

4.2 Fraction de vide et structure cellulaire

Rappelons (chapitre 2) que seuls les compounds contenant 30 % de fibres en masse et ceux réalisés avec les fibres courtes (B800 et B600) à hauteur de 20 % en masse ont pu être transformés en matériaux alvéolaires. La viscosité à l'état fondu des autres compounds est trop faible pour l'extrusion, avec les paramètres de mise en œuvre définis. Les matériaux alvéolaires ont été extrudés à 3 % en masse d'agent d'expansion chimique (CFA2) par rapport au poids total du composite (rapporté à la quantité de PLA, on obtient 3,7 % de CFA2 pour un taux massique de fibres de 20 %, et 4,23 % de CFA2 pour un taux massique de fibres de 30 %). Les 4 % en masse de CFA utilisés jusque là n'ont pas pu également être retenus, à cause de la faible viscosité de certains mélanges.

- L'effet du type de fibres (longueur des fibres) et du taux de fibres sur la **fraction de vide** et la **masse volumique** des composites alvéolaires est présenté figures 4.15 et 4.16. Les résultats obtenus pour le PLA 7000D[®] extrudé avec 4 % en masse de CFA2 sont donnés à titre comparatif.

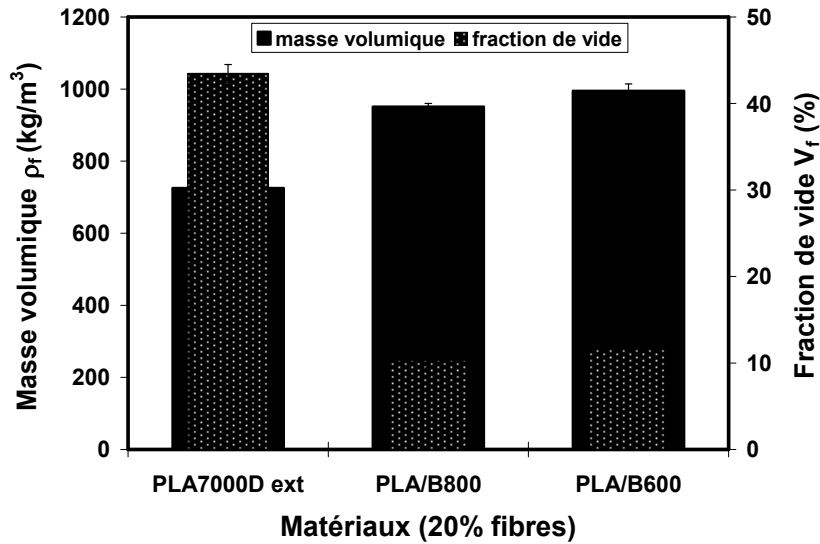


Figure 4.15 : Masse volumique et fraction de vide des composites alvéolaires en fonction du type de fibres réalisés à 20 % en masse et 3 % en masse de CFA2 par rapport au poids du composite – PLA 7000D ext avec 4 % de CFA2

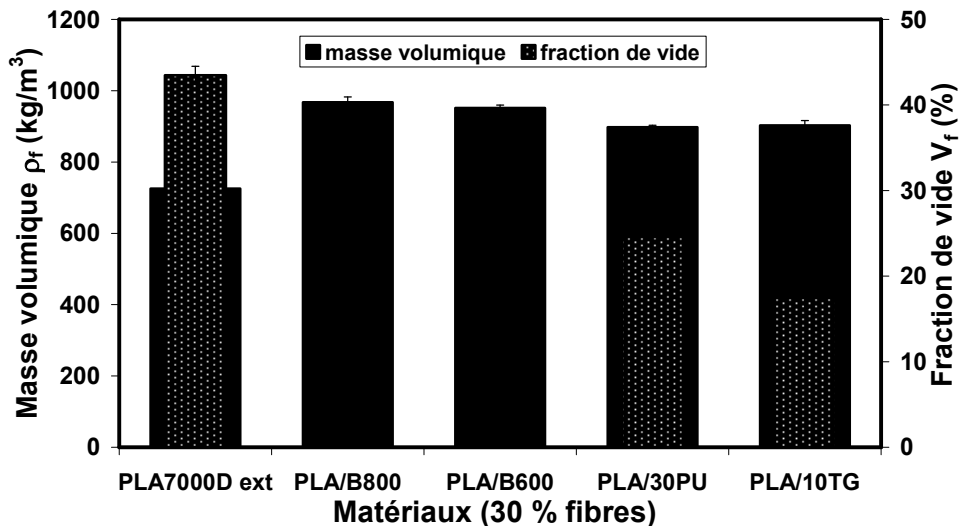


Figure 4.16 : Masse volumique et fraction de vide des composites alvéolaires en fonction du type de fibres réalisés à 30 % en masse et 3 % en masse de CFA2 par rapport au poids du composite – PLA 7000D ext avec 4 % de CFA2 – fraction de vide pour les matériaux PLA/B800 et PLA/B600 insignifiante

L'incorporation de 30 % en masse de fibres affecte de façon significative la masse volumique et la fraction de vide des matériaux alvéolaires extrudés (fig. 4.16). En effet, la fraction de vide des composites alvéolaires est de loin inférieure (17 % pour le PLA/10TG et 25 % pour le PLA/30PU) à celle du PLA alvéolaire extrudé dans les mêmes conditions avant moussage (43 %). Cette tendance n'est pas surprenante car le nombre de cellules nucléées et leur croissance dépendent fortement du nombre de molécules de gaz dissous dans la matrice de polymère. La quantité de gaz absorbée par les échantillons

composites pendant le processus de moussage est beaucoup plus faible que celle absorbée par le PLA seul [199]. Des résultats identiques ont également été obtenus dans le cadre des matériaux alvéolaires composites de PVC et de PE avec de la farine de bois [194,201,202,227].

En outre, à 30 % de fibres, seuls les composites alvéolaires contenant des microfibrilles (BE600-30PU et BE600-10TG) montrent une réduction de la masse volumique par rapport aux matériaux massifs (fig. 4.16). La réduction de la masse volumique des matériaux alvéolaires à base de fibres courtes (B800 et B600) est insignifiante, car la valeur de la fraction de vide est négative. Ce comportement est peut être dû à la taille des fibres de cellulose. En effet, plus la taille des fibres est grande plus le volume occupé par les fibres est important, impliquant ainsi une mauvaise cohésion interfaciale entre la matrice PLA et les fibres qui peut induire des pertes de gaz au travers du polymère, d'autant plus que le CO₂ ne dissout pas les fibres. Dans le cas des matériaux étudiés, ce phénomène ne peut pas être attribué aux propriétés viscoélastiques, puisque, le PLA/B800 et le PLA/30PU à 30 % en masse de fibres possèdent des propriétés sensiblement différentes, tandis que leur fraction de vide est différente. Ceci ne peut pas être également attribué au taux de cristallinité des composites, car le PLA/30PU possède un taux de cristallinité (20 %) plus élevé par rapport au PLA/B800 (9 %), néanmoins le PLA/30PU a une fraction de vide plus importante que le PLA/B800.

Une fraction de vide de 10 % environ a été observée pour les composites alvéolaires PLA/B800 et PLA/B600 (fig. 4.15) contenant 20 % en masse de fibres. Elle est nulle pour ceux contenant 30 % en masse de ces fibres. Par ailleurs, rappelons que le taux massique de CFA2 rapporté à la masse de PLA dans les composites alvéolaires contenant 20 % en masse de fibres est plus faible (3,72 %) que dans les composites alvéolaires contenant 30 % en masse de fibres (4,23 %), ce qui peut largement expliquer la réduction de l'expansion. Ce résultat, suggère que le taux de fibres dans les matériaux composites influence également la fraction de vide des matériaux. Plus le taux de fibres dans le compound est élevé plus la fraction de vide est faible [199].

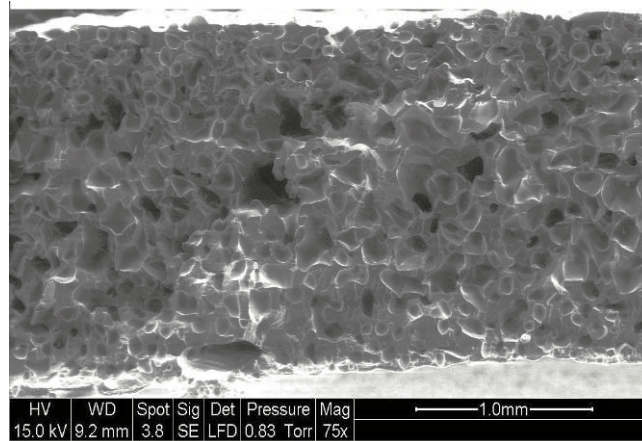
Parmi les composites, la fraction de vide maximale (25 %) ou la masse volumique minimale est obtenue pour le composite PLA/30PU contenant 30 % en masse de fibres.

- L'effet du type de fibres et du pourcentage massique de fibres sur **la taille des cellules, la densité cellulaire et l'épaisseur des parois cellulaires** des composites alvéolaires est présenté tableau 4.7 et figures 4.17 et 4.18. Les caractéristiques du PLA 7000D®

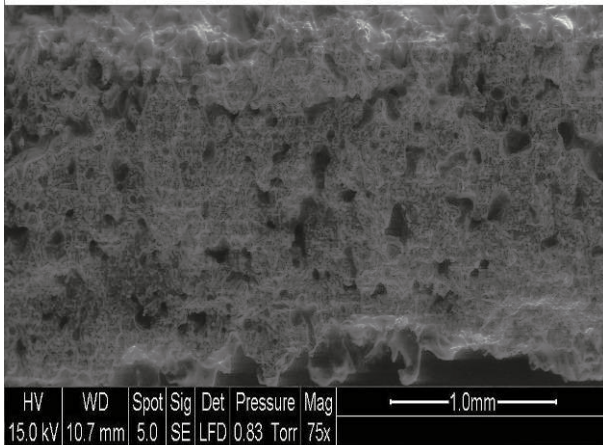
alvéolaire extrudé avec 4 % de CFA2 sont encore données à titre comparatif. Pour les composites alvéolaires PLA/B800 et PLA/B600 contenant 30 % en masse de fibres, seulement la taille des cellules en nombre (\bar{d}_n) et en taille (\bar{d}_w) ainsi que l'indice de polydispersité de la taille des cellules (PDI) ont pu être évalués (tab. 4.7), car il est impossible de déterminer la densité de cellule (N_c) et l'épaisseur des parois cellulaires (δ) de ces matériaux, car leur fraction de vide est trop faible.

Matrice	Fibres (%)	\bar{d}_n (μm)	\bar{d}_w (μm)	PDI	N_c (cellules/cm ³) $\times 10^5$	δ (μm)
PLA7000D ext	0	106 \pm 2	131 \pm 2	0,81 \pm 0,01	6,98 \pm 0,48	55 \pm 1
PLA/B800	20	81 \pm 2	104 \pm 2	0,78 \pm 0,01	3,67 \pm 0,25	172 \pm 4
	30	59 \pm 1	72 \pm 1	0,81 \pm 0,01	–	–
PLA/B600	20	62 \pm 1	87 \pm 1	0,71 \pm 0,01	9,47 \pm 0,66	119 \pm 3
	30	55 \pm 1	70 \pm 1	0,79 \pm 0,01	–	–
PLA/30PU	30	67 \pm 2	92 \pm 1	0,72 \pm 0,01	15,80 \pm 1,10	68 \pm 2
PLA/10TG	30	79 \pm 2	107 \pm 1	0,73 \pm 0,01	6,87 \pm 0,48	109 \pm 3

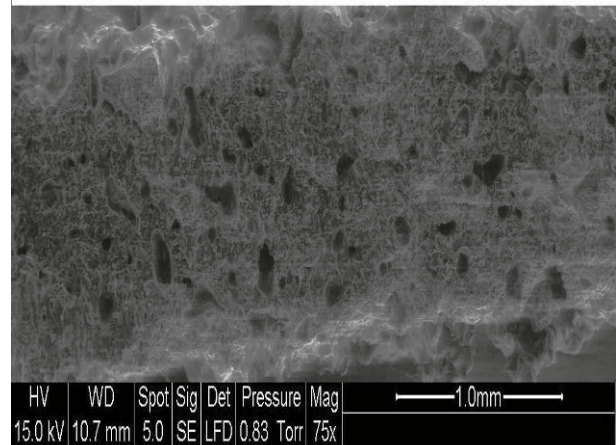
Tableau 4.7 : Tailles moyennes en nombre (\bar{d}_n) et en taille (\bar{d}_w) des cellules, densité de cellules (N_c), indice de polydispersité de la distribution de taille des cellules (PDI) et épaisseur des parois cellulaires (δ) des composites alvéolaires de PLA/fibres de cellulose en fonction du type et du pourcentage massique de fibres à 3 % de CFA2 par rapport au poids du composite



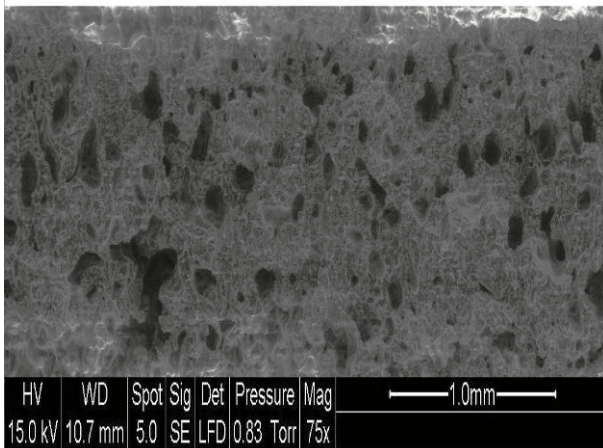
PLA 7000D ext (sans fibres)



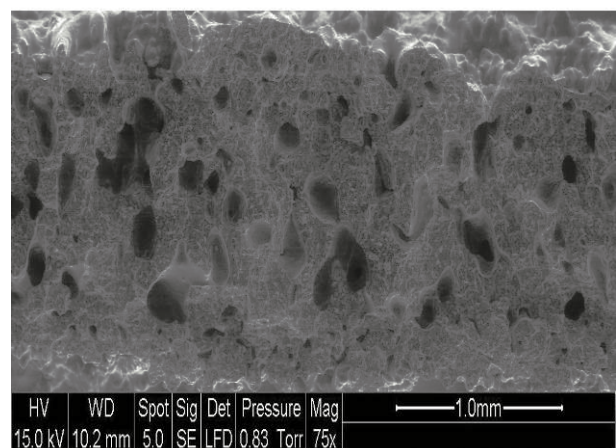
PLA/B800



PLA/B600



PLA/30PU



PLA/10TG

Figure 4.17 : Structure morphologique des composites alvéolaires de PLA (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) en fonction du type de fibres à 30 % en masse et 3 % de CFA2 par rapport au poids du composite – Le PLA 7000D[®] alvéolaire extrudé sans fibre et 4 % de CFA2 est donné à titre comparatif

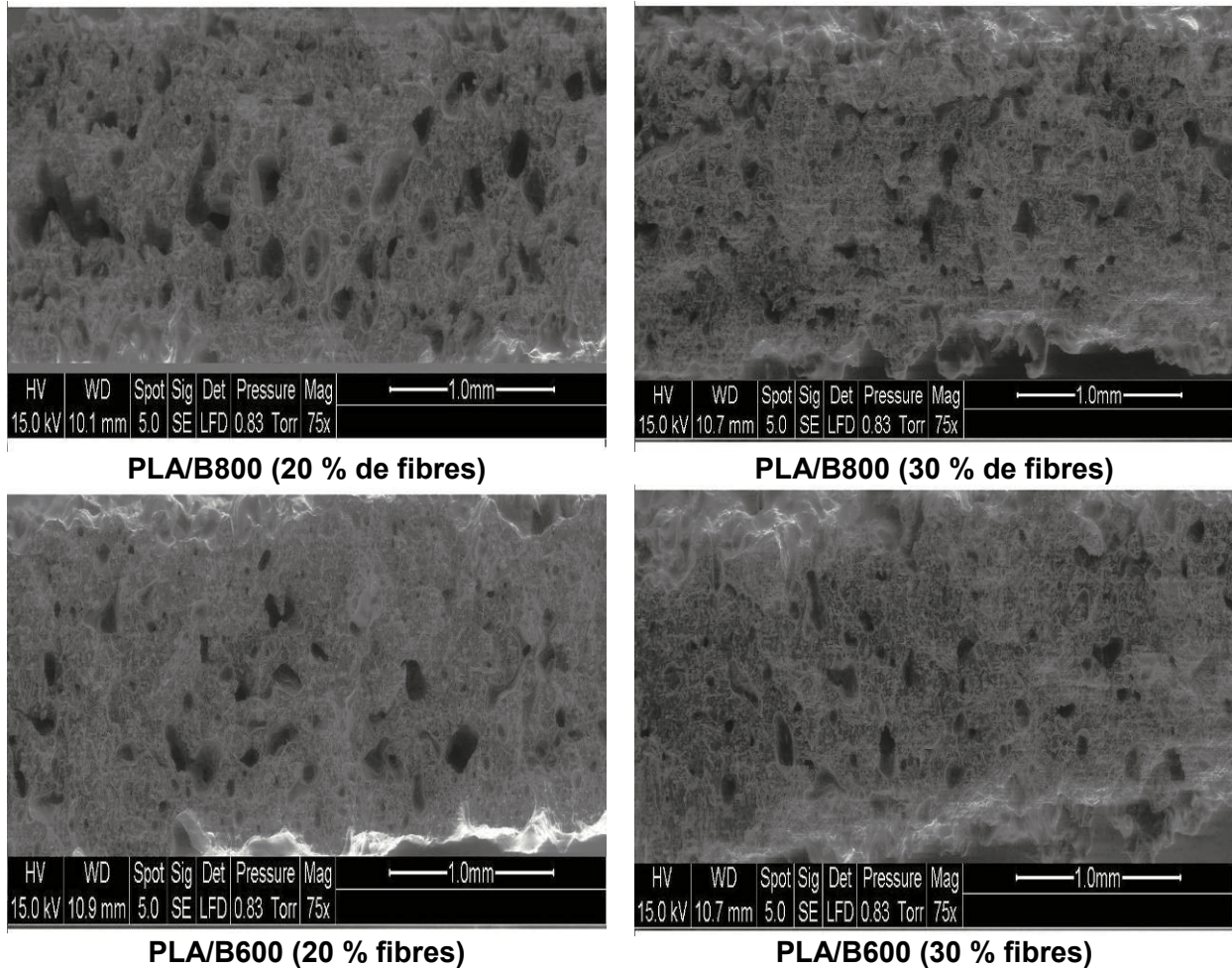


Figure 4.18 : Structure morphologique des différents matériaux composites de PLA (PLAB800, et PLA/B600) en fonction du type et du taux massique de fibres (20 % et 30 %)

De façon générale, la taille des cellules (d_n) est plus faible en présence de fibres (tab. 4.7 et fig. 4.17 et 4.18). De plus, l'augmentation du taux massique de 20 % à 30 % de fibres (tab. 4.6 et fig. 4.18) conduit systématiquement à une diminution de la taille des cellules pour les matériaux contenant des fibres courtes (B800 et B600). Ce résultat était prévisible compte tenu de l'effet nucléant (démonstré par l'augmentation du taux de cristallinité en DSC), fréquemment rapporté dans la littérature. Il ne peut pas être attribué à la viscosité à l'état fondu des compounds, comme affirmé par certains auteurs [194,199,201], puisque dans le cas de la présente étude, l'effet de l'augmentation des propriétés viscoélastiques en cisaillement n'a pas toujours été démontré avec l'ajout des fibres. La diminution plus importante de la taille des cellules pour les composites réalisés avec les fibres courtes (B800 et B600) par rapport à ceux réalisés avec les microfibrilles (BE600-30PU et BE600-10TG) à un taux massique de fibres identique de 30 % de fibres peut être liée à la fraction de vide plus importante, obtenue avec les microfibrilles.

La taille des cellules (d_n) et la densité de cellules (N_c) ne suivent pas de tendance particulière avec la taille des fibres, pour un taux massique de fibres de 30 % (tab. 4.7). L'épaisseur des parois cellulaires (δ) des composites alvéolaires est relativement plus élevée (mais dans une moindre mesure pour le composite alvéolaire PLA/30PU) et l'indice de polydispersité de la taille des cellules est plus hétérogène que ceux du PLA alvéolaire. Ces comportements sont probablement liés aux propriétés à l'interface et à la distribution des fibres dans les composites alvéolaires. Une mauvaise interface entre la matrice et les fibres et/ou une mauvaise distribution des fibres peuvent avoir des conséquences néfastes sur les propriétés rhéologiques et donc structurales. En effet, une mauvaise interface entre la fibre et la matrice du polymère peut conduire à des pertes de gaz au travers du système polymère/fibre, donc à une réduction de la quantité de gaz est disponible pour la croissance des cellules. Par ailleurs, une mauvaise distribution des fibres peut conduire à une distribution de tailles de cellules hétérogènes.

- L'effet du type (longueur des fibres) et du taux massique de fibres sur le **taux de cellules ouvertes** (C_o) dans les composites alvéolaires est présenté sur les figures 4.19 et 4.20.

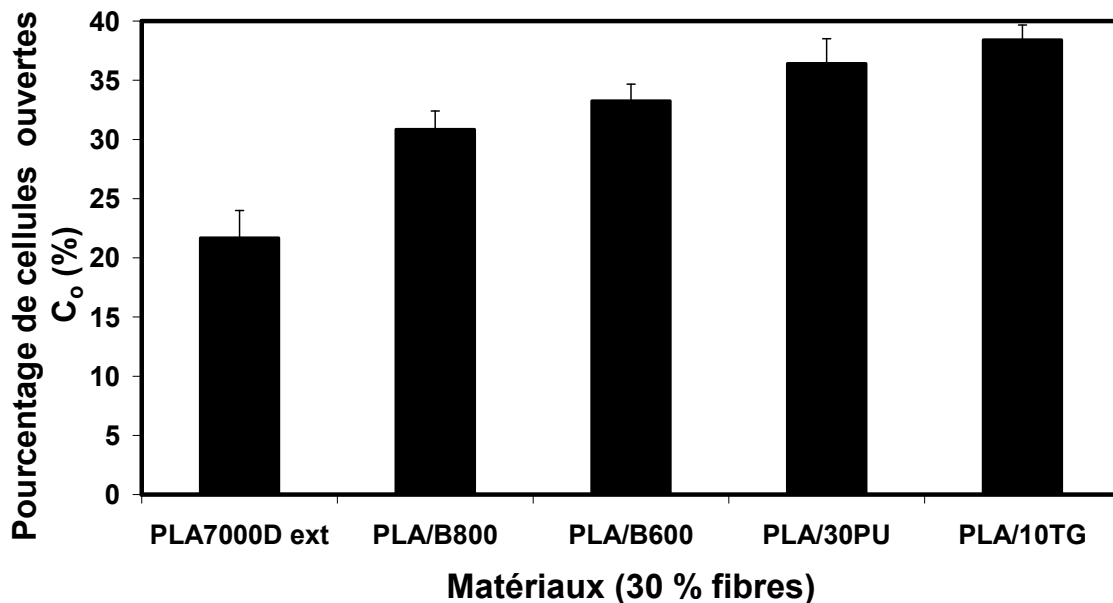


Figure 4.19 : Evolution du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) en fonction du type de fibres incorporées dans les composites alvéolaires de PLA (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) à 30 % en masse de fibres

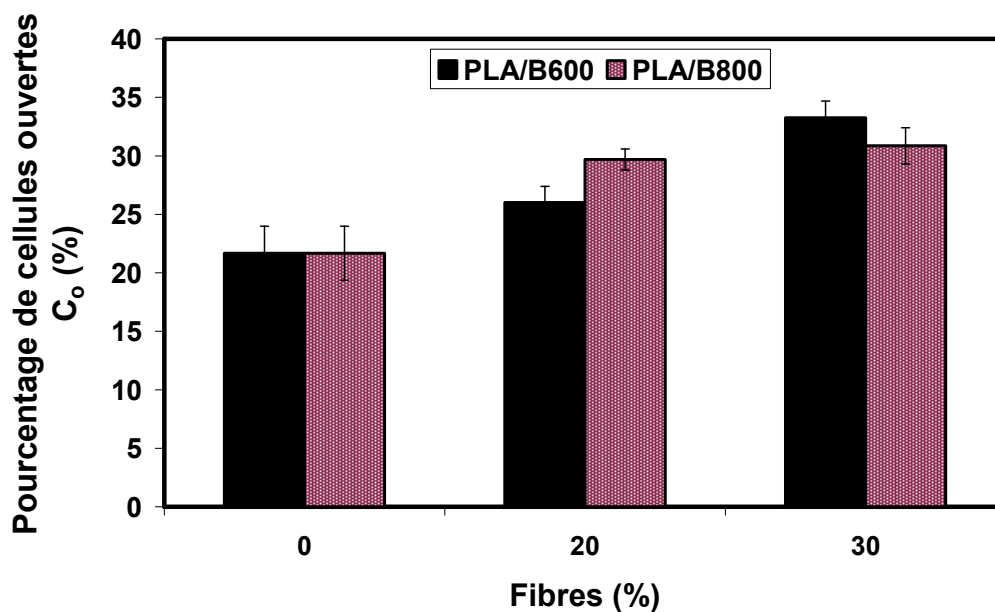


Figure 4.20 : Evolution du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) des composites alvéolaires (PLA/B800, PLA/B600) en fonction du type et du pourcentage massique de fibres incorporées dans le PLA

Il apparait globalement que le taux de cellules ouvertes des composites alvéolaires est supérieur à celui du PLA 7000D[®] extrudé (fig. 4.19 et 4.20). Ce comportement est probablement lié à la faible adhésion interfaciale entre la matrice et les fibres, impliquant des espaces libres dans les composites alvéolaires, comme suggéré par certains auteurs [201].

Pour un taux massique de fibres de 30 %, le taux de cellules ouvertes augmente lorsque la taille de la fibre diminue (passage d'une fibre courte "B800 et B600" à une microfibre "BE600-30PU et BE600-10TG"). Il augmente également légèrement avec le taux de fibres incorporé (fig. 4.20). Ceci est à corrélérer encore une fois à une faible adhésion interfaciale entre la matrice et les fibres induite par une augmentation de la quantité de fibres dans le composite.

De ces résultats, on peut **conclure** que l'incorporation de fibres dans la matrice PLA diminue considérablement sa fraction de vide (entre 10 et 25 % pour les composites alvéolaires contre 43 % pour le PLA alvéolaire). Le composite PLA/30PU contenant 30 % en masse de fibres est celui qui possède la fraction de vide maximale (25 %). Une variation notable de la fraction de vide en fonction du taux de fibres incorporé a été observée dans le cas des fibres courtes (B800 et B600). Comme prévu, l'incorporation des fibres dans la matrice PLA conduit à une diminution de la taille des cellules des composites alvéolaires (liée à l'effet nucléant

des fibres). De plus, l'augmentation du taux massique de fibres de 20 % à 30 % entraîne une diminution de la taille des cellules. Aucune tendance particulière n'a été observée entre la taille, la densité de cellules et la taille des fibres. L'épaisseur des parois cellulaires et le taux de cellules ouvertes des composites alvéolaires sont pratiquement plus élevés que ceux du PLA alvéolaire, et l'indice de polydispersité de la taille des cellules des composites est plus hétérogène. Ces comportements sont probablement liés aux faibles propriétés à l'interface matrice/fibre. Par ailleurs, une mauvaise adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice PLA pourrait conduire à une diminution des propriétés mécaniques des composites.

4.3 Performances mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale et en flexion trois points des composites alvéolaires ont été évaluées et comparées à celles du PLA massif. Le but principal est d'évaluer l'influence du type de fibres, de leur longueur et de leur taux massique sur les propriétés mécaniques nominales et spécifiques des produits expansés.

- Les **contraintes et allongements nominaux au seuil et à la rupture en traction** des composites alvéolaires, et pour comparaison ceux du PLA 7000D[®] alvéolaire ayant subi une opération d'extrusion bi-vis avant expansion, sont présentés tableau 4.8. Les valeurs de fraction de vide (V_f), de surface spécifique (S_{BET}) et de taille moyenne (L_w) des fibres sont également indiquées pour mémoire et discussion [109].

Matrice	Fibres (%)	\bar{L}_w (μm)	S_{BET} m^2/g	V_f (%)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
PLA7000D ext	–	–	–	43 ± 1	$17,8 \pm 1,4$	$7,6 \pm 1,0$	$16,3 \pm 1,3$	$8,3 \pm 1,1$
PLA/B800	20	56	0,64	10 ± 1	$20,1 \pm 2,2$	$7,1 \pm 0,7$	$19,9 \pm 2,2$	$7,2 \pm 0,7$
	30	61		–	$21,5 \pm 1,1$	$7,5 \pm 0,3$	$21,3 \pm 1,2$	$7,5 \pm 0,3$
PLA/B600	20	46	0,81	12 ± 1	$23,7 \pm 1,8$	$7,3 \pm 0,7$	$23,6 \pm 1,8$	$7,3 \pm 0,7$
	30	55		–	$18,9 \pm 2,6$	$6,6 \pm 0,6$	$18,9 \pm 2,6$	$6,6 \pm 0,6$
PLA/30PU	30	37	0,78	25 ± 0	$19,7 \pm 1,2$	$6,9 \pm 0,7$	$19,6 \pm 1,2$	$7,0 \pm 0,7$
PLA/10TG	30	27	1,19	17 ± 1	$17,9 \pm 1,7$	$7,2 \pm 0,5$	$17,8 \pm 1,7$	$7,2 \pm 0,5$

Tableau 4.8 : Propriétés en traction en fonction du type et du taux massique de fibres incorporé dans les composites alvéolaires (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) – (σ_y et ϵ_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ϵ_r : contrainte et allongement à la rupture, S_{BET} : surface spécifique, V_f : fraction de vide, L_w : longueur moyenne en taille des fibres)

On n'observe pas de différence très significative entre les différents matériaux alvéolaires considérés. En effet, l'ajout de fibres affecte peu les contraintes et allongements au seuil et à la rupture des composites alvéolaires, même si on note une tendance à l'augmentation de σ_y et σ_r et à la diminution de ε_y et ε_r en présence des fibres (notamment dans le cas des contraintes obtenues pour PLA/B600 alvéolaire contenant 20 % en masse de fibres). La fraction de vide n'a pas non plus d'influence marquée sur les propriétés nominales en traction des composites alvéolaires comme c'était le cas pour les PLA alvéolaires non renforcés. La contrainte et l'allongement au seuil sont de l'ordre de 20 MPa et 7 % respectivement pour tous les composites alvéolaires.

Le tableau 4.9 présente l'évolution des **contraintes spécifiques** (rapport propriétés/poids) **au seuil et à la rupture** des composites alvéolaires et massifs contenant 20 et 30 % en masse de fibres.

Matrice	Fibres (%)	Alvéolaire avec CFA		Massif sans CFA	
		σ_y/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_y/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D ext	0	24,6 ± 1,9	22,4 ± 1,8	43,8 ± 2,1	41,0 ± 1,4
PLA/B800	20	21,2 ± 2,3	20,9 ± 2,3	26,1 ± 1,0	25,8 ± 1,0
	30	22,2 ± 1,2	22,0 ± 1,3	20,2 ± 2,9	19,9 ± 2,9
PLA/B600	20	23,8 ± 1,8	23,7 ± 1,8	29,2 ± 2,2	29,1 ± 2,1
	30	19,9 ± 2,7	19,9 ± 2,7	24,7 ± 1,3	24,5 ± 1,2
PLA/30PU	30	21,9 ± 1,4	21,8 ± 1,4	29,6 ± 2,8	29,5 ± 2,7
PLA/10TG	30	19,9 ± 1,9	19,8 ± 1,9	25,1 ± 1,7	25,0 ± 1,7

Tableau 4.9 : Contrainte spécifique au seuil (σ_y) et à la rupture (σ_r) des composites alvéolaires et massifs (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) en fonction du type et du pourcentage massique de fibres incorporées

Il apparaît que les contraintes spécifiques au seuil et à la rupture des composites alvéolaires contenant 30 % en masse de fibres sont très similaires (tab. 4.9), confirmant ainsi la tendance observée précédemment concernant les propriétés nominales en traction. En revanche, pour les matériaux massifs, pour des conditions d'extrusion similaires, le PLA 7000D® présente des propriétés spécifiques en traction supérieures à celles de ces composites. Ce comportement est vraisemblablement dû à une faible adhésion interfaciale entre la matrice PLA et les fibres de cellulose [112]. Des résultats

similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [110,129] pour des composites PLA/fibre (chanvre, cellulose microcristalline, farine de bois etc.) qui attribuent ce phénomène à une faible adhésion interfaciale entre les différentes phases. Huda et al. [133] obtiennent néanmoins des résultats opposés en ajoutant 30 % en masse de fibres de cellulose recyclées dans une matrice PLA.

En outre, les matériaux massifs ont des propriétés spécifiques en traction supérieures à celles des matériaux alvéolaires.

L'augmentation du taux massique de fibres de cellulose de 20 à 30 % a un effet négatif sur les contraintes spécifiques au seuil et à la rupture des composites massifs réalisés avec les fibres courtes (B800 et B600) (tab.4.9). Cependant, l'évolution des propriétés spécifiques des composites alvéolaires diffère selon le type de fibres utilisées. En effet, les propriétés spécifiques en traction des composites alvéolaires contenant les fibres B600 diminuent faiblement avec l'augmentation du taux massique de fibres, alors que les propriétés restent inchangées pour les composites alvéolaires contenant les fibres B800.

Enfin, le rapport propriétés/poids en traction des composites alvéolaires est compromis (tab. 4.9 et fig. 4.21), puisque le PLA 7000D[®] massif présente des contraintes spécifiques en traction largement supérieures à celles des composites alvéolaires.

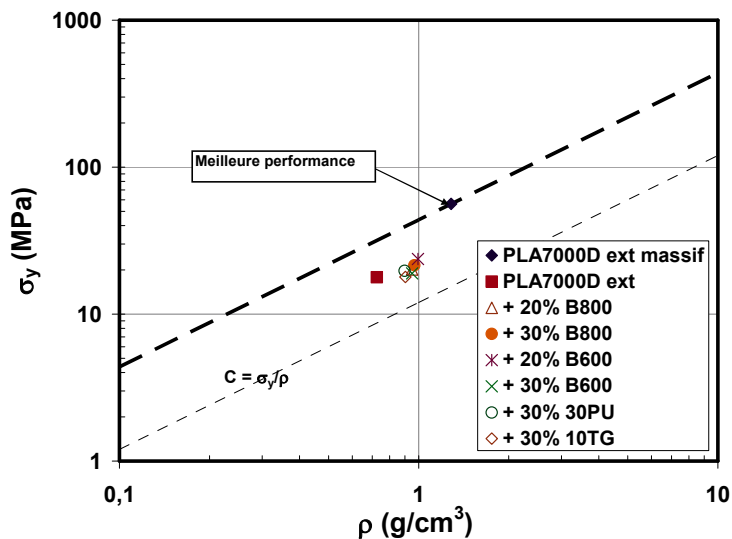


Figure 4.21 : Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux composites réalisés avec les fibres de cellulose en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

Parmi les composites massifs réalisés à 30 % de fibres, l'échantillon de PLA/B30PU est celui qui possède de meilleures propriétés en traction. Tandis que, les propriétés en traction de tous les matériaux composites alvéolaires sont pratiquement identiques.

- Le **module issu de la caractérisation en flexion** des composites alvéolaires est présenté tableau 4.10. Les propriétés du PLA 7000D[®] alvéolaire extrudé avant moussage, la fraction de vide (V_f) des mousses composites ainsi que la surface spécifique (S_{BET}) et la taille moyenne (L_w) des fibres sont données pour mémoire.

Matrice	Fibres (%)	\bar{L}_w (μm)	S_{BET} (m^2/g)	V_f (%)	E_f (MPa)
PLA7000D ext	–	–	–	43 ± 1	1135 ± 93
PLA/B800	20	56	0,64	10 ± 1	1286 ± 161
	30	61		–	1146 ± 139
PLA/B600	20	46	0,81	12 ± 1	1491 ± 181
	30	55		–	1275 ± 49
PLA/30PU	30	37	0,78	25 ± 0	1231 ± 38
PLA/10TG	30	27	1,19	17 ± 1	1229 ± 115

Tableau 4.10 : Module d'Young E_f en flexion trois points en fonction du type et du taux massique de fibres incorporées dans les composites alvéolaires (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) – (S_{BET} : surface spécifique, V_f : fraction de vide, L_w : longueur en taille des fibres)

Le **module nominal en flexion** (E_f) des composites alvéolaires contenant 30 % en masse de fibres est légèrement supérieur (de 1 à 11 % environ) à celui du PLA 7000D[®] alvéolaire non renforcé. Cependant, cette différence n'est pas très significative compte tenu des écarts types. Comme en traction, la taille et la surface spécifique des fibres ainsi que la fraction de vide dans les matériaux n'ont pas d'influence majeure sur le module des composites alvéolaires fabriqués. La variation du taux massique de fibres dans la matrice du PLA affecte très peu le module des matériaux alvéolaires. En effet, l'augmentation du taux de fibres de 20 % à 30 % en masse dans la matrice PLA n'entraîne qu'une faible réduction du module. Celle-ci est plus importante pour le composite (PLA/B600) contenant les fibres de cellulose B600 (14 % environ) que pour celui (PLA/B800) contenant les fibres B800 (10 % environ). Ceci peut être attribué à une faible adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice et à l'augmentation de la quantité de fibres dans la matrice polymère.

En revanche, l'addition de 30 % en masse de fibres dans le PLA conduit à une réduction du **module spécifique** des composites alvéolaires par rapport à celui du PLA 7000D[®] alvéolaire (tab. 4.11). Celle-ci est plus importante dans le cas du composite PLA/B800 (24 % environ) par rapport aux autres composites PLAB600, PLAB30PU et PLA/10TG (entre 12 et 14 % environ). De plus, le PLA 7000D[®] massif possède un module spécifique plus élevé que celui des composites alvéolaires. Ceci indique que le rapport module/poids des matériaux alvéolaires est altéré par l'ajout de fibres dans la matrice PLA (fig. 4.22).

Matrice	Fibres (%)	Alvéolaire avec CFA	Massif sans CFA
		E_f/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	E_f/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D ext	0	1565 ± 128	2989 ± 291
PLA/B800	20	1352 ± 169	2134 ± 75
	30	1185 ± 144	1604 ± 157
PLA/B600	20	1498 ± 182	1793 ± 105
	30	1340 ± 51	1246 ± 89
PLA/30PU	30	1372 ± 42	2292 ± 86
PLA/10TG	30	1362 ± 127	2282 ± 178

Tableau 4.11 : Module d'Young spécifique E_f/ρ en flexion trois points des composites alvéolaires et massifs (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) en fonction du type de fibres et du pourcentage massique incorporées

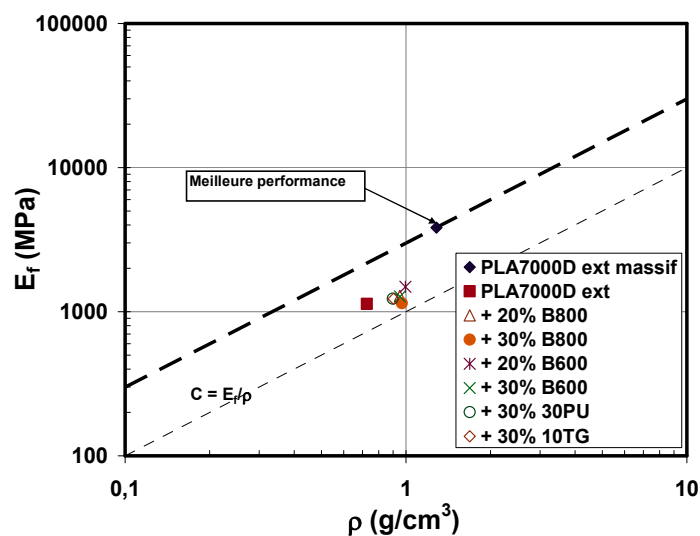


Figure 4.22 : Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux composites réalisés avec les fibres de cellulose en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

Globalement, pour les matériaux massifs, le module spécifique en flexion du PLA 7000D[®] est supérieur à celui des matériaux composites (tab. 4.11), indiquant encore une fois l'effet négatif des fibres dans la matrice du PLA. Néanmoins, le comportement du module spécifique en fonction du type de fibres incorporées dans le PLA est différent. En effet, le module spécifique en flexion des composites (PLA/30PU et PLA/10TG) réalisés avec les microfibrilles (BE600-30PU et BE600-10TG) est plus important que celui des composites réalisés avec les fibres courtes (B800 et B600). Cette différence est apparemment due au phénomène d'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice du PLA, car il n'y a pas de corrélation particulière entre le module spécifique en flexion, les propriétés caractéristiques des fibres (S_{BET} , taille, masse volumique aérée ou apparente), les propriétés rhéologiques et le taux de cristallinité des composites. De plus, l'augmentation du degré de cristallinité (mesuré en DSC) avec l'ajout des fibres dans la matrice de PLA devrait avoir un effet positif sur le module d'Young des matériaux composites massifs. Il semble donc que la faible adhérence entre les fibres et la matrice PLA a un plus grand effet sur les propriétés mécaniques que l'augmentation du degré de cristallinité. Ces résultats indiquent que le transfert de contraintes entre le PLA et les microfibrilles de celluloses est meilleur que dans le cas du mélange PLA/fibres courtes, phénomène qui peut être lié à une adhésion interfaciale plus élevée dans le cas des microfibrilles par rapport à celle des fibres courtes.

L'augmentation du taux massique de fibres de 20 à 30 % entraîne une diminution (tab. 4.11) du module spécifique en flexion des matériaux contenant des fibres courtes (PLA/B800 et PLA/B600) quel que soit le type de matériaux (massif ou alvéolaire). Ce comportement peut être encore lié à une faible adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice et à l'augmentation de la quantité de fibres dans la matrice polymère.

En conclusion, l'ajout de fibres dans le PLA influence peu les contraintes nominales et spécifiques ainsi que les allongements au seuil et à la rupture en traction des composites alvéolaires. La taille des cellules, la fraction de vide et la surface spécifique des fibres n'ont pas non plus d'influence majeure sur les propriétés en traction des composites alvéolaires. Le PLA massif extrudé dans les mêmes conditions possède des propriétés spécifiques plus élevées que celles des composites massifs, comportement qui est probablement lié à une faible adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice PLA. Les composites alvéolaires contenant 30 % en masse de fibres possèdent un module en flexion insignifiant (de 1 à 11 % environ) à celui du PLA alvéolaire compte tenu des écart-types. Les propriétés structurales et la fraction de vide des composites n'ont pas d'influence majeure sur celui-ci. Une augmentation du taux massique des fibres courtes (B800 et B600) de 20 à 30 % en masse entraîne une réduction du module. L'ajout de 30 % en masse de fibres dans le PLA entraîne

une diminution du module spécifique des composites alvéolaires comparé à celui du PLA alvéolaire. Enfin, le rapport performances/poids des composites alvéolaires est compromis, puisque le PLA massif possède des propriétés spécifiques supérieures.

4.4 Conclusion

Les propriétés caractéristiques des composites alvéolaires ont été évaluées. Déjà, tous les compounds réalisés n'ont pas pu être transformés à cause de la diminution des propriétés rhéologiques de certains (surtout ceux contenant 10 % en masse de fibres). Les résultats ont montré que l'incorporation des fibres de cellulose dans le PLA ne permet pas d'obtenir une réduction de la masse volumique plus importante que celle du PLA 7000D[®] alvéolaire (entre 10 et 25 % pour les composites alvéolaires contre 43 % pour le PLA alvéolaire). Ceci est vraisemblablement lié à une faible adhésion interfaciale entre la matrice PLA et les fibres, conduisant ainsi à des pertes de gaz. Les composites alvéolaires contenant les microfibrilles présentent de loin une fraction de vide (entre 17 et 25 %) supérieure à celle obtenue pour les composites contenant les fibres courtes (entre 0 et 10 %). La fraction de vide induit par le CFA2 est significativement affectée par le taux de fibres incorporé. Elle est d'environ 10 % pour les composites alvéolaires contenant les fibres courtes (PLA/B800 et PLA/B600) à un taux massique d'incorporation de 20 % alors qu'elle était nulle à un taux d'incorporation de fibres de 30 %. Par ailleurs, l'incorporation de fibres dans la matrice PLA conduit à une diminution du diamètre en nombre des cellules, cette diminution est d'autant plus élevée que le taux massique de fibres incorporé est élevé. Cependant, aucune corrélation particulière n'a été mise en évidence entre la taille des cellules et la taille des fibres de cellulose. L'indice de polydispersité de la taille des cellules des composites est hétérogène et, le pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) est supérieur dans le cas des composites alvéolaires comparé avec celui du PLA alvéolaire. Les résultats des essais en traction obtenus pour les composites alvéolaires ne montrent pas de différences significatives. L'ajout de fibres dans la matrice PLA ne modifie presque pas les contraintes et les allongements au seuil et à la rupture des matériaux alvéolaires. Même une variation de la quantité de fibres (B800 et B600) de 20 % à 30 % n'a pas d'influence majeure sur les propriétés en traction des composites. Le module nominal en flexion trois points des composites alvéolaires réalisés avec 30 % de fibres s'améliore très faiblement (entre 1 et 11 %) en comparaison à celui du PLA alvéolaire. Cependant, une faible diminution du module a pu être observée avec l'augmentation du taux massique de fibres de 20 % à 30 %. Le module spécifique des matériaux alvéolaires est plus faible comparé à celui du PLA alvéolaire. Enfin, le PLA massif possède de meilleures performances mécaniques que celles des composites alvéolaires, indiquant ainsi que le rapport propriétés/poids des composites alvéolaires est compromis. En

conclusion, les différentes propriétés des composites alvéolaires semblent être dictées par une mauvaise propriété à l'interface entre les fibres et la matrice de PLA. Dans ce contexte, un traitement de surface des fibres s'avérait être utile pour renforcer le lien entre les fibres et la matrice.

4.5 Effet du traitement des fibres

Puisque le composite PLA/30PU contenant 30 % en masse de fibres BE600-30PU est celui qui possède les meilleures propriétés (mécaniques et fraction de vide), les fibres BE600-30PU ont été modifiées avec 1 % en masse de silane (APS) (chapitre 2) avec pour objectif d'améliorer les propriétés d'interface et d'améliorer les propriétés des mousses réalisées à partir de ce compound. L'utilisation d'un agent couplant dans la formulation des composites plastiques/fibres végétales permet, en théorie, d'améliorer l'interface entre la matrice et la fibre mais également, il a un effet important sur la concentration de molécules de gaz absorbées par le composite et sur la structure alvéolaire, car il aide à l'encapsulation du gaz dans le composite pour la croissance des cellules [194].

Les composites alvéolaires PLA/30PU réalisés avec 30 % en masse de fibres BE600-30PU modifiées et non modifiées avec du silane ont été mis en forme dans les mêmes conditions avec 3 % en masse de CFA2, le profil de température A et une température de filière de 195 °C.

- La figure 4.23 montre l'influence du traitement des fibres sur la **masse volumique** et la **fraction de vide** des composites alvéolaires.

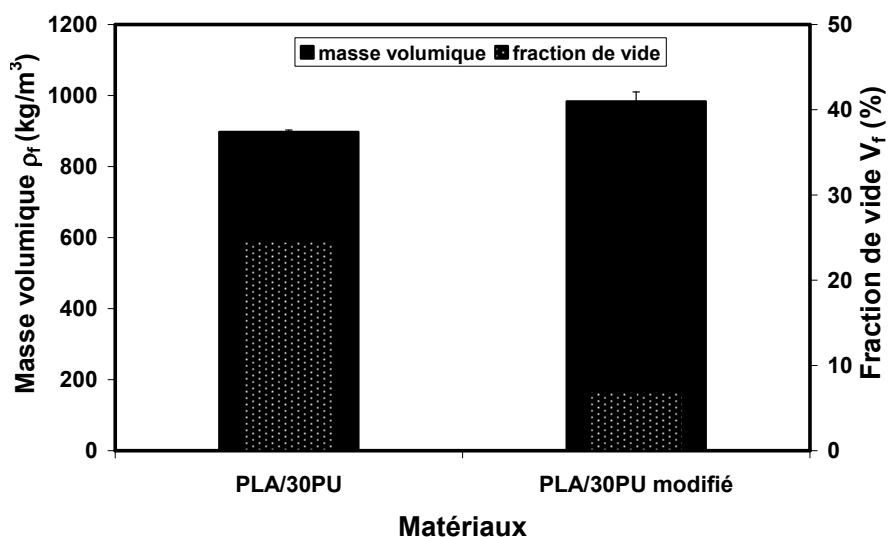


Figure 4.23 : Evolution de la masse volumique et de la fraction de vide en fonction des composites alvéolaires réalisés avec 30 % en masse de fibres BE600-30PU modifiées et non modifiées

La fraction de vide du composite PLA/30PU modifié (7 %) diminue drastiquement en comparaison du composite non modifié (25 %). Ce phénomène inattendu n'a pas été élucidé. Li et al. [194] indiquent que l'utilisation d'un agent couplant dans la formulation de composites polyéthylène (PEhd)/farine de bois permet d'augmenter la fraction de vide des composites alvéolaires modifiés par rapport à ceux non modifiés (elle passe de 6 % à 12 % pour certains composites). Cette augmentation a été alors attribuée à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PEhd et la farine de bois. Cependant, pour certains types d'agents d'expansion chimique, les auteurs n'observaient pas d'amélioration significative et ce cas de figure n'avait pas non plus été expliqué. Il serait donc nécessaire de quantifier le taux de greffage du silane sur les fibres de cellulose BE600-30PU, de procéder à des essais de caractérisations thermiques (ATG, DSC) et rhéologiques.

- Les **contraintes** et les **allongements au seuil et à la rupture nominaux en traction** des composites alvéolaires avec et sans traitement des fibres sont présentés dans le tableau 4.12.

Matrice	Fibres (%)	V_f (%)	σ_y (MPa)	ε_y (%)	σ_r (MPa)	ε_r (%)
PLA/30PU	30	25 ± 0	$19,7 \pm 1,2$	$6,9 \pm 0,7$	$19,6 \pm 1,2$	$7,0 \pm 0,7$
PLA/30PU modifié	30	7 ± 3	$23,0 \pm 3,$	$8,8 \pm 0,7$	$22,9 \pm 3,3$	$8,8 \pm 0,7$

Tableau 4.12 : Propriétés en traction des matériaux composites alvéolaires réalisés avec 30 % en masse de fibres de cellulose BE600-30PU modifiées avec du silane (PLA/30PU modifié) et non modifiées (PLA/30PU) – (σ_y et ε_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ε_r : contrainte et allongement à la rupture)

Aucune amélioration significative n'est apportée par le traitement des fibres. Ces résultats indiquent dans un premier temps que la diminution de la fraction de vide ou l'augmentation de la masse volumique du composite modifié n'affecte pas les propriétés mécaniques en traction nominale. Dans un second temps, ils indiquent également que la modification des fibres par du silane ne permet pas d'améliorer les propriétés en traction avec la quantité utilisée. Il serait donc nécessaire, dans ce cas encore, de quantifier le taux de greffage.

Le tableau 4.13 montre l'évolution des **contraintes spécifiques** (rapport propriétés/poids) au seuil et à la rupture des matériaux composites alvéolaires et

massifs. Le PLA 7000D[®] alvéolaire et massif extrudé est également présenté à titre comparatif.

Matrice	Fibres (%)	Alvéolaire avec CFA		Massif sans CFA	
		σ_y/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ_f (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_y/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)	σ_r/ρ_p (MPa.cm ³ .g ⁻¹)
PLA7000D ext	–	24,6 ± 1,9	22,4 ± 1,8	43,8 ± 2,1	41,0 ± 1,4
PLA/30PU	30	21,9 ± 1,4	21,8 ± 1,4	29,6 ± 2,8	29,5 ± 2,7
PLA/30PU modifié	30	23,3 ± 3,4	23,3 ± 3,4	33,3 ± 3,1	33,2 ± 3,0

Tableau 4.13 : Propriétés spécifiques en traction des composites alvéolaires réalisés avec 30 % en masse de fibres de cellulose BE600-30PU modifiées avec du silane (PLA/30PU modifié) et non modifiées (PLA/30PU) – (σ_y/ρ : contrainte spécifique au seuil ; σ_r/ρ : contrainte spécifique à la rupture)

Il apparait encore une fois que les contraintes spécifiques au seuil et à la rupture sont approximativement identiques pour les deux matériaux composites alvéolaires, même si une tendance à l'augmentation des propriétés est observée avec la modification des fibres. De plus, les propriétés spécifiques en traction des composites alvéolaires sont du même ordre de grandeur que celles du PLA alvéolaire, indiquant que l'addition de fibres modifiées ou non modifiées dans la matrice de PLA ne permet pas d'améliorer les propriétés spécifiques des composites alvéolaires.

Pour les matériaux massifs, l'addition de fibres modifiées par du silane dans le PLA ne permet pas non plus d'améliorer ses propriétés spécifiques en traction. Au contraire, l'ajout de fibres modifiées diminue de 23 % la contrainte spécifique maximale du PLA massif. Il est à noter également que la modification des fibres par du silane n'a pas d'effet significatif sur les propriétés spécifiques en traction des composites. Ces résultats sont à l'opposé de ceux obtenus dans la littérature [134,139], à savoir une augmentation des propriétés mécaniques avec la modification des fibres naturelles par du silane ; le procédé de mise en œuvre et les fibres utilisés (type et taille des fibres) étaient différents des nôtres. Ce comportement opposé est probablement dû à une mauvaise interaction interfaciale entre les fibres de cellulose utilisées et la matrice du PLA, empêchant ainsi un transfert de contrainte efficace entre ces deux composants. De plus, les propriétés spécifiques en traction du PLA 7000D[®] massif sont supérieures à celles des deux composites alvéolaires (tab. 4.13). Ceci indique que le rapport propriétés/poids des matériaux composites alvéolaires est compromis (fig. 4.24).

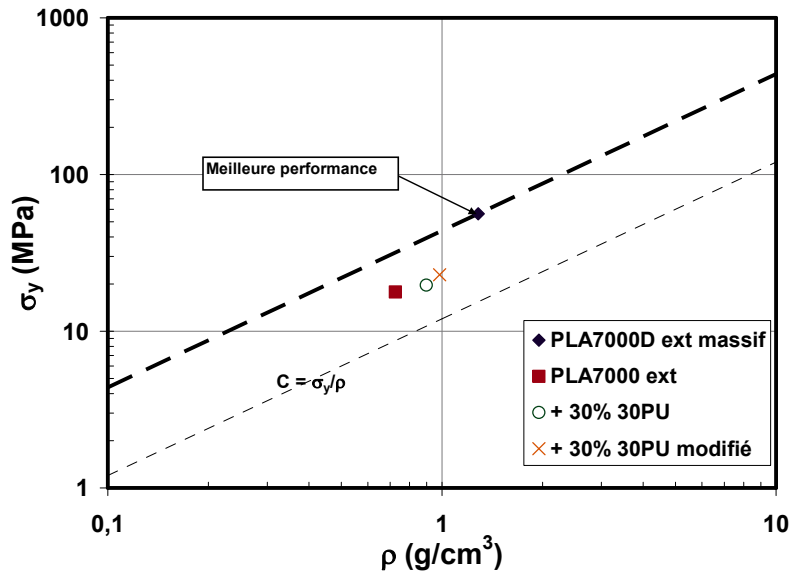


Figure 4.24 : Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux composites réalisés avec les fibres traitées et non traitées avec le silane en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)

En conclusion, on retiendra que la modification des fibres n'a pas l'effet positif escompté tant sur l'aptitude à l'expansion du composite que sur les performances mécaniques du matériau alvéolaire résultant. La fraction de vide du composite PLA/30PU modifié (7 %) est considérablement plus faible que celle du composite contenant les fibres non traitées (25 %). Ce comportement inattendu n'a pas été clarifié. Dans ce cas, il serait intéressant de procéder à des caractérisations supplémentaires des fibres modifiées pour évaluer le poids de chaque facteur (taux de greffage du silane, caractérisations rhéologique et thermique des composites). Les contraintes et allongements au seuil et à la rupture nominaux en traction sont similaires avec et sans traitement des fibres. De plus, les contraintes spécifiques du PLA 7000D[®] massif sont supérieures à celles des composites alvéolaires, suggérant ainsi que le rapport propriétés/poids des composites alvéolaires est compromis. Pour les matériaux composites massifs, l'addition de fibres modifiées par du silane dans le PLA n'a pas permis d'améliorer ses propriétés en traction. Ce comportement est probablement lié à une mauvaise interaction interfaciale entre les fibres de cellulose et la matrice de PLA.

4.6 Conclusion

L'effet de l'incorporation et de la modification des fibres de cellulose sur les propriétés caractéristiques des matériaux composites alvéolaires de PLA réalisés en extrusion

moussage chimique a été mis en évidence. Les conclusions tirées des résultats expérimentaux sont les suivantes :

- L'incorporation des fibres de cellulose dans la matrice de PLA affecte de façon significative la fraction de vide des matériaux composites alvéolaires. Elle est de loin inférieure (entre 10 et 25 %) à celle du PLA (43 %) pour tous les matériaux composites réalisés. A 30 % en masse de fibres, seuls les matériaux composites contenant les microfibrilles BE600-30PU et BE600-10TG montrent une réduction de la fraction de vide de 25 % et 17 % respectivement, tandis qu'elle est insignifiante dans le cas des composites contenant les fibres courtes (B800 et B600). Cependant, à 20 % en masse de fibres, une fraction de vide de 10 % environ peut être observée pour ces derniers. Donc, le taux de fibre et la taille des fibres ont un effet majeur sur la fraction de vide des composites alvéolaires de PLA. La fraction de vide maximale (25 %) parmi les composites est obtenue pour le PLA/30PU à 30 % en masse de fibres.
- L'introduction des fibres dans la matrice PLA conduit systématiquement à une diminution de la taille des cellules, mais la taille et la densité de cellules ne manifestent pas de corrélation particulière avec la taille des fibres. L'indice de polydispersité de la taille des cellules des composites est hétérogène en comparaison avec celle du PLA. De plus, le taux de cellules ouvertes est supérieur dans le cas des matériaux composites (entre 26 et 38 %) comparé avec celui du PLA (22 %). Ce phénomène est probablement lié à une faible adhésion interfaciale entre le PLA et la fibre, impliquant ainsi des porosités ouvertes. De plus, le pourcentage volumique de cellules ouvertes augmente linéairement avec la surface développée des fibres.
- Les contraintes et les allongements au seuil et à la rupture en traction des matériaux composites alvéolaires ne montrent pas de différences significatives par rapport au PLA alvéolaire. Même une variation de la quantité de fibres de 20 % à 30 % en masse n'a pas d'influence significative sur les propriétés des matériaux composites. Cependant, pour les matériaux massifs, globalement, le PLA possède de meilleures propriétés spécifiques en traction que les composites, suggérant ainsi une mauvaise adhésion interfaciale entre la matrice et les fibres. A 30 % de fibres, le module en flexion trois points des composites alvéolaires s'améliore légèrement comparé à celui du PLA alvéolaire. Tandis que, le module spécifique des composites alvéolaires est très faible par rapport à celui du PLA, indiquant que le rapport module/poids des matériaux composites alvéolaires est compromis avec l'ajout de fibres dans la matrice de PLA.

- La modification des fibres de cellulose par du silane n'a pas un effet bénéfique sur les composites alvéolaires réalisés. En effet, la fraction de vide du composite réalisé diminue considérablement (7 %) avec l'ajout de fibres modifiées. Les contraintes et les allongements au seuil et à la rupture des composites réalisés avec les fibres modifiées et non modifiées ne montrent pas de différences significatives, suggérant ainsi que la modification des fibres par du silane ne permet pas d'améliorer les propriétés en traction et la fraction de vide des composites alvéolaires avec la quantité utilisée et la mise en œuvre employée.
- Enfin, globalement, le composite de PLA/30PU est celui qui possède de meilleures propriétés parmi les matériaux composites réalisés.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La substitution, à performances équivalentes des pièces massives par des produits allégés suscite un intérêt industriel majeur, motivé par des impératifs économiques et environnementaux. Le remplacement des polymères traditionnels d'origine pétrochimique par des polymères issus de ressources renouvelables est de nature à conférer de nouveaux avantages. Cependant, relativement peu d'études ont été menées à ce jour sur le développement de polymères et composites alvéolaires issus de ressources renouvelables. Souvent, elles se résument à des essais en laboratoire, comme par exemple le moussage en autoclave sous pression "*batch foaming process*". Ainsi, ce travail de thèse a consisté à développer des polymères et composites alvéolaires (en d'autres termes des matériaux dits allégés) bio-sourcés à base de Poly(Acide Lactique) (PLA) et de fibres de cellulose par extrusion moussage chimique et à étudier les propriétés caractéristiques (structurales et mécaniques) de ces matériaux.

Ce travail de thèse a été divisé en deux parties expérimentales distinctes :

- La première partie de l'étude expérimentale a été consacrée d'une part à évaluer l'aptitude au moussage chimique du PLA en extrusion mono-vis, à travers une optimisation des conditions d'extrusion (vitesse de rotation de la vis, profil de température du fourreau, température filière et cinétique de refroidissement) et des paramètres matériaux (grade de PLA, taux d'agent d'expansion chimique) selon le critère de réduction de la masse volumique des matériaux alvéolaires, et à l'évaluation des propriétés caractéristiques des matériaux. D'autre part, l'influence de la modification du PLA par l'irradiation par rayonnement gamma ou par un allongeur de chaînes, sur les propriétés des matériaux alvéolaires a été également étudiée dans cette partie.
- La deuxième partie expérimentale de ce travail a consisté en l'étude de l'extrusion moussage chimique des composites de PLA/fibres de cellulose. Dans cette partie, l'effet du type de fibres de cellulose (fibres courtes et microfibrilles) et leur taux d'incorporation ont été étudiés. Puis, l'effet de l'incorporation des fibres traitées par du silane a été évalué.

L'étude de l'aptitude au moussage chimique du PLA à travers l'optimisation des paramètres procédé et matériaux a été réalisée avec deux grades commerciaux de PLA (PLA 7000D® et

PLA 4032D[®]), mélangés avec un agent d'expansion chimique endothermique (CFA1). Cette étude a permis d'identifier, pour chaque PLA, un jeu de paramètres de transformation optimal dans le domaine étudié, conduisant à la formation d'une fraction de vide significative (47 % environ). La température de la filière de l'extrudeuse, le profil de température du fourreau de l'extrudeuse, la vitesse de rotation de la vis ainsi que la cinétique de refroidissement des matériaux alvéolaires à la sortie de la filière de l'extrudeuse ont un effet notable sur la fraction de vide ou la masse volumique des matériaux alvéolaires de PLA, car ces paramètres ont une grande influence sur la décomposition du CFA et les propriétés rhéologiques du PLA. La fraction de vide obtenue est différente, selon le PLA et le pourcentage massique de CFA utilisés. Ceci est lié au processus de la croissance cellulaire des différents matériaux, qui est commandé non seulement par le type de polymère utilisé et par les paramètres du procédé mais également par la quantité de gaz disponible pour la nucléation et la croissance des cellules. La structure cellulaire résultante de l'extrusion moussage est assez homogène et le taux de cellules ouvertes est faible (entre 10 et 19 % pour le PLA 7000D[®] et 19 et 26 % pour le PLA 4032D[®]). Le taux de CFA incorporé dans la matrice du PLA a un effet notable non seulement sur la taille et la densité de cellules des matériaux alvéolaires mais également sur les propriétés mécaniques en traction et en flexion trois points de ces matériaux. Pour des raisons de réglementation sur les produits chimiques (REACH), il a été nécessaire au cours de l'étude de substituer le CFA utilisé par un autre de même type (CFA2) pour continuer l'étude.

L'influence de l'irradiation du PLA par des rayons gamma avant l'extrusion moussage a été étudiée. Cette étude a démontré que l'irradiation du PLA ne permet pas d'obtenir dans le domaine étudié une augmentation de la fraction de vide plus importante que celle obtenue avec le PLA non irradié. Cependant, le taux de vide obtenu suivant ce procédé est quand même significatif (aux alentours de 44 %). La taille moyenne en nombre des cellules diminue (de 95 à 65 μm) et leur densité augmente (de $11 \cdot 10^5$ à $25 \cdot 10^5$ cellules/ cm^3) avec l'irradiation en comparaison au PLA non irradié. Une amélioration des propriétés en traction a été constatée, tandis que le module d'Young des matériaux alvéolaires irradiés par des rayons gamma est plus faible que celui du PLA non irradié. Tous les matériaux irradiés n'ont pas pu être transformés car certains d'entre eux sont trop réticulés ou trop dégradés.

Une fraction de vide significative (entre 35 et 44 %) a été obtenue avec l'incorporation d'un allongeur de chaînes (CESA) à des taux variables, dans la matrice de PLA. Cependant, celle-ci est inférieure à celle du PLA alvéolaire non extrudé en bi-vis (49 %) avant le moussage. Ce comportement est lié à la viscosité élevée des échantillons modifiés, réduisant ainsi la croissance des cellules des matériaux. La taille des cellules des matériaux

alvéolaires diminue (de 106 à 64 μm) et leur densité augmente (de 7.10^5 à 27.10^5) avec l'augmentation du taux massique de CESA dans le PLA. Le pourcentage volumique de cellules ouvertes diminue considérablement (6 %) avec la quantité de CESA. L'incorporation du CESA a permis d'améliorer les propriétés en traction et en flexion trois points des matériaux alvéolaires. Néanmoins, le rapport propriétés mécaniques/poids est compromis puisque les matériaux massifs possèdent de meilleures propriétés à celles des matériaux alvéolaires.

L'incorporation dans la matrice PLA de quatre fibres de cellulose (B800, B600, BE600-30PU et BE600-10TG) différant par leur taille, a montré une diminution significative de la fraction de vide (V_f entre 10 et 25 %) (ou une augmentation de la masse volumique) des matériaux composites alvéolaires étudiés en comparaison de celle du PLA (43 %). Ceci est lié au nombre de molécules de gaz dissous dans la matrice de polymère, puisque, la quantité de gaz absorbée par les échantillons composites pendant le processus de moussage est beaucoup plus faible que celle absorbée par le PLA seul. D'autant plus, le CO_2 ne dissout pas les fibres. Il a été montré également que la fraction de vide des matériaux composites alvéolaires est régie par le type et le taux de fibres incorporées dans le PLA. L'incorporation des fibres a permis de diminuer la taille des cellules (de 106 μm à 55 μm), mais aucune corrélation particulière n'a été décelée avec la taille des fibres. La structure cellulaire est hétérogène, et le taux de cellules ouvertes obtenu est supérieur dans le cas des matériaux composites alvéolaires (entre 26 et 38 %), comparé avec celui du PLA (22 %). Les résultats des propriétés en traction des composites alvéolaires n'ont pas montré de différences significatives par rapport au PLA alvéolaire. Même une variation de la quantité massique de fibres n'a pas d'influence notable sur les propriétés en traction des composites alvéolaires. Une mauvaise adhésion interfaciale entre la matrice de PLA et les fibres a été notée, car les matériaux composites massifs possèdent de moins bonnes propriétés en traction comparés au PLA massif. Le module d'Young en flexion trois points des composites alvéolaires est amélioré légèrement, mais le module spécifique des composites alvéolaires est très faible par rapport au PLA, indiquant que le rapport module/poids des composites alvéolaires est compromis. Enfin, l'étude de la modification des fibres de cellulose par du silane n'a pas permis d'améliorer les propriétés caractéristiques des composites alvéolaires. La fraction de vide diminue considérablement (7 %), les contraintes au seuil et à la rupture en traction ne montrent pas de différences significatives.

Les résultats expérimentaux ont indiqué que la mise en œuvre par extrusion moussage chimique du PLA et des composites de PLA a permis d'atteindre une réduction significative de la masse volumique ainsi que des propriétés mécaniques améliorées dans certains cas

en contrôlant de façon appropriée les paramètres de mise en œuvre et matériaux. Il est évident que la formation d'un polymère alvéolaire est un mécanisme complexe, influencée non seulement par le choix des agents mis en jeu mais également par le choix des paramètres du procédé choisi.

En termes de perspectives, il semble intéressant d'utiliser un agent d'expansion chimique possédant un rendement gazeux plus élevé. Ceci pourrait permettre d'obtenir un taux de vide plus élevé dans le cas des matériaux de PLA modifiés par un allongeur de chaînes. En effet, ce dernier rend normalement le PLA plus résistant à une déformation bi-axiale lors du processus de moussage. Pour les matériaux composites, il serait nécessaire d'approfondir l'étude au niveau des caractérisations de l'interface entre la matrice et les fibres de cellulose afin de mieux comprendre le phénomène intervenant lors du moussage avec les fibres courtes et les microfibrilles. Il serait également important d'optimiser le taux de silane (agent couplant) adsorbé sur les fibres de cellulose. Pour éviter la dégradation du PLA lors du compoundage PLA/fibres de cellulose en extrusion bi-vis, dans un premier temps, un profil de vis avec seulement des éléments de convoyage pourrait être testé, bien que le profil de vis utilisé lors des études effectuées ne soit pas cisailant. Dans un second temps, le PLA ainsi que l'agent d'expansion chimique peuvent être broyés en particules très fines avec un broyeur adapté. Par la suite, ce mélange serait additionné à sec aux fibres de cellulose avant le moussage en extrusion mono-vis. Ce dernier point devrait limiter la dégradation du PLA et permettre ainsi d'obtenir un taux de vide plus élevé. Une approche applicative des matériaux est à effectuer suivant les critères de caractérisations du domaine choisi. Enfin, il serait nécessaire d'effectuer une étude de fin de vie (biodégradabilité/compostabilité, analyse de cycle de vie) des matériaux réalisés. Ceci consisterait à assurer une valorisation optimale des matériaux alvéolaires sur les plans écologique et économique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Plastiques 2009 : faits et chiffres – Analyse de la production, de la demande et de la valorisation des matières plastiques en Europe en 2008, **2009**. <http://www.plasticseurope.fr/industrie-du-plastique/donnees-du-marche.aspx>
- [2] **Rabetafika H. N., Paquot M., Dubois P.**, Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment (BASE)* **2006** ; 10 (3) : 185-96.
- [3] **Chandra R., Rustgi R.**, Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* **1998** ; 23 (7) : 1273-335.
- [4] **Nair L. S., Laurencin C. T.**, Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* **2007** ; 32 (8-9) : 762-98.
- [5] **Keller A., Wintermantel E., Riffieux L.**, Matériaux composites biodégradables Utilisation de fibres végétales. *Chanvre Info, Rapports FAT n° 503*, **2003**. <http://www.chanvre-info.ch/info/fr/article485,485.html>
- [6] **Avérous L.**, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science - Part C, Polymer Reviews* **2004** ; vol. C4 (N°3) : 231-74.
- [7] **Doumène S.**, Les emballages biodégradables. *Fiche technique emballage* **2004**, 4 p. www.champagne-ardenne.cci.fr.
- [8] Les bio-plastiques d'origine végétale : des produits renouvelables et biodégradables, *Club Bio-plastiques* **2007**, 37 p. www.bioplastiques.org.
- [9] **Stauder F.**, Biopolymères et bioplastiques, *Fiche technique Agro-Industrie* **2006**, N° 17, 2 p. www.champagne-ardenne.cci.fr.
- [10] **Shen L., Haufe J., Patel M. K.**, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics - PRO-BIP 2009. *Group Science, Technology and Society (STS) - Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation - Utrecht University* **June 2009** : 1-243.
- [11] **Avérous L.**, Biodegradable polymers (Biopolymers), **2007**. www.biodeg.net
- [12] **Stanojlovic-Davidovic A.**, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire. *Thèse Université du Sud Toulon-Var* **Décembre 2006** : 200 p.
- [13] **Satyanarayana K. G., Arizaga G. G. C., Wypych F.**, Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. *Progress in Polymer Science* **2009** ; 34 (9) : 982-1021.

- [14] **Bewa H.**, Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables - Note de synthèse I. *ADEME 2005*, 10 p. www.ademe.fr.
- [15] Biodegradable plastics: developments and environmental impacts. *Prepared in association with ExcelPlas Australia, Melbourne, Nolan-ITU PTY LTD 2002*, 66 p. <http://www.europeanplasticfilms.eu/docs/AustralianReportonBiodegradablePlastics.pdf>
- [16] **Shah A. A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S.**, Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances 2008* ; 26 (3) : 246-65.
- [17] **Chien-Chung C., Ju-Yu C., How T., Haw-Ming H., Sheng-Yang L.**, Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biomaterials 2003* ; 24 (7) : 1167-73.
- [18] **Yew G. H., Mohd Yusof A. M, Mohd Ishak Z. A, Ishiaku U. S.**, Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability 2005* ; 90 (3) : 488-500.
- [19] **Graupner N., Herrmann A. S., Müssig J.**, Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2009* ; 40 (6-7) : 810-21.
- [20] Recycling-Oriented Design Based on Eco-VAS (New Raum). www.toyota.co.jp/en/environment/recycle/design/recycle.html
- [21] **Bewa H.**, Matériaux polymères biodégradables et applications Note de synthèse II. *ADEME 2006*, 16 p. www.ademe.fr.
- [22] **Vert M., Li S.**, Des polymères biodégradables mieux contrôlés pour des applications plus ciblées **1997**, <http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/n43a2.html>.
- [23] **Vannini C.**, Biodegradable. *Bioplastique magazine 2007*, vol.2.
- [24] **Martin O., Avérous L.**, Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer 2001* ; 42 (14) : 6209-19.
- [25] **Nugroho P., Mitomo H., Yoshii F., Kume T.**, Degradation of poly(L-lactic acid) by gamma-irradiation. *Polymer Degradation and Stability 2001*; 72 (2) : 337-43.
- [26] **Pilla S., Kramschuster A., Yang L., Lee J., Gong S., Turng L-S.**, Microcellular injection-molding of polylactide with chain-extender. *Materials Science and Engineering: C 2009* ; 29 (4) : 1258-65.
- [27] **Lim L. T., Auras R., Rubino M.**, Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science 2008* ; 33 (8) : 820-52.
- [28] **Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt D. E.**, Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science 2010* ; 35 (3) : 338-56.

- [29] **Okada M.**, Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* **2002** ; 27 (1) : 87-133.
- [30] **Matuana L. M.**, Solid state microcellular foamed poly(lactic acid): Morphology and property characterization. *Bioresource Technology* **2008** ; 99 (9) : 3643-50.
- [31] **Bastioli C.**, Handbook of Biodegradable Polymers, *Edited by: Bastioli Catia edn, Smithers Rapra Technology, United Kingdom, 2005*, 549 p.
- [32] **Bleach N. C., Nazhat S. N., Tanner K. E., Kellomäki M., Törmälä P.**, Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate-poly lactide composites. *Biomaterials* **2002** ; 23 (7) : 1579-85.
- [33] **Gaurav K., Rafael A., Sher Paul S.**, Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions. *Packaging Technology and Science* **2007** ; 20 (1) : 49-70.
- [34] High Heat Injection Molding Breakthrough for NatureWorks Ingeo™ Bioresin (2010). <http://www.natureworkslc.com/news-and-events/press-releases/2010/01-14-10-high-heat-impact-grade.aspx>
- [35] **Gaurav K., Rafael A., Sher Paul S., Ramani N.**, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polymer Testing* **2007** ; 26(8) : 1049-61.
- [36] **Rafael A., Bruce H., Susan S.**, An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* **2004** ; 4 (9) : 835-64.
- [37] **Wyart D.**, Les polymères biodégradables. *Techniques de l'ingénieur*, **octobre 2007**, AM3579, 21 p.
- [38] **Quentin J-P.**, Polycondensation des polyesters saturés. *Techniques de l'ingénieur* **juin 2004**, J5850, 12 p.
- [39] **Avérous L.**, Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, *Edited by Belgacem M.N. and Gandini A.*, **2008** : 433-50.
- [40] **Gross R. A, Kalra B.**, Biodegradable Polymers for the Environment. *Science* **2002** ; 297:803-7.
- [41] **Gupta A. P., Kumar V.**, New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* **2007** ; 43 (10) : 4053-74.
- [42] **Södergård A., Stolt M.**, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* **2002** ; 27 (6) :1123-63.
- [43] **Stridsberg K., Ryner M., Albertsson A-C.**, Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. *Advances in Polymer Science* **2002** ; vol 157: 41-65.

-
- [44] **Green R., Kunnemann D.**, PLA A Renewable Sustainable Packaging Option. *PLACE conference, Cincinnati - Ohio 2006*, 15 p.
- [45] **Jacobsen S., Fritz H-G., Degée P., Dubois P., Jérôme R.**, New developments on the ring opening polymerisation of polylactide. *Industrial Crops and Products 2000* ; 11 (2-3) : 265-75.
- [46] **Wolf O., Crank M., Patel M., Marscheider-Weidemann F., Schleich J., Hüsing B., Angerer G.**, Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe. *Technical Report EUR 22103 EN, European Commission - Joint Research Centre (DG JRC) - Institute for Prospective Technological Studies 2005*, 256 P.
- [47] **Puiggali J., Ikada Y., Tsuji H., Cartier L., Okihara T., Lotz B.**, The frustrated structure of poly(L-lactide). *Polymer 2000* ; 41 (25) : 8921-30.
- [48] **Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B.**, Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer 2000* ; 41 (25) : 8909-19.
- [49] **Hideto T., Yoshito I.**, Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry and Physics 1996* ; 197 (10) : 3483-99.
- [50] **Dorgan J. R., Janzen J., Clayton M. P., Hait S. B., Knauss D. M.**, Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *Journal of Rheology 2005* ; 49 (3) : 607-19.
- [51] **Hua C., Vipul D., Richard A. G., Stephen P. M.**, Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1996* ; 34 (16) : 2701-8.
- [52] **Tsuji H., Ikada Y.**, Properties and morphologies of poly(L-lactide) : 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(L-lactide). *Polymer 1995* ; 36 (14) : 2709-16.
- [53] **Hartmann H.**, High molecular weight polylactic acid polymers, in *Biopolymers from Renewable Resources. Ed.: Kaplan D.L., 1st edition, Springer-Verlag, Berlin, 1998*, pp. 367 – 411 .
- [54] **Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong K. W.**, Biomedical applications of polymer-composite materials : a review. *Composites Science and Technology 2001* ; 61 (9) : 1189-224.
- [55] **Dorgan J. R., Lehermeier H., Mang M.**, Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. *Journal of Polymers and the Environment 2000* ; 8 (1) : 1-9.

- [56] **Gabriele P., Gian Domenico C., Catia B.**, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **1996** ; 59 (1) : 37-43.
- [57] **Justin JC-W., Michael E. M.**, Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999** ; 37 (15) : 1803-14.
- [58] **Fang Q., Hanna M. A.**, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. *Industrial Crops and Products* **1999** ; 10 (1) : 47-53.
- [59] **Labrecque L. V., Kumar R. A., Davé V., Gross R. A., McCarthy S. P.**, Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **1997** ; 66 (8) : 1507-13.
- [60] **Jacobsen S., Fritz H. G.**, Plasticizing polylactide - the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* **1999** ; 39 (7) : 1303-10.
- [61] **Fengzhe J., Suong-Hyu H., Hiroo I., Sadami T.**, Crosslinking of Poly(L-lactide) by gamma-Irradiation. *Macromolecular Rapid Communications* **2002** ; 23 (15) : 909-12.
- [62] **Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J.**, Crosslinked poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Polymer* **1996** ; 37 (13) : 2783-91.
- [63] **Nagasawa N., Kaneda A., Kanazawa S., Yagi T., Mitomo H., Yoshii F., Tamada M.**, Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005** ; 236 (1-4) : 611-6.
- [64] **Mitomo H., Kaneda A., Quynh T. M., Nagasawa N., Yoshii F.**, Improvement of heat stability of poly(L-lactic acid) by radiation-induced crosslinking. *Polymer* **2005** ; 46 (13) : 4695-703.
- [65] **Quynh T. M., Mitomo H., Nagasawa N., Wada Y., Yoshii F., Tamada M.**, Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability. *European Polymer Journal* **2007** ; 43 (5):1779-85.
- [66] **Rytlewski P., Malinowski R., Moraczewski K., Zenkiewicz M.**, Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of electron beam irradiated polylactide. *Radiation Physics and Chemistry* **2010** ; 79 (10) : 1052-7.
- [67] **Di Y., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L.**, Reactively Modified Poly(lactic acid): Properties and Foam Processing. *Macromolecular Materials and Engineering* **2005** ; 290 (11) : 1083-90.
- [68] **Bo-Hsin L., Ming-Chien Y.**, Improvement of thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate. *Polymers for Advanced Technologies* **2006** ; 17 (6) : 439-43.

- [69] **Yang S-I., Wu Z-H., Yang W., Yang M-B.**, Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polymer Testing* **2008** ; 27 (8): 957-63.
- [70] DuPont™ Biomax® Strong PLA toughening modifier. www.dupont.com.
- [71] Biostrength®. www.arkema.com.
- [72] Joncryl® ADR-4368. www.basf.com.
- [73] **Karayan V., Villalobos M.**, Cesa-extend a User Friendly Technology to Enhance Reprocessing and Recycling of Condensation Plastics. *GPEC* **2004**, 8 p. <http://www.sperecycling.org/GPEC/GPEC2004/papers/052.pdf>
- [74] **Baley C.**, Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur* **2005**, N 2220, 12 p.
- [75] **Bledzki A. K., Gassan J.**, Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* **1999** ; 24 (2) : 221-74.
- [76] **Stauder F.**, Le chanvre dans les matières plastiques. *Fiche Technique Sous-traitance*, n° 49, 3 p. www.champagne-ardenne.cci.fr.
- [77] **Stauder F.**, Des composites renforcés de fibres végétales. *Fiche Technique Sous-traitance* **2007**, n° 63. www.champagne-ardenne.cci.fr.
- [78] Plastique composites à base de fibres végétales. *Service Presse INRA* **2006**. www.inra.fr.
- [79] Les applications du kenaf. <http://www.kenaf.biz/applications.htm>.
- [80] **Oksman K., Skrifvars M., Selin J. F.**, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology* **2003** ; 63 (9) : 1317-24.
- [81] **Bodros E., Pillin I., Montrelay N., Baley C.**, Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology* **2007** ; 67 (3-4) : 462-70.
- [82] **Nishino T., Hirao K., Kotera M., Nakamae K., Inagaki H.**, Kenaf reinforced biodegradable composite. *Composites Science and Technology* **2003** ; 63 (9) : 1281-86.
- [83] **Ochi S.**, Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mechanics of Materials* **2008** ; 40 (4-5) : 446-52.
- [84] **Kompella M. K., Lambros J.**, Micromechanical characterization of cellulose fibers. *Polymer Testing* **2002** ; 21 (5) : 523-30.
- [85] **Saheb D. N., Jog J. P.**, Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology* **1999** ; 18 (4) : 351-63.
- [86] **Thomsen A. B., Thygesen A., Bohn V., Nielsen K. V., Pallesen B., Jørgensen M. S.**, Effects of chemical-physical pre-treatment processes on hemp fibres for reinforcement of composites and for textiles. *Industrial Crops and Products* **2006** ; 24 (2) : 113-8.

- [87] **Ramakrishna G., Sundararajan T.**, Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar. *Cement and Concrete Composites* **2005** ; 27 (5) : 575-82.
- [88] **Wambua P., Ivens J., Verpoest I.**, Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology* **2003** ; 63 (9) : 1259-64.
- [89] **Rinaudo M.**, Initiation à la Science des Polymères - Les Polymères Naturels: Structure, Modification, Applications. *Groupe Française d'Etude et d'Application des Polymères gfp* **2006** ; 13 : 484.
- [90] **Goetz L., Mathew A., Oksman K., Gatenholm P., Ragauskas A. J.**, A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. *Carbohydrate Polymers* **2009** ; 75 (1) : 85-9.
- [91] **Junior de Menezes A., Siqueira G., Curvelo A. A. S., Dufresne A.** Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer* **2009** ; 50 (19) : 4552-63.
- [92] **Petersson L., Kvien I., Oksman K.**, Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology* **2007** ; 67 (11-12) : 2535-44.
- [93] **Oksman K., Mathew A. P., Bondeson D., Kvien I.**, Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2006** ; 66 (15) : 2776-84.
- [94] La cellulose. <http://oocities.com/slemeune/cellulose.html>.
- [95] **Ly E. H. B.**, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. *Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble janvier 2008*.
- [96] **Trouy-Triboulot M-C., Triboulot P.**, Matériau bois - Structure et caractéristiques. *Techniques de l'ingénieur* **2001**, C925, 26 p.
- [97] **Gabriellii I., Gatenholm P., Glasser W. G., Jain R. K., Kenne L.** Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydrate Polymers* **2000** ; 43 (4) : 367-74.
- [98] **Pilate G.**, Peupliers à lignines modifiées : du génie génétique à l'industrie papetière. *Médecine Sciences* **2003** ; vol. 19 (no 1) : 18-20.
- [99] **Lorient D.**, Modifications biochimiques des constituants alimentaires. *Techniques de l'ingénieur* **1998**, F3400, 21p.
- [100] **Prat R., Mosiniak M., Roland J-C.**, La paroi primaire de la cellule végétale **2002**. www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/pectines.htm.
- [101] **Heijenrath R., Peijs T.**, Natural fibre mat reinforced thermoplastic composites based on flax fibres and polypropylene. *Advanced Composites Letters* **1996** ; 5 (3) : 81-5.

-
- [102] **Oksman K.** Mechanical properties of natural fibre mat reinforced thermoplastic. *Applied Composite Materials* **2000** ; 7 (5-6) : 403-14.
- [103] **Baley C., bodros E.,** Biocomposites à matrice PLLA renforcés par des mats de lin. *Revue des composites et des matériaux avancés* **2006** ; 16 : 129-39.
- [104] **Fengel D., Wegener G.,** Wood - chemistry, ultrastructure, reactions. *Edition Walter de Gruyter* , Berlin **1984**
- [105] **Netravali A. N., Chabba S.,** Composites get greener. *Materials today* **2003** ; 6 (4) : 22-9.
- [106] **Jana S. C., Prieto A.,** Natural fiber composites of high-temperature thermoplastic polymers: Effects of coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science* **2002** ; 86 (9) : 2168-73.
- [107] **Joffe R., Andersons J., Wallström L.,** Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2003** ; 34 (7) : 603-12.
- [108] **Taj S., Munawar M. A., Khan S.,** Natural fiber-reinforced polymer composites. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences* **2007** ; 44 (2) : 129-44.
- [109] **Dufresne A., Dupeyre D., Paillet M.,** Lignocellulosic Flour-Reinforced Poly(hydroxybutyrate-covalerate) Composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2003** ; Vol. 87, 1302–15.
- [110] **Mathew A. P., Oksman K., Sain M.,** Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science* **2005** ; 97 (5) : 2014-25.
- [111] **Nardin M.,** Interfaces fibre-matrice dans les matériaux composites – Application aux fibres végétales. *Revue des composites et des matériaux avancés, renforcement des polymères par des fibres végétales* **2006** ; vol 16.
- [112] **Kim H-S., Lee B-H., Choi S-W., Kim S., Kim H-J.,** The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007** ; 38 (6) : 1473-82.
- [113] **Sèbe G.,** Fonctionnalisation chimique des fibres pour le contrôle de l'interface fibre/matrice des composites à renforts naturels, Exploration de nouvelles méthodes à base de composés organosiliciés. *Revue des composites et des matériaux avancés* **2006** ; 16 : 89-100.
- [114] **Xie Y., Hill C. A. S., Xiao Z., Militz H., Mai C.,** Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010** ; 41 (7) : 806-19.
-

- [115] **Maldas D., Kokta B. V., Daneault C.**, Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites. *Journal of Applied Polymer Science* **1989** ; 37 (3) : 751-75.
- [116] **Miller J. D., Ishida H., Maurer F. H. J.**, Controlling and monitoring interfacial reactions in composites of azidosilane modified glass filled polyethylene. *Polymer Composites* **1988** ; 9 (1) : 12-9.
- [117] **Salon M-CB., Gerbaud G., Abdelmouleh M., Bruzzese C., Boufi S., Belgacem M. N.**, Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2007** ; 45 (6) : 473-83.
- [118] **Arkles B., Steinmetz J. R., Zazyczny J., Mehta P.**, Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1992** ; 6 : 193-206.
- [119] **Matuana L. M., Balatinecz J. J., Park C. B., Sodhi R. N. S.**, X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers. *Wood Science and Technology* **1999** ; 33 (4) : 259-70.
- [120] **Kang H-J., Meesiri W., Blum F. D.**, Nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and molecular motion of aminopropylsilane. *Materials Science and Engineering: A* **1990** ; 126 (1-2) : 265-70.
- [121] **Pickering K. L., Abdalla A., Ji C., McDonald A. G., Franich R. A.** The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2003** ; 34 (10) : 915-26.
- [122] **Belgacem M. N., Gandini A., Alessandro G.**, Surface Modification of Cellulose Fibres. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* **2008** ; 385-400.
- [123] **Bengtsson M., Oksman K.**, Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties. *Composites Science and Technology* **2006** ; 66 (13) : 2177-86.
- [124] **Nachtigall S. M. B., Cerveira G. S., Rosa S. M. L.**, New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polymer Testing* **2007** ; 26 (5) : 619-28.
- [125] **Donath S., Militz H., Mai C.**, Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung* **2006** ; 60 : 40-6.
- [126] **Hill C. A. S., Farahani M. R. M., Hale M. D. C.**, The use of organo alkoxy silane coupling agents for wood preservation. *Holzforschung* **2004** ; 58 : 316-25.
- [127] **Pan P., Zhu B., Kai W., Serizawa S., Iji M., Inoue Y.**, Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based green composites based on poly(L-lactide) and kenaf fiber. *Journal of Applied Polymer Science* **2007** ; 105 (3) : 1511-20.

- [128] **Huda M. S., Mohanty A. K., Drzal L. T., Schut E., Misra M.** "Green" composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation. *Journal of Materials Science* **2005** ; 40 (16) : 4221-9.
- [129] **Masirek R., Kulinski Z., Chionna D., Piorkowska E., Pracella M.**, Composites of poly(L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2007** ; 105 (1) : 255-68.
- [130] **Qiu W., Zhang F., Endo T., Hirotsu T.**, Preparation and characteristics of composites of high-crystalline cellulose with polypropylene: Effects of maleated polypropylene and cellulose content. *Journal of Applied Polymer Science* **2003** ; 87 (2) : 337-45.
- [131] **Mathew A. P., Oksman K., Sain M.**, The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science* **2006** ; 101 (1) : 300-10.
- [132] **Huda M. S., Drzal L. T., Misra M., Mohanty A. K.**, Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2006** ; 102 (5) : 4856-69.
- [133] **Huda M. S., Drzal L. T., Mohanty A. K., Misra M.**, Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. *Composites Science and Technology* **2006** ; 66 (11-12) : 1813-24.
- [134] **Huda M. S., Drzal L. T., Mohanty A. K., Misra M.**, Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology* **2008** ; 68 (2) : 424-32.
- [135] **Dupraz A. M. P., de Wijn J. R., Meer S. A. T. v. d., de Groot K.**, Characterization of silane-treated hydroxyapatite powders for use as filler in biodegradable composites. *Journal of Biomedical Materials Research* **1996** ; 30 (2) : 231-8.
- [136] **Zhang K., Wang Y., Hillmyer M. A., Francis L. F.**, Processing and properties of porous poly(-lactide)/bioactive glass composites. *Biomaterials* **2004** ; 25 (13) : 2489-500.
- [137] **Shih Y-F., Huang C-C., Chen P-W.** Biodegradable green composites reinforced by the fiber recycling from disposable chopsticks. *Materials Science and Engineering: A* **2010** ; 527 (6) : 1516-21.
- [138] **Botev M., Betchev H., Bikiaris D., Panayiotou C.**, Mechanical properties and viscoelastic behavior of basalt fiber-reinforced polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* **1999** ; 74 (3) : 523-31.

- [139] **Yu T., Ren J., Li S., Yuan H., Li Y.**, Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010** ; 41 (4) : 499-505.
- [140] **Lee S-H., Wang S.**, Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006** ; 37 (1) : 80-91.
- [141] **Iovino R., Zullo R., Rao M. A., Cassar L., Gianfreda L.**, Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2008** ; 93 (1) : 147-57.
- [142] **Avella M., Bogoeva-Gaceva G., Buzarovska A., Enrrico M. E., Gentile G., Grozdanov A.**, Poly(lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers. *Journal of Applied Polymer Science* **2008** ; 108 (6): 3542-51.
- [143] **Plackett D.**, Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment* **2004** ; 12 (3) : 131-8.
- [144] **Mitsuhiro S., Koichi O., Naozumi T., Ryutoku Y., Hiroyuku T.**, Biocomposites Made from Short Abaca Fiber and Biodegradable Polyesters. *Macromolecular Materials and Engineering* **2003** ; 288 (1) : 35-43.
- [145] Les plastiques alvéolaires (mousses plastiques). *Conseil national de recherches canada* **2005**, CBD-166-F. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/idp/irc/dcc/digest-construction-166.html>.
- [146] **Biron M.**, Polymères alvéolaires—présentation et propriétés. *Techniques de l'Ingénieur* **2003**, AM3550, 20 p.
- [147] **Gibson L. J., Ashby M. F.**, Cellular Solids: Structure and Properties. *Cambridge University Press* **1999** ; 2nd Edition Lorna J. Gibson and Michael F. Ashby, 532 p.
- [148] Les matériaux en mousse et leurs applications industrielles. *Editeur : Innovation 128 TechTendances* **1997**, 150 p.
- [149] **Gan Y. X., Chen C., Shen Y. P.**, Three-dimensional modeling of the mechanical property of linearly elastic open cell foams. *International Journal of Solids and Structures* **2005** ; 42 (26) : 6628-42.
- [150] **Warren W. E., Kraynik A. M.**, Foam mechanics: the linear elastic response of two-dimensional spatially periodic cellular materials. *Mechanics of Materials* **1987** ; 6 (1) : 27-37.
- [151] **Warren W. E., Kraynik A. M.**, Linear elastic behavior of a low-density Kelvin foam with open cells. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme* **1997** ; 64 (4) : 787-94.

- [152] **Zhu H.X., Mills N. J., Knott J. F.**, Analysis of the high strain compression of open-cell foams. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **1997** ; 45 (11-12) : 1875-99.
- [153] **Zhu H. X., Hobdell J. R., Windle A. H.**, Effects of cell irregularity on the elastic properties of 2D Voronoi honeycombs. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2001** ; 49 (4) : 857-70.
- [154] **Zhu H. X., Hobdell J. R., Windle A. H.**, Effects of cell irregularity on the elastic properties of open-cell foams. *Acta Materialia* **2000** ; 48 (20) : 4893-900.
- [155] **Zhu H.X., Windle A.H.**, Effects of cell irregularity on the high strain compression of open-cell foams. *Acta Materialia* **2002** ; 50 (5) : 1041-52.
- [156] **Wyart D.**, Polystyrène expansé ou PSE. *Technique de l'ingénieur* **2008**, AM3341, 22p.
- [157] **Ashby M. F., Jones D. R. H.**, Matériaux 2. microstructure et mise en œuvre. *Editeur : Dunod* **1991**, 385 p.
- [158] **Bruchon J.**, Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère. *Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris janvier* **2004**.
- [159] **Lin H-R.**, The structure and property relationships of commercial foamed plastics. *Polymer Testing* **1997** ; 16 (5) : 429-43.
- [160] **Klempner D., Sendjarevic V.**, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. *Hanser Gardner publications, 2nd édition, Munich* **2004**, 584 p.
- [161] **Trater A. M., Alavi S., Rizvi S. S. H.**, Use of non-invasive X-ray microtomography for characterizing microstructure of extruded biopolymer foams. *Food Research International* **2005** ; 38 (6) : 709-19.
- [162] **Lee S. T.**, Thermoplastic Foam Processing Principles and Development. *Edited by Richard Gendron, CRC Press* **2004**, 320 p.
- [163] **Lee S. T.**, Foam Extrusion : Principles and Practice. *Lancaster, PA, USA : Technomic Publishing compagny* **2000**, 368 p.
- [164] **Quinn S.**, Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers. *Plastics, Additives and Compounding* **2001** ; 3 (5) : 16-21.
- [165] **Whelan N., Witte A., Holzberg T.**, HYDROCEROL - The right chemical foaming agents for your application. www.plasticsnews.net.
- [166] **Markarian J.**, Cost saving opportunities push foaming agents forward. *Plastics, Additives and Compounding* **2006** ; 8 (5) : 22-5.
- [167] Semicarbazide, *Les dossier d'actualité en sécurité sanitaire. Direction générale de la santé, rencontre presse* **2003**. www.sante.gouv.fr.

- [168] **Reedy M.**, New chemical foaming agents expand wood/plastic composite market. *Plastics, Additives and Compounding* **2002** ; 4 (5) : 24-6.
- [169] **Job D., Mayeres J-P.**, Ultraflexible polyolefin foam containing CPE. *Patent, WO/2004/074368* **2004**, 25 p.
- [170] **Gosselin R.**, Injection de mousses composites bois/plastiques d'origine post-consommation. *Mémoire, Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, Québec* **2005**, 141 p.
- [171] **Sauceau M., Nikitine C., Puissant S., Richon D., Fages J.**, Fabrication de mousses de polystyrène par couplage extrusion CO₂ supercritique : influence du refroidissement et de la température,. *Récents Progrès en Génie des Procédés, France, Ed. Lavoisier* **2005**; numéro 92 : 8 p.
- [172] **Tsvintzelis I., Angelopoulou A. G., Panayiotou C.**, Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study. *Polymer* **2007** ; 48 (20) : 5928-39.
- [173] Daploy HMS Polypropylene for foam extrusion, **2007**, 20 p. <http://www.transmit-technology.com/sitebuildercontent/sitebuilderfiles/DaployHMSPolypropyleneforFoamExtrusion.pdf>.
- [174] **Tsvintzelis I., Pavlidou E., Panayiotou C.**, Biodegradable polymer foams prepared with supercritical CO₂-ethanol mixtures as blowing agents. *Journal of Supercritical Fluids* **2007** ; 42 (2) : 265-72.
- [175] **Chen G., Ushida T., Tateishi T.**, Preparation of poly(-lactic acid) and poly(-lactic-co-glycolic acid) foams by use of ice microparticulates. *Biomaterials* **2001** ; 22 (18) : 2563-7.
- [176] **Biron M.**, Polymères alvéolaires – Monographie et transformation. *Techniques de l'ingénieur* **2003**, AM3551, 16 p.
- [177] **Puissant S., Bonvin P-Y.**, Ligne d'extrusion en câblerie - Etapes de fabrication. *Techniques de l'ingénieur* **2006**, AM3641, 19 p.
- [178] **Sauceau M., Nikitine C., Rodier E., Fages J.**, Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion. *The Journal of Supercritical Fluids* **2007** ; 43 (2) : 367-73.
- [179] Processing tips - Chemical Foaming Agent Extrusion Guide. <http://bergeninternational.com/html/ExtGuide.htm>.
- [180] **Greco A., Maffezzoli A., Manni O.**, Development of polymeric foams from recycled polyethylene and recycled gypsum. *Polymer Degradation and Stability* **2005** ; 90 (2) : 256-63.
- [181] **Antheunis N.**, Methode for preparing biodegradable polyester foams, polyester foams obtained thereby, and the use thereof. *Patent, WO/2004/108806, France* **2004**

- [182] **Markarian J.**, Foaming agents reduce weight and save energy costs. *Plastics, Additives and Compounding* **2009** ; 11 (1) : 28-30.
- [183] **Darmawan D., Kenji N., Hiroshi M., Fumio Y.**, Improvement of processability of poly(ϵ -caprolactone) by radiation techniques. *Journal of Applied Polymer Science* **1999** ; 74 (7) : 1815-20.
- [184] **Bahari K., Mitomo H., Enjoji T., Yoshii F., Makuuchi K.**, Radiation crosslinked poly(butylene succinate) foam and its biodegradation. *Polymer Degradation and Stability* **1998** ; 62 (3) : 551-7.
- [185] **Matuana L. M., Faruk O., Diaz C. A.**, Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent. *Bioresource Technology* **2009** ; 100 (23) : 5947-54.
- [186] **Lee S. T., Kareko L., Jun J.**, Study of thermoplastic PLA foam extrusion. *Journal of Cellular Plastics* **2008** ; 44 (4) : 293-305.
- [187] **Matuana L. M., Diaz C. A.**, Study of Cell Nucleation in Microcellular Poly(lactic acid) Foamed with Supercritical CO₂ through a Continuous-Extrusion Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010** ; 49 (5) : 2186-93.
- [188] **Wang J., Zhu W. L., Park C. B., Randall J.**, Impact of Molecular Branching on the Microcellular Foaming of Polylactic Acid in Extrusion. *SPE, ANTEC, Technical Papers, Paper #0530, Chicago, IL, June 22-24, 2009*.
- [189] **Liao X., Nawaby A. V., Day M.**, Effect of crystallinity on the foam morphology of poly(L-lactic acid). *Polymeric Materials: science & Engineering* **2006** ; 51 : 613-4.
- [190] **Zhu W. L., Park C. B., Pop-Iliev R., Randall J.**, Relationship of Crystallinity with Cell morphology for Semicrystalline Polylactide Foamed with Supercritical CO₂. *Biofoams, Niagara Falls, Ontario, September 26-28, 2009*.
- [191] **Nadia L., Bengt W.**, The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **2002** ; 86 (5) : 1227-34.
- [192] **Baiardo M., Frisoni G., Scandola M., Rimelen M., Lips D., Ruffieux K., Wintermantel E.**, Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **2003** ; 90 (7) : 1731-8.
- [193] **Petra P., Beate K., Jens S., Helmut M.**, Elongational Viscosity and Foaming Behavior of PP Modified by Electron Irradiation or Nanotube Addition. *Macromolecular Symposia* **2007** ; 254 (1) : 400-8.
- [194] **Li Q., Matuana L. M.**, Foam extrusion of high density polyethylene/wood-flour composites using chemical foaming agents. *Journal of Applied Polymer Science* **2003** ; 88 (14) : 3139-50.

-
- [195] **Bledzki A.K., Faruk O.**, Injection moulded microcellular wood fibre-polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006** ; 37 (9) : 1358-67.
- [196] **Mihaela M., Michel A. H., Basil D. F., Hongbo L.**, Extrusion Foaming of Semi-Crystalline PLA and PLA/Thermoplastic Starch Blends. *Macromolecular Bioscience* **2007** ; 7 (7) : 907-20.
- [197] **Preechawong D., Peesan M., Supaphol P., Rujiravanit R.**, Preparation and characterization of starch/poly(L-lactic acid) hybrid foams. *Carbohydrate Polymers* **2005** ; 59 (3) : 329-37.
- [198] **Willett J. L., Shogren R. L.**, Processing and properties of extruded starch/polymer foams. *Polymer* **2002** ; 43 (22) : 5935-47.
- [199] **Matuana L. M., Faruk O.**, Solid State Microcellular Foamed PLA and PLA/Wood-Flour Composites: Morphology and Property Characterization. *4e Symposium International sur les Composites Bois-Polymeres, Cité Mondiale, Bordeaux – France* **2009**, 12 p.
- [200] **Matuana L. M., Park C. B., Balatinecz J.**, Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polymer Engineering & Science* **1997** ; 37 (7) : 1137-47.
- [201] **Mengelloglu F., Matuana L. M.**, Foaming of rigid PVC/wood-flour composites through a continuous extrusion process. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2001** ; 7 (3) : 142-8.
- [202] **Matuana L. M., Mengelloglu F.**, Manufacture of rigid PVC/wood-flour composite foams using moisture contained in wood as foaming agent. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2002** ; 8 (4) : 264-70.
- [203] **Gosselin R., Rodrigue D.**, Injection molding of postconsumer Wood–Plastic Composites I: Morphology. *Journal of Thermoplastics Composite Materials* **2006** ; 19 : 639-57.
- [204] **Ema Y., Ikeya M., Okamoto M.**, Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites. *Polymer* **2006** ; 47 (15) : 5350-9.
- [205] **Di Y., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L.**, Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005** ; 43 (6) : 689-98.
- [206] **Ray S. S., Okamoto M.**, Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites. *Macromolecular Rapid Communications* **2003** ; 24 (14) : 815-40.

- [207] **Berthé V.**, Développement de mélanges à base de polylactide à durabilité contrôlée - Etude des relations microstructure / propriétés / mise en oeuvre. *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris* **Décembre 2010**, 367 p.
- [208] Détermination de la viscosité des polymères en solution diluée à l'aide de viscosimètres à capillaires. *NF EN ISO 1628-1*, **2009**.
- [209] **Coster M., Chermant J. L.**, Précis d'analyse d'images. *Presses du CNRS* **1989**, 560p.
- [210] **Alavi S. H., Gogoi B. K., Khan M., Bowman B. J., Rizvi S. S. H.**, Structural properties of protein-stabilized starch-based supercritical fluid extrudates. *Food Research International* **1999** ; 32 (2) : 107-18.
- [211] **Gosselin R, Rodrigue D.**, Cell morphology analysis of high density polymer foams. *Polymer Testing* **2005** ; 24 (8) : 1027-35.
- [212] **Sahagun C. Z., Gonzalez-Nunez R.**, Morphology of extruded PP/HDPE foam blends. *Journal Of Cellular Plastics* **2006** ; 42 : 469-85.
- [213] Plastiques renforcé de fibre – Préimprégnés et compositions de moulage : Détermination des taux de résine, fibre de renfort et de charge minérale – Méthode par dissolution. *NF EN ISO 11667*, **1999**.
- [214] **Ashby M.F.**, Materials selection in mechanical design. *Seconde édition, Department of Engineering, Cambridge University, England* **1999**.
- [215] Plastiques - Détermination des propriétés en traction , Partie 2 : Conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion. *NF EN ISO 527-2*, **1996**.
- [216] Plastiques – Détermination des propriétés en flexion. *NF EN ISO 178*, **1997**.
- [217] **Quynh T. M., Mitomo H., Zhao L., Asai S.**, The radiation crosslinked films based on PLLA/PDLA stereocomplex after TAIC absorption in supercritical carbon dioxide. *Carbohydrate Polymers* **2008** ; 72 (4) : 673-81.
- [218] **RATJARISON R. R.**, Compoundage et transformation par injection de PLA renforcé par des fibres de cellulose : Analyse de la cristallisation, formulation et propriétés thermomécaniques induites. *Thèse de Doctorat, Université de Lille 1/Ecole des Mines de Douai*, **Décembre 2010**.
- [219] **Pilla S., Kim S.G., Auer G. K., Gong S., Park C. B.**, Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender. *Polymer Engineering & Science* **2009** ; 49 (8) : 1653-60.
- [220] **Villalobos M., Awojulu A., Greeley T., Turco G., Deeter G.**, Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. *Energy* **2006** ; 31 (15) : 3227-34.

- [221] **Park C. B., Behravesch A. H., Venter R. D.**, Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂. *Polymer Engineering & Science* **1998** ; 38 (11) : 1812-23.
- [222] **Lee C. H., Lee K-J., Jeong H. G., Kim S. W.**, Growth of gas bubbles in the foam extrusion process. *Advances in Polymer Technology* **2000** ; 19 (2) : 97-112.
- [223] **Baldwin D. F., Park C. B., Suh N. P.**, A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part II: Cell growth and process design. *Polymer Engineering & Science* **1996** ; 36 (11) : 1446-53.
- [224] **Xing Z., Wu G., Huang S., Chen S., Zeng H.**, Preparation of microcellular cross-linked polyethylene foams by a radiation and supercritical carbon dioxide approach. *The Journal of Supercritical Fluids* **2008** ; 47 (2) : 281-9.
- [225] **Kabir M. E., Saha M. C., Jeelani S.**, Tensile and fracture behavior of polymer foams. *Materials Science and Engineering: A* **2006** ; 429 (1-2) : 225-35.
- [226] **Trotta F., Zanetti M., Camino G.**, Thermal degradation of cyclodextrins. *Polymer Degradation and Stability* **2000** ; 69 (3) : 373-9.
- [227] **Matuana L. M., Park C. B., Balatinecz J. J.**, Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polymer Engineering & Science* **1997** ; 37 (7) : 1137-47.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 :

Figure 1.1 :	Projection de la capacité mondiale de production des bioplastiques jusqu'en 2020 [10]	14
Figure 1.2 :	Classification des polymères biodégradables [6,11-13].....	15
Figure 1.3 :	Les familles des polyesters biodégradables [15]	16
Figure 1.4 :	Structure des isomères de l'acide lactique [41]	20
Figure 1.5 :	Les trois isomères du lactide [44].....	21
Figure 1.6 :	Synthèse de l'acide polylactique (PLA) – (1: Polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle) [44].....	22
Figure 1.7:	T_g du PLA à différents taux de L-lactide en fonction de la masse molaire [50].....	24
Figure 1.8 :	T_f en fonction du pourcentage de méso-lactide (o : Witzke ; • : Hartmann) cité par Lim [27]	25
Figure 1.9 :	Biodégradation du PLA en compost à 60 °C [53]	26
Figure 1.10 :	Effet de la température sur la viscosité complexe du PLLA ($M_w = 100000$ g/mol) à différentes températures (170, 180, 190, 200, 210 et 220 °C) [57]...	29
Figure 1.11 :	Effet de la masse molaire du PLLA sur la viscosité complexe à 200 °C [57].....	29
Figure 1.12 :	Effet de la température sur la viscosité d'un PLA amorphe et semi-cristallin de même masse molaire [58]	30
Figure 1.13 :	Fraction de gel du P(L-LA) en fonction de la dose d'irradiation par des rayons- γ [61].....	33
Figure 1.14 :	Evolution des courbes contrainte-déformation du PLA pur (a) et du PLA réticulé à 3 % de TAIC à différentes doses d'irradiation (b) 10 kGy, (c) 20kGy, (d) 30 kGy et (e) 50 kGy [65]	34
Figure 1.15 :	Schéma de la structure d'une fibre végétale [74].....	37
Figure 1.16 :	Structure de la cellulose [95].....	39
Figure 1.17 :	Structure d'une hémicellulose présente dans les feuillus	40
Figure 1.18 :	Structure des lignines [6].....	41
Figure 1.19 :	Structure des pectines (acide polygalacturonique).....	42
Figure 1.20 :	Interaction du silane avec les fibres naturelles par le procédé d'hydrolyse [114].....	47

Figure 1.21 : Contrainte en fonction de la déformation pour le PLA, le PLA-PEG et les composites de PLA/chanvre et PLA-PEG/chanvre (a) échantillons amorphes (b) échantillons cristallisés [129].....	51
Figure 1.22 : Résistance à la traction du PLA et des composites avec 25% en masse de farine de bois (WF), de pulpe de bois (WP) et de cellulose microcristalline (MCC) [110].....	52
Figure 1.23 : Réaction hypothétique entre le silanol et la fibre [134]	54
Figure 1.24 : Trois structures alvéolaires différentes a) polyuréthane à alvéoles ouvertes, b) polyéthylène à alvéoles fermées, c) polyéther à alvéoles ouvertes et fermées [147].....	58
Figure 1.25 : Courbes contrainte/déformation des mousses de PVC de différentes densités a) compression b) traction [159]	60
Figure 1.26 : Evolution de la masse volumique d'une mousse de polyéthylène réticulé en fonction de la quantité d'agent d'expansion chimique (azodicarbonamide et 4,4-oxybis (benzènesulfonyle hydrazide) OBSH) [160].....	61
Figure 1.27 : Structure chimique de l'azodicarbonamide.....	64
Figure 1.28 : Réaction de décomposition du mélange de bicarbonate de sodium et d'acide citrique	65
Figure 1.29 : Vue schématique des effets des paramètres les plus influents sur l'expansion d'une cellule dans un polymère fondu [158].....	70
Figure 1.30 : Procédé d'extrusion des mousses physiques [178].....	72
Figure 1.31 : Procédé d'extrusion des mousses chimiques [179].....	74
Figure 1.32 : Effet du degré de cristallinité sur la densité des mousses de PLLA en fonction de la température de moussage avec du CO ₂ supercritique (χ_c : PLLA1= 13%; PLLA2= 14%, PLLA3=15%; PLLA4= 20%) [189].....	77
Figure 1.33 : Taille des cellules des mousses à différentes pressions de saturation de CO ₂ : a) PLA linéaire ; b) PLA branché [190]	78
Figure 1.34 : Rapport de volume d'expansion des mousses à différentes pressions de saturation de CO ₂ : a) PLA linéaire ; b) PLA branché [190].....	78
Figure 1.35 : Effet de la pression de saturation de CO ₂ supercritique sur (a) le diamètre moyen des cellules, (b) la densité de la mousse et de cellules pour le P _{D,L} LA à 35°C [172]	79
Figure 1.36 : Effet de la température de saturation de CO ₂ supercritique sur (a) le diamètre moyen des cellules, (b) la densité de la mousse et de cellules pour le P _{D,L} LA à 150 bars [172]	79
Figure 1.37 : Effet du profil de température du procédé et le grade de PLA sur la morphologie des cellules pour le : PLA amorphe a1) température élevée a2)	

température intermédiaire a3) température faible ; PLA semi-cristallin b1) température élevée b2) température intermédiaire b3) température faible [187].....	81
Figure 1.38 : Masse volumique en fonction du pourcentage d'agent d'expansion chimique (Azodicarbonamide) pour le PLA et le PEBD [186].....	82
Figure 1.39 : Evolution de la masse volumique des mousses de PLA en fonction de la densité de cellule. La température de filière a été fixée à 140 °C, 130 °C, 125 °C, 120 °C et 110 °C, respectivement, pour une augmentation du nombre de cellules [186]	83
Figure 1.40 : Effet de l'indice de fluidité (MFI) sur la fraction de vide et la densité de cellules des mousses de PLA extrudée à 0,5 % en masse de CFA et 40 tr/min [185] 84	84
Figure 1.41 : Effet du taux massique de CFA sur la fraction de vide et la densité de cellules pour le PLA8302D [®] moussé à 40 tr/min [185].....	84
Figure 1.42 : Effet de la vitesse de la vis sur la fraction de vide et la densité de cellules pour le PLA 8302D [®] moussé à 0,5 % en masse de CFA [185]	84
Figure 1.43 : Courbes contrainte/déformation en traction (ASTM D638) du PLA moussé et non moussé à 150 °C pendant 5 secondes [30]	85
Figure 1.44 : G' a) et G'' b) des PLA pur et modifiés par des allongeurs de chaînes de basse masse molaire (M1, M2 et M3) [67].....	87
Figure 1.45 : Viscosité complexe des PLA pur et modifiés par des allongeurs de chaînes de basse masse molaire (M1, M2 et M3) [67].....	88
Figure 1.46 : Taux d'expansion du a) PLA linéaire et du b) PLA branché en fonction de la température de la filière et pour différents taux d'agent d'expansion [188].....	89
Figure 1.47 : Viscosité élongationnelle du : a) PLA linéaire à 140 °C b) PLA branché à 160 °C [188]	89
Figure 1.48 : Effet du taux massique de farine de bois sur la structure cellulaire du PLA : a) 0 %, b) 10 %, c) 20 %, d) 30 %, e) 40 %, pression de saturation 2,76 MPa pendant 4 jours [199].....	91

CHAPITRE 2 :

Figure 2.1 : Structure chimique de l'isocyanurate de triallyle (TAIC).....	97
Figure 2.2 : Structure chimique générale de l'allongeur de chaînes à fonctionnalité époxyde. R1–R5 représentent H, CH ₃ , un groupe alkyle ou une combinaison entre eux, R6 est un groupe alkyle	98
Figure 2.3 : Structure chimique du γ -aminopropyltriéthoxysilane	100
Figure 2.4 : Extrudeuse bi-vis CLEXTRAL BC21	101

Figure 2.5 :	Profil de vis utilisé pour le compoundage	102
Figure 2.6 :	Extrudeuse mono-vis COMPACT.....	103
Figure 2.7 :	Système de refroidissement des bandes extrudées a) tirage par système de rouleau b) calandre composée de trois rouleaux métalliques	104
Figure 2.8 :	Montage de Soxhlet	113
Figure 2.9 :	Traitement d'image pour l'évaluation de la taille des cellules – a) image initiale; b) traçage des cellules; c) génération du tracé des contours sur fond noir d) remplissage et seuillage des cellules.....	116
Figure 2.10 :	Illustration de la méthode corrective de Miles et Lantuejoul [209].....	117
Figure 2.11 :	Illustration du diamètre de Féret.....	123

CHAPITRE 3 :

Figure 3.1 :	Dégradation thermique des deux grades commerciaux de PLA entre 20 °C et 700 °C à 5 °C/min sous air synthétique	129
Figure 3.2 :	Comparaison de l'évolution de la viscosité complexe (η^*) des deux grades de PLA commerciaux à l'état fondu (170 °C, 1 % de déformation)	130
Figure 3.3 :	Comparaison des modules de conservation (G') et de perte (G'') des deux grades de PLA commerciaux à l'état fondu (170 °C, 1 % de déformation)...	130
Figure 3.4 :	Evolution de la masse molaire viscosimétrique (M_v) du PLA 7000D [®] dans le chloroforme en fonction du pourcentage massique de TAIC (0 % et 1 %) et de la dose d'irradiation (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy et 50 kGy)	132
Figure 3.5 :	Evolution de la fraction de gel des échantillons de PLA 7000D [®] mélangés à 1 % et 3 % de TAIC en fonction de la dose de rayons- γ (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy)	133
Figure 3.6 :	Effet de l'irradiation sur le module de conservation du PLA 7000D [®] non extrudé (170 °C, 10 % de déformation)	134
Figure 3.7 :	Effet de l'irradiation sur la viscosité complexe du PLA7000D [®] non extrudé (170 °C, 10 % de déformation).....	134
Figure 3.8 :	Effet de l'irradiation sur le module de conservation (G') des compounds PLA/TAIC (195 °C et 10 % de déformation).....	135
Figure 3.9 :	Effet de l'irradiation sur la viscosité complexe (η^*) des compounds PLA/TAIC (195 °C et 10 %)......	136
Figure 3.10 :	Effet de l'allongeur de chaînes sur la masse molaire viscosimétrique (M_v) du PLA 7000D [®]	136
Figure 3.11 :	Effet de l'allongeur de chaînes sur le module de conservation (G') du PLA 7000D [®] (180 °C, 1 % de déformation)	138

Figure 3.12 : Effet de l'allongeur de chaînes sur la viscosité complexe (η^*) du PLA 7000D [®] (180 °C, 1 % de déformation).....	138
Figure 3.13 : Dégradation thermique de l'agent d'expansion CFA1 et des deux grades de PLA entre 20 °C et 700 °C à 5 °C/min sous air synthétique.....	139
Figure 3.14 : Comparaison de la dégradation thermique des deux CFAs entre 20 °C et 700 °C à 5 °C/min sous air synthétique	140
Figure 3.15 : Evolution de la fraction de vide des matériaux alvéolaires du PLA 7000D [®] en fonction de la température de la filière (180 °C ; 195 °C et 210 °C) et de la vitesse de rotation vis (10 tr/min, 20 tr/min et 30 tr/min) – 2 % en masse de CFA1 – profil de température A – refroidissement lent à l'air à température ambiante	142
Figure 3.16 : Evolution de la masse volumique apparente et de la fraction de vide du PLA 7000D [®] en fonction du profil de température (profil A et profil B) – 2 % de CFA1 – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante	143
Figure 3.17 : Structure cellulaire du PLA 7000D [®] à 4 % en masse de CFA1 – profil de température A – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – a) matériau réalisé avec le banc d'étirage à l'air libre (refroidissement lent) ; b) matériau réalisé avec le banc de calandrage à 10 °C (refroidissement rapide).....	145
Figure 3.18 : Comparaison de l'effet de la vitesse de refroidissement sur la distribution du diamètre des cellules pour le PLA 7000D [®] par un ajustement d'une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ – (4 % de CFA1 ; profil de température A ; température filière 195 °C et rotation vis 30 tr/min) – refroidissement lent à l'air libre avec le banc de tirage et rapide confiné à 10 °C dans une calandre métallique..	146
Figure 3.19 : Influence de la température du banc de calandrage sur la masse volumique et la fraction de vide des matériaux alvéolaires de PLA 7000D [®] - 4 % en masse de CFA2 ; profil de température A ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement rapide confiné à -15 °C, -10 °C, 0 °C et 10 °C.....	147
Figure 3.20 : Influence du type de CFA sur la masse volumique et la fraction de vide des matériaux alvéolaires de PLA 7000D [®] – 4 % en masse de CFA ; profil de température A ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement rapide confiné à 10 °C avec le banc de calandrage.....	149
Figure 3.21 : Evolution de la fraction de vide en fonction du taux massique de CFA1 pour les deux grades de PLA extrudés avec les paramètres de transformation optimaux et un refroidissement lent.....	150

- Figure 3.22** : Structure morphologique du PLA 7000D[®] (profil A) et du PLA 4032D[®] (profil B) en fonction du pourcentage massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l’air à température ambiante 152
- Figure 3.23** : Comparaison de la distribution du diamètre des cellules en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D[®] par un ajustement d’une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ – profil A ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l’air à température ambiante 153
- Figure 3.24** : Comparaison de la distribution du diamètre des cellules en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 4032D[®] par un ajustement d’une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ – profil B ; température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l’air à température ambiante 154
- Figure 3.25** : Masse volumique et fraction de vide des matériaux alvéolaires réalisés avec le PLA 7000D[®] non irradié et les échantillons mélangés avec le TAIC (1 % et 3 %) et irradiés (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) à différentes doses de rayons- γ (5 kGy et 10 kGy) 155
- Figure 3.26** : Comparaison de la distribution du diamètre des cellules par un ajustement d’une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$ des différents matériaux de PLA 7000D[®] avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3 %) et doses d’irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ 156
- Figure 3.27** : Structure morphologique des différents matériaux de PLA 7000D[®] (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3%) et doses d’irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ 157
- Figure 3.28** : Pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) des différents matériaux de PLA 7000D[®] (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d’irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ 158
- Figure 3.29** : Effet de l’additif d’allongeur de chaînes sur la masse volumique et la fraction de vide des matériaux alvéolaires à base de PLA7000D[®] 159
- Figure 3.30** : Structure morphologique du PLA 7000D[®] en fonction du pourcentage massique de CESA (0 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) 159
- Figure 3.31** : Comparaison de l’effet du taux massique de l’allongeur de chaînes CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) dans le PLA 7000D[®] sur la largeur de la

	distribution du diamètre des cellules par un ajustement d'une loi log-normale $\log N(\mu, \sigma^2)$	161
Figure 3.32 :	Evolution du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) en fonction du taux massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) des différents matériaux de PLA 7000D®	161
Figure 3.33 :	Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique à plusieurs taux massiques de CFA1 en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut).....	165
Figure 3.34 :	Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux à plusieurs taux massiques de CFA1 en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)	166
Figure 3.35 :	Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux irradiés à différents doses de rayons- γ et taux de TAIC en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut).....	168
Figure 3.36 :	Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux irradiés à différents doses de rayons- γ et taux de TAIC en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut).....	169
Figure 3.37 :	Evolution de la contrainte spécifique au seuil en traction en fonction de la fraction de vide des matériaux alvéolaires de PLA modifié avec différents taux massiques de CESA	172
Figure 3.38 :	Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux de PLA modifié avec l'allongeur de chaînes en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)	172
Figure 3.39 :	Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux de PLA modifié avec l'allongeur de chaînes en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut)	173

CHAPITRE 4 :

- Figure 4.1 :** Images des quatre fibres de cellulose pures obtenues par microscopie optique 177
- Figure 4.2 :** Comparaison de la distribution de la longueur en nombre des fibres de cellulose avant compoundage 178
- Figure 4.3 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) des fibres de cellulose 180
- Figure 4.4 :** Taux de dégradation relative en fonction du taux massique théorique de fibres incorporées 182
- Figure 4.5 :** Analyse thermogravimétrique des compounds PLA/fibres de cellulose à différents taux massiques et type de fibres a) PLA/B800 b) PLA/B600 c) PLA/30PU d) PLA/10TG 185
- Figure 4.6 :** Effet du taux (10 %, 20 % et 30 %) de fibres sur la masse viscosimétrique des compounds PLA/fibres 186
- Figure 4.7 :** Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 20 % en masse de fibres 187
- Figure 4.8 :** Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 20 % en masse de fibres 187
- Figure 4.9 :** Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 30 % en masse de fibres 188
- Figure 4.10 :** Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/fibres de cellulose à 30 % en masse de fibres 188
- Figure 4.11 :** Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/B800 à 20 et 30% en masse de fibres 190
- Figure 4.12 :** Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/B800 à 20 et 30 % en masse de fibres 190
- Figure 4.13 :** Evolution de la viscosité complexe (η^*) à 170 °C des compounds PLA/B600 à 20 et 30% en masse de fibres 191
- Figure 4.14 :** Evolution du module de conservation (G') à 170 °C des compounds PLA/B600 à 20 et 30 % en masse de fibres 191
- Figure 4.15 :** Masse volumique et fraction de vide des composites alvéolaires en fonction du type de fibres réalisés à 20 % en masse et 3 % en masse de CFA2 par rapport au poids du composite – PLA 7000D ext avec 4 % de CFA2 193
- Figure 4.16 :** Masse volumique et fraction de vide des composites alvéolaires en fonction du type de fibres réalisés à 30 % en masse et 3 % en masse de CFA2 par rapport au poids du composite – PLA 7000D ext avec 4 % de CFA2 – fraction de vide pour les matériaux PLA/B800 et PLA/B600 insignifiante 193

- Figure 4.17** : Structure morphologique des composites alvéolaires de PLA (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) en fonction du type de fibres à 30 % en masse et 3 % de CFA2 par rapport au poids du composite – Le PLA 7000D[®] alvéolaire extrudé sans fibre et 4 % de CFA2 est donné à titre comparatif .. 196
- Figure 4.18** : Structure morphologique des différents matériaux composites de PLA (PLAB800, et PLA/B600) en fonction du type et du taux massique de fibres (20 % et 30 %)... 197
- Figure 4.19** : Evolution du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) en fonction du type de fibres incorporées dans les composites alvéolaires de PLA (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) à 30 % en masse de fibres 198
- Figure 4.20** : Evolution du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) des composites alvéolaires (PLA/B800, PLA/B600) en fonction du type et du pourcentage massique de fibres incorporées dans le PLA..... 199
- Figure 4.21** : Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux composites réalisés avec les fibres de cellulose en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut) 202
- Figure 4.22** : Evolution du module d'Young en flexion trois points en fonction de la masse volumique des matériaux composites réalisés avec les fibres de cellulose en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut) 204
- Figure 4.23** : Evolution de la masse volumique et de la fraction de vide en fonction des composites alvéolaires réalisés avec 30 % en masse de fibres BE600-30PU modifiées et non modifiées..... 207
- Figure 4.24** : Evolution de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse volumique des matériaux composites réalisés avec les fibres traitées et non traitées avec le silane en représentation log-log (---- : droite directrice de constante C ; - - - - droite directrice qui tangente les points par le haut) ... 210

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1 :

Tableau 1.1 : Quelques matériaux biodégradables déjà commercialisés [6,7]	13
Tableau 1.2 : Propriétés des polymères biodégradables [6]	18
Tableau 1.3 : Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec plusieurs plastiques traditionnels [55].....	27
Tableau 1.4 : Propriétés mécaniques de quelques grades de PLA de NatureWorks® [41]..	28
Tableau 1.5 : Paramètres de Mark-Houwink pour le PLA [36].....	31
Tableau 1.6 : Propriétés thermiques et mécaniques en traction du PLA pur et du PLA plastifié [6,24]	32
Tableau 1.7 : Propriétés thermiques et cristallinité du P(L-LA) pur et du P(L-LA) irradié par des rayons- γ [61]	33
Tableau 1.8 : Composition de différentes fibres végétales en pourcentage massique [74,75,86,87]	37
Tableau 1.9 : Comparaison des propriétés entre les fibres végétales et les fibres de verre E [88].....	38
Tableau 1.10 : Les silanes utilisés pour les composites polymère/fibres végétales : structures chimiques, organo-fonctionnalité et matrices polymères ciblées [114]	46
Tableau 1.11 : Analyse thermique en DSC du PLLA et des composites PLLA/kénaf [127]	50
Tableau 1.12 : Principaux agents gonflants chimiques exothermiques [165]	64
Tableau 1.13 : Effet de la température du procédé sur la pression développée dans le système PLA/CO ₂ (en MPa) et sur le taux de chute de pression (en GPa/s) pour deux grades de PLA de NatureWorks® – débit d'écoulement en cm ³ et temps de séjour moyen en seconde [187].....	81
Tableau 1.14 : Influence de la fraction de vide sur la résistance aux chocs des matériaux de PLA moussés [30].....	85
Tableau 1.15 : Propriétés mécaniques en traction (ASTM D638) du PLA moussé et non moussé : a) valeurs absolues des propriétés ; b) valeurs spécifiques des propriétés – la densité du PLA moussé et non moussé est de 0,74 et 1,21 respectivement [30]	86

Tableau 1.16 : Evolution de la masse molaire des échantillons de PLA pur et PLA modifié par des allongeurs de chaînes de bas poids moléculaires (M1, M2 et M3) [67]	87
Tableau 1.17 : Propriétés des mousses de PLA pur et modifié par des allongeurs de chaînes de basse masse molaire (M1, M2 et M3) [67]	88
Tableau 1.18 : Effet du taux massique de farine de bois sur la fraction de vide des composites [199].....	91

CHAPITRE 2 :

Tableau 2.1 : Formulations effectuées par extrusion bi-vis du PLA 7000D [®] avec différents pourcentages en masse de TAIC et de dose d'irradiation par des rayons- γ (ex : la notation PLA5/0 correspond à 5 kGy et 0 % de TAIC)	97
Tableau 2.2 : Formulations des matériaux PLA 7000D/allongeur de chaînes (CESA [®] -extend BLA0050109-ZN) réalisés en extrusion bi-vis	98
Tableau 2.3 : Propriétés des deux CFA utilisés – T_{in} et T_{fin} : températures initiale et finale de décomposition respectivement (données fournisseur)	99
Tableau 2.4 : Propriétés des fibres de cellulose utilisées comme renfort dans la matrice de PLA (données fournisseur).....	99
Tableau 2.5 : Formulation des compounds PLA 7000D/fibres	100
Tableau 2.6 : Profil de température utilisé pour le compoundage	101
Tableau 2.7 : Profil de vis utilisé pour le compoundage [207]	102
Tableau 2.8 : Profils de température utilisés pour la mise en forme des PLA vierges et mélanges PLA/CFA.....	105
Tableau 2.9 : Plan d'expériences correspondant à l'optimisation de la température de filière et de la vitesse de rotation de la vis – PLA 7000D [®] contenant 2 % en masse de CFA1 extrudé avec le profil de température A et un refroidissement lent	105
Tableau 2.10 : Plan d'expériences correspondant à l'optimisation du taux d'incorporation de CFA1 – température de filière et vitesse de rotation optimisées – refroidissement lent	106
Tableau 2.11 : Plan d'expérience correspondant à l'analyse de l'Influence de la vitesse de refroidissement	106
Tableau 2.12 : Plan d'expérience correspondant à l'analyse de la substitution du CFA1 par le CFA2.....	107
Tableau 2.13 : Incertitude relative de mesure sur les paramètres morphologiques des matériaux alvéolaires	119

CHAPITRE 3 :

Tableau 3.1 : Paramètres moléculaires des deux grades commerciaux de PLA (M_n : masse molaire en nombre, M_w : masse molaire en poids, I_p indice de polydispersité, M_v masse molaire viscosimétrique) 128

Tableau 3.2 : Propriétés thermiques et physiques des deux grades commerciaux de PLA 129

Tableau 3.3 : Propriétés thermiques des compounds à base de PLA 7000D[®] irradiés avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3%) et doses d'irradiation (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy et 50 kGy) par des rayons- γ 131

Tableau 3.4 : Propriétés thermiques en ATG des différents matériaux de PLA 7000D[®] irradiés avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d'irradiation (0 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 25 kGy et 50 kGy) par des rayons- γ – T_{in} et T_{fin} : températures initiale et finale de dégradation..... 133

Tableau 3.5 : Effet de l'allongeur de chaînes sur les propriétés thermiques du PLA 7000D[®] 137

Tableau 3.6 : Effet de l'allongeur de chaînes sur la stabilité thermique du PLA 7000D[®] ... 137

Tableau 3.7 : Comparaison des températures de début et de fin de décomposition des deux CFA..... 141

Tableau 3.8 : Effet de la vitesse de refroidissement (lent et rapide) sur la structure cellulaire du PLA 7000D[®] contenant 4 % en masse de CFA1, extrudé suivant le profil de température A avec une température de filière de 195 °C et une vitesse de rotation de la vis de 30 tr/min..... 145

Tableau 3.9 : Evolution des tailles (\bar{d}_n et \bar{d}_w) et de la densité de cellules (N_c), de l'indice de polydispersité de la taille des cellules (PDI), de l'épaisseur des parois cellulaires (δ) ainsi que du pourcentage volumique de cellules ouvertes (C_o) en fonction du pourcentage massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) – PLA 7000D[®] profil A et PLA 4032D[®] profil B; vitesse de rotation vis 30 tr/min; température filière 195 °C – refroidissement lent à l'air à température ambiante 151

Tableau 3.10 : Structure morphologique des différents matériaux de PLA 7000D[®] irradiés avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3 %) et doses d'irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ 155

Tableau 3.11 : Tailles (\bar{d}_n et \bar{d}_w) et densité de cellules (N_c), indice de polydispersité de la distribution de taille des cellules (PDI), épaisseur des parois cellulaires (δ) en fonction du pourcentage massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) 160

Tableau 3.12 : Propriétés en traction en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D® (profil A) et le PLA 4032D® (profil B) – température de filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante (σ_y et ϵ_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ϵ_r : contrainte et allongement à la rupture) 163

Tableau 3.13 : Résistance en flexion trois points en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D® (profil A) et le PLA 4032D® (profil B) – température filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante – (E_f : Module d'Young ; E_f/ρ : module d'Young spécifique en flexion)..... 164

Tableau 3.14 : Propriétés spécifiques en traction en fonction du taux massique de CFA1 (2 %, 3 % et 4 %) pour le PLA 7000D® (profil A) et le PLA 4032D® (profil B) – température de filière 195 °C et vitesse de rotation vis 30 tr/min – refroidissement lent à l'air à température ambiante (σ_y/ρ : contrainte au seuil spécifique, σ_r/ρ : contrainte à la rupture spécifique)..... 165

Tableau 3.15 : Propriétés en traction des différents matériaux de PLA 7000D® (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d'irradiation (5 kGy et 10 kGy) par des rayons- γ – (σ_y et ϵ_{max} : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ϵ_r : contrainte et allongement à la rupture)..... 167

Tableau 3.16 : Propriétés en flexion trois points des différents matériaux de PLA 7000D® (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0, 1 et 3%) et doses d'irradiation (5 et 10 kGy) par des rayons- γ – (E_f : module d'Young, E_f/ρ : module d'Young spécifique)..... 167

Tableau 3.17 : Propriétés spécifiques en traction des différents matériaux de PLA 7000D® (PLA5/1, PLA10/1 et PLA5/3) avec différents taux massiques de TAIC (0 %, 1 % et 3 %) et doses d'irradiation (5 kGy et 10 kGy) par des rayons- γ – (σ_y/ρ : contrainte spécifique au seuil, σ_r/ρ : contrainte spécifique à la rupture)..... 168

Tableau 3.18 : Propriétés en traction en fonction du taux massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) des différents matériaux de PLA 7000D® – (σ_y et ϵ_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ϵ_r : contrainte et allongement à la rupture)..... 170

Tableau 3.19 : Module en flexion trois points des différents matériaux de PLA 7000D® avec différents taux massiques de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) – (E_f : module d'Young en flexion)..... 170

Tableau 3.20 : Propriétés spécifiques en traction des matériaux alvéolaires et massifs de PLA 7000D® en fonction du taux massique de CESA (0 %, 0,5 %, 1,5 %, 2 % et 3 %) – (σ_y/ρ : contrainte spécifique au seuil ; σ_r/ρ : contrainte spécifique à la rupture)	171
Tableau 3.21 : Module spécifique en flexion trois points des matériaux alvéolaires et massifs de PLA 7000D® avec différents taux massiques de CESA (0, 0,5, 1,5, 2 et 3%) – (E_f/ρ : module d'Young spécifique).....	171
 CHAPITRE 4 :	
Tableau 4.1 : Taille des fibres de cellulose avant compoundage	177
Tableau 4.2 : Masse volumique et surface spécifique des fibres de cellulose.....	179
Tableau 4.3 : Taux massique réel de fibres dans les composites de PLA/fibres de cellulose	181
Tableau 4.4 : Taille des fibres de cellulose dans les compounds – la valeur à 100 % correspond aux fibres avant compoundage ; les valeurs à 10 %, 20 % et 30 % correspondent aux taux massiques théorique de fibres incorporés	182
Tableau 4.5 : Propriétés thermiques déterminées par DSC des compounds PLA/ fibres de cellulose	184
Tableau 4.6 : Stabilité thermique des compounds PLA/ fibres de cellulose à différents taux massiques de fibres	185
Tableau 4.7 : Tailles moyennes en nombre (\bar{d}_n) et en taille (\bar{d}_w) des cellules, densité de cellules (N_c), indice de polydispersité de la distribution de taille des cellules (PDI) et épaisseur des parois cellulaires (δ) des composites alvéolaires de PLA/fibres de cellulose en fonction du type et du pourcentage massique de fibres à 3 % de CFA2 par rapport au poids du composite.....	195
Tableau 4.8 : Propriétés en traction en fonction du type et du taux massique de fibres incorporé dans les composites alvéolaires (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) – (σ_y et ϵ_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ϵ_r : contrainte et allongement à la rupture, S_{BET} : surface spécifique, V_f : fraction de vide, L_w : longueur moyenne en taille des fibres)	200
Tableau 4.9 : Contrainte spécifique au seuil (σ_y) et à la rupture (σ_r) des composites alvéolaires et massifs (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) en fonction du type et du pourcentage massique de fibres incorporées.....	201
Tableau 4.10 : Module d'Young E_f en flexion trois points en fonction du type et du taux massique de fibres incorporées dans les composites alvéolaires (PLA/B800,	

PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) – (S_{BET} : surface spécifique, V_f : fraction de vide, L_w : longueur en taille des fibres)203

Tableau 4.11 : Module d'Young spécifique E_f/ρ en flexion trois points des composites alvéolaires et massifs (PLA/B800, PLA/B600, PLA/30PU et PLA/10TG) en fonction du type de fibres et du pourcentage massique incorporées204

Tableau 4.12 : Propriétés en traction des matériaux composites alvéolaires réalisés avec 30 % en masse de fibres de cellulose BE600-30PU modifiées avec du silane (PLA/30PU modifié) et non modifiées (PLA/30PU) – (σ_y et ε_y : contrainte et allongement au seuil ; σ_r et ε_r : contrainte et allongement à la rupture)208

Tableau 4.13 : Propriétés spécifiques en traction des composites alvéolaires réalisés avec 30 % en masse de fibres de cellulose BE600-30PU modifiées avec du silane (PLA/30PU modifié) et non modifiées (PLA/30PU) – (σ_y/ρ : contrainte spécifique au seuil ; σ_r/ρ : contrainte spécifique à la rupture)209

DEVELOPPEMENT DE POLYMERES ET COMPOSITES ALVEOLAIRES BIO-SOURCES A BASE DE POLY(ACIDE LACTIQUE)

L'utilisation de polymères issus de ressources renouvelables et la substitution de pièces massives par des produits alvéolaires constituent des approches intéressantes dans le contexte actuel de développement durable. Cette thèse porte donc sur le développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base d'acide polylactique (PLA) et de fibres de cellulose obtenus par extrusion moussage en présence d'un agent d'expansion chimique endothermique (CFA).

Les conditions d'extrusion moussage du PLA ont été optimisées selon des critères de réduction de densité. Un jeu optimal de paramètres en extrusion mono-vis (profil de température, vitesse de vis, conditions de refroidissement) a permis d'atteindre une fraction de vide de 47 % avec un taux de cellules ouvertes entre 10 et 26 %. Les paramètres matériaux (grade de PLA, nature et taux de CFA) montrent un effet notable sur la fraction de vide, la taille et la densité de cellules ainsi que sur les propriétés mécaniques. Une modification du PLA par irradiation γ (à différentes doses et taux d'agent de réticulation TAIC) ou par incorporation d'un allongeur de chaîne époxydé à des taux variables n'a pas permis d'augmenter la fraction de vide (44 % maximum) mais présente un effet significatif sur la taille des cellules (-39 %), la densité cellulaire (+60 %) et les propriétés mécaniques. L'incorporation de fibres de cellulose à différents taux et facteurs de forme (fibres courtes et microfibrilles) n'a pas amélioré la fraction de vide (10-25 %) mais a un effet sur la taille des cellules (-48 %) et le taux de cellules ouvertes (26-38 %). Le traitement des fibres par un aminosilane n'a pas induit de modification de propriétés.

Mots clés : matériau alvéolaire, poly(acide lactique), agent d'expansion chimique, extrusion moussage, fibres de cellulose, irradiation gamma, allongeur de chaînes, biodégradable

DEVELOPMENT OF BIO-SOURCED CELLULAR POLYMERS AND COMPOSITES BASED ON POLY(LACTIC ACID)

The use of polymers derived from renewable resources and the replacement of massive parts by cellular products constitute interesting approaches in the current context of sustainable development. This study therefore focuses on the development of bio-sourced cellular polymers and composites based on polylactic acid (PLA) and cellulose fibers obtained by extrusion foaming in presence of an endothermic chemical foaming agent (CFA). Single-screw extrusion foaming conditions have been optimized according to density reduction. An optimal processing parameters set (temperature profile, screw rotation speed, cooling conditions) led to a void fraction of 47 % with an open-cells ratio in the 10-26 % range. The type of PLA as well as the type and weight fraction of CFA have significant influence on the cells size and density and on the final mechanical properties. Moreover PLA have been modified through γ -ray irradiation (with different irradiation doses and various contents of crosslinking agent TAIC) and through the incorporation of different contents of an epoxy based chain-extender. No increase in the void fraction was obtained (maximum of 44 %) but a significant effect on the cell size (-39 %), the cell density (+60 %) and the mechanical properties were observed. The incorporation of different contents of cellulose fibers with various shape factors (short fibers and microfibrilles) did not improve the void fraction (10-25 %) but had an influence on the cells size (-48 %) and the open-cells ratio (26-38 %). The surface treatment of cellulose fibers by an aminosilane did not modify any properties.

Key words: cellular material, poly(lactic acid), chemical foaming agent, extrusion foaming, cellulose fibers, gamma irradiation, chain-extender, biodegradable