



**HAL**  
open science

# Elaboration de mélanges à base de Bio-polymères : Etude des corrélations entre structure, propriétés et transformation

Fatma Walha

► **To cite this version:**

Fatma Walha. Elaboration de mélanges à base de Bio-polymères : Etude des corrélations entre structure, propriétés et transformation. Matériaux. Université de Lyon; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2017. Français. NNT : 2017LYSEI075 . tel-03178826

**HAL Id: tel-03178826**

**<https://theses.hal.science/tel-03178826>**

Submitted on 24 Mar 2021

**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.



# INSA



N°d'ordre NNT : 2017LYSEI075

## THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

**l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

et délivré en partenariat international avec

**L'école Nationale d'Ingénieurs de Sfax**

**Ecole Doctorale 34**

**Ecole doctorale matériaux de Lyon**

**Spécialité / discipline de doctorat** : Matériaux Polymères

Soutenue publiquement le 11/09/2017, par :

**Fatma WALHA**

---

# Elaboration de mélanges à base de Biopolymères : Etude des corrélations entre Structure, Propriétés et Transformation

---

Devant le jury composé de :

BOUAZIZ, Jamel

GROHENS, Yves

BEN ROMDHANE, Hatem

HOPPE, Sandrine

MAAZOUZ, Abderrahim

JAZIRI, Mohamed

Professeur à l'ENI de Sfax

Professeur à l'Université de Bretagne Sud

Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis

Maître de conférence à l'Université de Lorraine

Professeur à l'INSA de Lyon

Professeur à l'ENI de Sfax

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Directeur de thèse

Directeur de thèse

## Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le laboratoire Electrochimie et Environnement (LEE) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax et le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs les professeurs **Ridha ABDELHEDI**, directeur du LEE et **Philippe CASSAGNAU**, directeur de l'IMP, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires successifs.

Je réserve une attention toute particulière à Monsieur le **Professeur Abderrahim MAAZOUZ**, mon directeur de thèse du côté Français. Qu'il trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour toutes les discussions constructives qu'on a eues, ses conseils et son aide à des moments clés de mon travail.

Je remercie, également, Monsieur le Professeur **Mohamed JAZIRI**, mon directeur de thèse Tunisien. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance pour son soutien sur tous les niveaux ; aussi bien scientifique que moral, sa disponibilité et son encouragement qui m'ont aidé à avancer dans ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **Khalid LAMNAWAR**, mon co-encadrant Français qui m'a fait bénéficier de ses conseils et de ses suggestions pertinentes. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, son aide et son encouragement qui m'ont aidé à avancer dans ce travail.

Je souhaite remercier tous les membres du jury, en particulier Messieurs, **Hatem BEN ROMDHANE**, Professeur à la faculté des Sciences de Tunis et **Yves GROHENS**, Professeur à l'Université de Bretagne, qui ont bien voulu évaluer mes travaux ; Mr. **Jamel BOUAZIZ**, Professeur à l'ENI de Sfax et Mme **Sandrine HOPPE**, Maître de conférences à l'Université de Lorraine pour avoir accepté d'examiner mon travail.

# Dédicaces

Du plus profond de mon cœur avec le plus grand plaisir de ce monde  
Je dédie ce travail

## **A mon père Abdelfatteh, A ma mère Faten**

Pour leurs sacrifices, leurs grands amours qu'ils m'ont porté.  
Qu'ils y trouvent le fruit des énormes sacrifices consentis pour mon éducation et l'expression  
de mon amour filiale et de mes reconnaissances infinies  
Que cette récolte soit le témoin de ce qu'ils espéraient de ma personne  
Pour tout ce qu'ils ont enduré pour satisfaire toutes mes sollicitudes en espérant assister à ce  
jour bien distingué.  
Qu'ils trouvent ici toute l'estime que j'éprouve pour eux.

## **A mon mari Hamadi**

Pour son affection, son dévouement et son encouragement  
Que ce travail soit le témoin de mon profond amour et admiration

## **A mes frères Firas et Fedi A ma sœur Ronia**

Que cette récolte soit le témoin de ce qu'ils espéraient de ma personne  
Pour tout ce qu'ils ont enduré pour satisfaire toutes mes sollicitudes en espérant assister à ce  
jour bien distingué.  
Qu'ils trouvent ici toute l'estime que j'éprouve pour eux.

## **A ma belle mère Houriya et mon beau père Faiez**

Pour leurs aides précieuses, leurs soutiens moral et leurs amours.

## **A mes chères copines Marwa et Amira**

Pour les plus beaux moments qu'on a partagés ensemble, pour les souvenirs et la joie de la vie  
durant toutes ces années.

## **A tous mes amis**

A tous ceux qui me sont chers et qui m'ont aimé.

# Sommaire

## THESE EN COTUTELLE

Introduction générale.....	1
Chapitre 1Bibliographie .....	5
Introduction .....	6
I. Les mélanges de polymères .....	6
I.1. Généralités .....	6
I.2. Notion de miscibilité.....	7
I.3. Développement de la morphologie dans les mélanges de polymères immiscibles.....	8
I.3.1. Déformation et rupture d'une particule visqueuse .....	12
I.3.2. Théorie de coalescence .....	14
I.4. Compatibilisation.....	17
I.5. Rhéologie des mélanges de polymères .....	20
II. Les Mélanges de Bio-polymères et leurs Propriétés.....	23
II.1. Classification des bio-polymères .....	23
II.1.1. Les polymères biodégradable .....	24
II.1.2. Les polymères durables issus de ressources renouvelables .....	25
II.2. Les applications .....	26
II.3. Les Mélanges PLA/PA11 .....	27
II.3.1. L'acide polylactique PLA.....	27
II.3.2. Le polyamide 11 .....	30
II.3.3. Etude des propriétés des mélanges binaires PLA/PA11 .....	32
III. Procédé extrusion gonflage .....	34
Conclusion.....	37
Chapitre 2Matériaux et techniques expérimentales.....	39
Introduction .....	40
I. Matériaux .....	40
I.1. Polymères.....	40
I.2. Compatibilisants.....	41
I.2.1. L'allongeur de chaîne Joncryl ADR®-4368 .....	41
I.2.2. BPMS-260.....	42
II. Elaboration des mélanges .....	42
II.1. Extrusion bivis .....	42

II.2. Les conditions d'extrusion des mélanges .....	44
II.3. Extrusion gonflage de gaine .....	45
II.4. Composition et nomenclature des formulations préparées .....	46
II.5. Préparation des éprouvettes injectées .....	47
III. Techniques de caractérisation.....	48
III.1. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	48
III.2. Caractérisation morphologique .....	49
III.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	49
III.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET) .....	49
III.3. Caractérisation Rhéologique .....	49
III.3.1. Rhéologie linéaire.....	49
III.3.2. Rhéologie élongationnelle .....	50
III.4. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA) .....	51
III.5. Caractérisation mécanique (Essai de Traction) .....	51
Chapitre 3Elaboration et caractérisation des mélanges PLA/PA11 .....	53
Introduction .....	54
I. Etude des propriétés morphologiques .....	54
II. Etude des propriétés thermiques .....	56
III. Etude des propriétés viscoélastiques à l'état fondu .....	60
III.1. Balayage en fréquence.....	60
III.2. Représentation de Cole-Cole.....	65
III.3. Spectre de relaxation .....	65
III.4. Diagramme de Han.....	67
IV. Comportement viscoélastique à l'état solide des mélanges PLA/PA11 .....	68
V. Etude des propriétés mécaniques.....	71
Conclusion.....	75
Chapitre 4Etude des propriétés de mélanges PLA/PA11 compatibilisés .....	77
Introduction .....	78
I. Première approche : Compatibilisation réactive en présence d'un copolymère multifonctionnel préformé (Joncryl ADR®).....	79
I.1. Etude de la morphologie .....	81
I.1.1. Mélanges PLA/PA11/Jonc (1 <sup>ère</sup> procédure) .....	81
I.1.2. Mélanges PLA_Joncryl/PA11 (2 <sup>ème</sup> procédure).....	83
I.1.3. Effet du Joncryl sur la tension interfaciale des mélanges PLA/PA11 .....	84
I.2. Comportement rhéologique à l'état fondu .....	87
I.2.1. Mélanges PLA/PA11/Joncryl (1 <sup>ère</sup> procédure).....	87

I.2.2. Mélanges PLA_modifié/PA11 (2 <sup>ème</sup> procédure) .....	92
I.3. Etude des caractéristiques thermiques .....	95
I.4. Etude des propriétés viscoélastiques à l'état solide .....	97
I.5. Etude des propriétés mécaniques .....	99
II. Deuxième approche : Compatibilisation interactive par ajout d'un additif acrylique .....	102
II.1. Etude de la morphologie .....	102
II.2. Etude des propriétés rhéologiques à l'état fondu .....	106
II.3. Etude des propriétés thermiques .....	108
II.4. Etude des propriétés viscoélastiques à l'état solide .....	111
II.5. Etude des propriétés mécaniques .....	113
Conclusion.....	115
Chapitre 5 Fabrication de films à base de PLA/PA11 par extrusion-gonflage de gaine .....	117
Introduction .....	118
I. Rhéologie élongationnelle .....	118
I.1. Mesures en élongation des polymères purs PLA et PA11 .....	119
I.2. Mesures en élongation des mélanges PLA/PA11 .....	120
II. Procédé extrusion-gonflage de gaine.....	124
II.1. Investigation de la stabilité du PLA et du PA11 au procédé d'extrusion gonflage .....	125
II.2. Etude de la stabilité des mélanges PLA/PA11 au procédé extrusion gonflage .....	126
II.3. Etude des propriétés thermiques des films stables obtenus .....	129
Conclusion.....	130
Conclusion générale .....	131
Références bibliographiques .....	135
Liste des articles et des communications.....	148
I. Liste des articles publiés dans des revues scientifiques .....	149
II. Liste des communications .....	149

## Liste des figures

<b>Figure 1. 1.</b> Morphologies types des mélanges de polymères immiscibles. (a) structure nodulaire; (b) structure fibrillaires ; (c) structure lamellaire; (d) structure co-continue (Potschke & Paul, 2003). .....	9
<b>Figure 1. 2.</b> Diagrammes de développement de la morphologie dans un mélange de polymères (A/B) en fonction de la composition, du temps de mélange et du rapport des viscosités ( $\eta_r$ ): (a) $\eta_r \sim 0.03$ , (b) $\eta_r = 1$ . (Bu and He, 1996) .....	10
<b>Figure 1. 3.</b> Mécanisme de développement de la morphologie des mélanges de polymères... ..	11
<b>Figure 1. 4.</b> Illustration de l'évolution de la morphologie d'un mélange de deux polymères immiscibles semi-cristallins dans un mélangeur interne au cours du temps. (Lee et Han, 1999) .....	12
<b>Figure 1. 5.</b> Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité $P$ pour deux types de cisaillement simple ou flux élongationnel (Jassen 1993, Grace 1982). ....	14
<b>Figure 1. 6.</b> Représentation schématique du mécanisme de coalescence et d'Ostwald-Ripening. ....	15
<b>Figure 1. 7.</b> Schéma de la coalescence de deux gouttes (Roland 1984). .....	15
<b>Figure 1. 8.</b> Schéma de l'effet restrictif du compatibilisant sur le drainage de la matrice entre deux gouttes (Van Puyvelde 2001). .....	16
<b>Figure 1. 9.</b> Réactions chimiques de compatibilisation rencontrées dans les mélanges de polymères (Koning, 1998). .....	18
<b>Figure 1. 10.</b> Illustration de la suppression de la coalescence associée à la couche de copolymère autour des particules dispersées (Sundararaj, U., 1995). .....	19
<b>Figure 1. 11.</b> Représentation schématique de développement de la morphologie à l'état fondu des mélanges sans et avec compatibilisant (Macosko, 1996). .....	20
<b>Figure 1. 12.</b> Comportement viscoélastique (zone terminale d'écoulement) d'un mélange de polymères PP/PS non miscibles. Les courbes représentent la modélisation de Palierne (Elias, 2007). .....	21
<b>Figure 1. 13.</b> Relaxation de forme traduite par une deuxième relaxation observée aux basses fréquences (Elias, 2008). .....	21
<b>Figure 1. 14.</b> Classification générale des bio-polymères selon leur origine et leur biodégradabilité. ....	24
<b>Figure 1. 15.</b> Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique. ....	27
<b>Figure 1. 16.</b> Représentation des différents types de lactides. ....	28
<b>Figure 1. 17.</b> Les différentes voies de synthèse du PLA (Lunt, 1998). ....	28
<b>Figure 1. 18.</b> Diagramme réactionnel de la synthèse de l'amino-11-undécanoïque (monomère de polyamide 11). .....	31
<b>Figure 1. 19.</b> Réaction de polycondensation du PA11. ....	31
<b>Figure 1. 20.</b> Représentation de l'unité récurrente du polyamide 11 en 3D. ....	31
<b>Figure 1. 21.</b> Schéma de principe du procédé du gonflage de gaine. ....	35
<b>Figure 1. 22.</b> Les différentes instabilités rencontrées lors de l'extrusion gonflage du PLA. .	37

<b>Figure2. 1.</b> Structure chimique du (a) poly (acide lactique), (b) polyamide 11. ....	41
<b>Figure2. 2.</b> Structure générale de l'allongeur de chaîne Joncryl ADR®-4368. R1-R5 sont des H et CH <sub>3</sub> , R6 est un groupe alkyl. X, Y and Z sont entre 1 and 20. ....	42
<b>Figure2. 3.</b> Profil de vis adopté pour la réalisation des mélanges avec (zone a) : 9 × 16 mm + 1 × 8 mm éléments de convoyage qui permettent le transport de la matière fondue, (zone b) : 14 × 4 mm éléments de malaxage qui permettent de cisailier la matière fondue ; angle entre deux blocs consécutifs= 60°, (zone c) : 4 × 16 mm éléments de convoyage, (zone d) : 18 × 4 mm éléments de malaxage ; angle entre deux blocs consécutifs= 60°, (zone e) : 4 × 14mm éléments de convoyage. ....	44
<b>Figure2. 4.</b> Ligne d'extrusion gonflage de gaine.....	45
<b>Figure2. 5.</b> Schéma du système SER2 montée sur un rhéomètre rotatif DHR-2. ....	50
<b>Figure2. 6.</b> Eprouvette haltère de traction –type ISO (1/2). ....	52
<b>Figure 3. 1.</b> Photos MEB des surfaces de rupture des mélanges PLA/PA11 à différentes compositions (a) 80/20, (b) 60/40, (c) 40/60, (d) 20/80. ....	55
<b>Figure 3. 2.</b> Courbes DSC obtenues pour les mélanges PLA/PA11aux différentes compositions: (a) deuxième montée, (b) première descente. ....	57
<b>Figure 3. 3.</b> Variation de la viscosité complexe $\eta^*(a)$ , du module de conservation $G'(b)$ , et du module de perte $G''(c)$ en fonction de la fréquence, pour les différentes compositions PLA/PA11, à T= 190 °C.....	62
<b>Figure 3. 4.</b> Variation des viscosités complexes, expérimentales ( $\eta_{ex}^*$ ) et théoriques ( $\eta_{th}^*$ ), déterminées à la fréquence de 0.1 rad/s, en fonction de la composition à T=190°C. ....	64
<b>Figure 3. 5.</b> Diagramme de Cole-Cole des mélanges PLA/PA11et de leurs composants seuls, à T=190°C.....	65
<b>Figure 3. 6.</b> Spectres de relaxation des mélanges PLA/PA11 et de leurs composants vierges, à 190°C.....	66
<b>Figure 3. 7.</b> Variation du module de conservation ( $G'$ ) en fonction du module de perte ( $G''$ ) pour les différentes compositions PLA/PA11, à T= 190°C.....	67
<b>Figure 3. 8.</b> Variation (a) du module de conservation et (b) du tan $\delta$ des mélanges PLA/PA11 en fonction de la température. ....	69
<b>Figure 3. 9.</b> Courbes contrainte-déformation des compositions PLA/PA11 étudiées.....	71
<b>Figure 3. 10.</b> Variations du module d'Young des mélanges PLA/PA11 en fonction de la composition. ....	73
<b>Figure 3. 11.</b> Variations du module d'Young (a), de la contrainte et de la déformation à la rupture (b) des mélanges PLA/PA11 en fonction de la composition. ....	74
<b>Figure 4. 1.</b> Mécanismes réactionnels entre les époxydes du Joncryl et les terminaisons : carboxyliques du PLA (a), ou amines du PA11(b). ....	80
<b>Figure 4. 2.</b> Illustration des deux procédures de mélanges réalisées : (a) mélange simultané PLA, PA11 et Joncryl, (b) ajout de PA11 au PLA modifié au Joncryl. ....	80

<b>Figure 4. 3.</b> <i>Variation de la viscosité <math>\eta^*</math> et du module <math>G'</math> en fonction de la fréquence à 190°C du PLA, PA11 et du PLA modifié à 0,7 et 1% de Joncryl.</i>	81
<b>Figure 4. 4.</b> <i>Micrographies des mélanges PLA/PA11_80/20 en présence de Joncryl aux teneurs massiques de: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 1% (X5000).</i>	82
<b>Figure 4. 5.</b> <i>Micrographies des mélanges PLA_Joncryl/PA11: (a) (80_0/20), (b) (80_0.5/20), (c) (80_0.7/20), (d) (80_1/20).</i>	83
<b>Figure 4. 6.</b> <i>Variation du diamètre moyen des particules dispersées en fonction du taux massique de Joncryl présent dans le mélange.</i>	85
<b>Figure 4. 7.</b> <i>Variation de la viscosité dynamique complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence pour les mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés aux différents taux de Joncryl, à T=190°C.</i>	88
<b>Figure 4. 8.</b> <i>Spectre de relaxation des mélanges PLA/PA11 à 80/20 élaborés avec et sans Joncryl, à 190°C.</i>	90
<b>Figure 4. 9.</b> <i>Variation du module de conservation (<math>G'</math>) en fonction du module de perte (<math>G''</math>) des mélanges PLA/PA11/Joncryl élaborés à 190°C.</i>	91
<b>Figure 4. 10.</b> <i>Variation de la viscosité dynamique complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence pour les mélanges PLA/PA11/Joncryl [80/20/0 et 80/20/0.7] et (PLA_Jonc)/PA11 [(80_0.7)/20], à 190°C.</i>	93
<b>Figure 4. 11.</b> <i>Variation du module de conservation (<math>G'</math>) en fonction du module de perte (<math>G''</math>) des mélanges PLA_Joncryl/PA11, à 190°C.</i>	94
<b>Figure 4. 12.</b> <i>Courbes de chauffage DSC des composants PLA et PA11 et leurs mélanges PLA/PA11/Jonc à 0, 0.7 et 1% en poids de Joncryl.</i>	95
<b>Figure 4. 13.</b> <i>Variation du module de conservation (a) et de la tangente de l'angle de perte (b) en fonction de la température pour les mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés aux différents taux de Joncryl (0, 0.7 et 1% en poids).</i>	98
<b>Figure 4. 14.</b> <i>Morphologie de l'additif acrylique BPS-260 observée au MET.</i>	103
<b>Figure 4. 15.</b> <i>Photos MET du mélange PLA/BPMS_5.</i>	104
<b>Figure 4. 16.</b> <i>Micrographies de mélanges PLA/PA11_80/20 élaborés aux différentes teneurs massiques de BPMS-260: (a) 0%, (b) 2.5% et (c) 5%.</i>	105
<b>Figure 4. 17.</b> <i>Variation de la viscosité dynamique complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence pour le PLA seul et les mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés aux différents taux d'additif acrylique, à T=190°C.</i>	107
<b>Figure 4. 18.</b> <i>Courbes DSC obtenues lors de la première (a) et de la deuxième (b) montée en température pour le BPMS-260 et les mélanges PLA/PA11 (80/20) à 0, 2.5 et 5% en poids d'additif acrylique.</i>	109
<b>Figure 4. 19.</b> <i>Variation du module de conservation (a) et de la tangente de l'angle de perte (b) en fonction de la température, des mélanges PLA/PA11 (80/20) élaborés aux différents taux (0 ; 2,5 et 5% en masse) de BPMS-260.</i>	112
<b>Figure 5. 1.</b> <i>Variation de la viscosité élongationnelle en fonction du temps pour les composants PLA (a) et PA11(b) aux différentes vitesses de déformations, à 190°C.</i>	120
<b>Figure 5. 2.</b> <i>Variation de la viscosité élongationnelle en fonction du temps des mélanges PLA/PA11(a), PLA/PA11/Jonc_0.7 (b) et PLA/PA11/BPMS_5(c) aux différentes vitesses de déformations, à 190°C.</i>	122

<b>Figure 5. 3.</b> <i>Variation de la déformation en fin de rhéodurcissement en fonction du taux d'élongation pour les mélanges PLA/PA11 avec et sans agents de couplage, à 190°C.....</i>	124
<b>Figure 5. 4.</b> <i>Cartes de stabilité (BUR en fonction de TUR) et clichés des bulles, obtenus pour le PLA (<math>T_{\text{filière}}=170^{\circ}\text{C}</math>)(a) et le PA11(<math>T_{\text{filière}}=190^{\circ}\text{C}</math>)(b). .....</i>	126
<b>Figure 5. 5.</b> <i>Cartes de stabilité (BUR en fonction de TUR) et profils de bulles obtenues pour les mélanges PLA/PA11 (a), PLA/PA11/Jon_0.7 (b) et PLA/PA11/BPMS_5 (c), .....</i>	127

## Liste des tableaux

<b>Tableau 2. 1.</b> Caractéristiques des polymères .....	40
<b>Tableau 2. 2.</b> Nomenclature des différents mélanges préparés .....	46
<b>Tableau 2. 3.</b> <i>Dimensions normalisées de l'éprouvette haltère</i> .....	52
<b>Tableau 3. 1.</b> Caractéristiques thermiques obtenues par DSC pour les différents mélanges PLA/PA11 .....	58
<b>Tableau 3. 2.</b> Températures des maxima des pics de relaxation de $\tan\delta$ .....	70
<b>Tableau 3. 3.</b> <i>Caractéristiques mécaniques en traction des compositions PLA/PA11 étudiés</i> .....	72
<b>Tableau 4.1.</b> <i>Tensions interfaciales des mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés en présence ou non de Joncryn à 0.7% en poids.</i> .....	86
<b>Tableau 4. 2.</b> <i>Constantes de vitesse de réaction entre la fonction époxyde et autres groupes.</i> .....	92
<b>Tableau 4. 3.</b> <i>Caractéristiques thermiques des mélanges PLA/PA11_80/20 avec et sans Joncryn.</i> .....	96
<b>Tableau 4. 4.</b> <i>Caractéristiques mécaniques en traction (<math>E</math> et <math>\varepsilon_r</math>) des mélanges PLA/PA11 avec et sans Joncryn selon les deux procédures d'élaboration.</i> .....	100
<b>Tableau 4. 5.</b> <i>Caractéristiques thermiques du BPMS-260 et des mélanges PLA/PA11 (80/20) avec et sans BPMS.</i> .....	109
<b>Tableau 4. 6.</b> <i>Caractéristiques mécaniques en traction (<math>E</math>, <math>\varepsilon_r</math> et <math>\sigma_r</math>) des mélanges PLA/PA11 avec et sans additif acrylique</i> .....	113
<b>Tableau 5. 1.</b> <i>Caractéristiques thermiques avant et après transformation en films, du PLA et des mélanges PLA/PA11, PLA/PA11/Jonc_0.7 et PLA/PA11/BPMS_5.</i> .....	129

# *Introduction générale*

Les matériaux polymères ont acquis un intérêt majeur dans notre vie quotidienne. Ils sont intégrés dans une multitude d'applications et il serait désormais ardu de s'en passer. Cette intégration est la conséquence d'excellentes propriétés que présentent ces matériaux à savoir leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi. Cependant, ces matières plastiques conduisent à des problèmes écologiques graves notamment l'affaiblissement des ressources pétrolières et la gestion des déchets de ces produits durables. L'éveil récent des populations et des autorités à ces impacts a conduit les chercheurs à résoudre cette problématique. La substitution de ces polymères issus de la pétrochimie par des bio-polymères peut, alors, constituer une voie intéressante pour préserver l'environnement.

Ainsi, l'utilisation de polymères biodégradables, par exemple, peut résoudre partiellement le problème de déchets des matières plastiques en permettant de les valoriser sous forme de compost. Les plastiques biodégradables peuvent en effet être décomposés par des systèmes biologiques avant d'être assimilés par la nature. En revanche, une deuxième alternative consiste à utiliser des polymères issus de ressources renouvelables. Ces derniers sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes notamment au niveau des émissions de gaz à effet de serre et l'évolution du cycle du carbone.

Le Poly (acide lactique) (PLA) est l'un des polymères biodégradables issu de ressources renouvelables; le plus disponible à l'heure actuelle sur le marché. Il est synthétisé à partir de l'acide lactique obtenu par fermentation de sucres ou d'amidon. Les applications de ce polymère ou de ses mélanges sont nombreuses puisqu'il est compostable et biocompatible ainsi qu'il présente une bonne propriété barrière à la vapeur d'eau, des propriétés mécaniques assez voisines de celles des polymères d'origine pétrochimique comme le polystyrène et un faible coût. Toutefois, le PLA est parfois confronté à quelques faiblesses techniques qui limitent son utilisation, notamment, l'écart restreint entre ses températures de fusion et de dégradation thermique, qui complique sa mise en œuvre ainsi que son comportement mécanique fragile. Ces inconvénients pourraient être palliés par l'association du PLA avec un autre polymère ; le principal avantage étant d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur un même polymère. De plus, il est possible de faire varier les propriétés du matériau de façon continue avec la composition ; dans certains cas, on peut même observer des synergies.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse s'intéressent à la mise au point d'un nouveau matériau multiphasique destiné à l'emballage alimentaire qui soit totalement bio-sourcé à base

de matrice PLA. Ainsi, nous avons incorporé en mélange avec le PLA, par voie fondue dans une extrudeuse baxis, le polyamide11 (PA11) issu de ressources renouvelables. Ce polymère présente une excellente ductilité, une bonne stabilité thermique ainsi qu'une résistance chimique élevée. L'objectif est de pouvoir obtenir des mélanges dont la dégradabilité et la durée de vie seraient contrôlées, tout en présentant des propriétés comparables à celles des polymères conventionnels.

Cependant, comme les deux polymères ne sont pas totalement miscibles entre eux, leurs mélanges sont des matériaux bi-phasiques, dont les propriétés dépendent étroitement de la morphologie et de l'état de l'interface entre les phases du mélange. Le contrôle de celles-ci passe souvent par une étape de compatibilisation qui consiste en l'ajout d'un tiers-corps compatibilisant, lors du procédé d'élaboration des mélanges, en vue d'améliorer l'ensemble des propriétés du mélange.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier est une étude bibliographique qui traite dans une première partie les mélanges de polymères en général, allant du développement de leur morphologie aux stratégies de compatibilisation. Ensuite, une classification des différentes catégories de matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables a été réalisée ; ainsi, nous présentons les mélanges de bio-polymères et leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application. Dans une troisième partie nous nous sommes intéressés au procédé extrusion gonflage de gaine qui permet d'obtenir des films de différentes épaisseurs destinés à l'emballage alimentaire.

Le deuxième chapitre est consacré d'une part à la description des différentes matières premières utilisées et d'autre part, à l'étude des conditions de mise en forme et de préparation des mélanges ainsi qu'aux différentes techniques utilisées pour caractériser les propriétés chimiques, structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques des mélanges et de leurs constituants.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'élaboration des mélanges de bio-polymères [poly (acide lactique) (PLA) / polyamide11 (PA11)], totalement issus de ressources renouvelables, aux différentes compositions. L'influence de la variation des taux massiques des phases en présence sur les propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques ainsi que sur la morphologie des mélanges a été étudiée.

Dans le quatrième chapitre nous proposons et développons deux voies capables de promouvoir conjointement l'adhésion entre les composants (PLA et PA11); la 1<sup>ère</sup> physique

(ou réactive) en utilisant le Joncryl alors que la 2<sup>ème</sup> chimique (ou interactive) avec un additif acrylique le (BPMS-260).

Le dernier chapitre porte sur la transposition de l'étude à la réalisation des films d'emballage destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires par le procédé extrusion gonflage de gaines des mélanges à base PLA/PA11.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui rassemble une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus et une présentation des futures orientations qui visent à compléter nos investigations.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le laboratoire Ingénierie des Matériaux polymères de l'INSA de Lyon (IMP, UMR CNRS 5223) sous la direction du Professeur Abderrahim MAAZOUZ et le laboratoire Electrochimie et Environnement (L2E) de l'école Nationale d'Ingénieurs de Sfax (ENIS) sous la direction du Professeur Mohamed JAZIRI.

# *Chapitre 1*

## *Bibliographie*

## **Introduction**

Dans cette partie nous présentons, dans un premier temps, une description générale des mélanges de polymères. Pour cela, les mélanges non miscibles et leurs voies de compatibilisation seront développés. Les morphologies et les facteurs régissant leurs établissements seront aussi exposés. Les mélanges de biopolymères et leurs propriétés seront également présentés. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons au procédé extrusion gonflage de gaine qui permet d'obtenir des films de différentes épaisseurs.

### **I. Les mélanges de polymères**

#### ***I.1. Généralités***

Développer un nouveau matériau polymère peut se faire selon deux voies : d'une part, la mise au point d'une nouvelle molécule dotée des performances recherchées ; d'autre part, mélanger des polymères connus et associer leurs avantages pour concevoir un matériau présentant une synergie de propriétés. La première stratégie n'est pas nécessairement la plus suivie ; en effet, synthétiser un nouveau polymère à l'échelle industrielle et mettre au point une mise en œuvre appropriée sont des étapes longues, difficiles et onéreuses. La seconde stratégie qui consiste à associer les avantages des polymères existants revient considérablement moins chère. De ce fait, une mise en œuvre assez simple (mélangeur, extrudeuse...) rend ces mélanges très attrayants. Le principal avantage des mélanges est d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur une même molécule, avec possibilité de fabriquer un matériau « sur mesure » en jouant sur la composition.

Actuellement, les mélanges de polymère constituent un point fort de l'innovation et du développement dans le domaine des matériaux plastiques. En effet, le mélange de polymères s'avère être une méthode alternative intéressante et utile afin de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés de plus en plus améliorées (**Teyssandier, 2011**). Les mélanges de polymères sont de deux types : miscibles ou immiscibles. La plupart sont immiscibles entre eux et donnent donc des matériaux multiphasés, offrant parfois des possibilités de synergie du point de vue des propriétés. Il est important donc de porter une attention particulière au développement de la morphologie au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau.

## I.2. Notion de miscibilité

Les deux termes « miscible » et « compatible » sont généralement confondus dans la littérature. Deux polymères sont appelés miscibles lorsqu'ils ont une miscibilité thermodynamique théorique à l'échelle des "segments de polymère". Deux polymères sont compatibles lorsque le mélange présente des propriétés souvent meilleures que celles des polymères constitutifs pris indépendamment (**Shonaiket al., 1999**).

Les facteurs qui peuvent influencer la miscibilité de deux polymères dans un mélange sont:

- **La polarité:** les polymères qui ont des structures ou généralement une polarité similaire sont susceptibles de former des mélanges miscibles. Par contre, une différence de polarité conduit généralement à leur immiscibilité.
- **Les attractions spécifiques entre les groupes fonctionnels :** cas des polymères qui peuvent établir entre eux des interactions types liaisons hydrogènes, acide-base, transfert de charges, ion-dipôle ou de complexes métalliques. Ce type d'interactions, dans les mélanges de polymères, n'est pas très courant mais s'il existe, les polymères peuvent présenter une certaine miscibilité.
- **La masse molaire:** une faible masse molaire permet un meilleur mélange. Des masses molaires semblables, favorisent la miscibilité des polymères. Même si deux polymères présentent une composition chimique similaire mais des masses molaires différentes, ils peuvent être immiscibles.
- **La quantité d'un polymère par rapport à l'autre dans le mélange :** deux polymères présents dans le mélange à concentration équivalente peuvent être immiscibles, alors qu'une faible quantité d'un polymère peut être soluble dans une quantité élevée d'un autre polymère.
- **La cristallinité:** quand un polymère seul cristallise, il forme un système composé de deux phases. Ainsi, la cristallisation d'un polymère dans un mélange ajoute une troisième phase au système. Quand les deux polymères cristallisent, ils forment normalement deux phases cristallines distinctes. Il est très rare que les deux polymères co-cristallisent dans une seule et même phase.

Si deux polymères sont complètement miscibles, ils forment une seule phase homogène. Les propriétés du mélange suivent alors des lois de mélange dépendant des proportions de chacun des polymères (cf. équation 1).

Un modèle appelé "parallèle" est donné par Thomas et George (**Thomas et George, 1992**):

$$M = M_1\phi_1 + M_2\phi_2 \quad (1.1)$$

Avec  $M$  propriété mécanique du mélange ;  $M_1$  et  $M_2$  celles des deux composants alors que  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  leurs fractions volumiques respectives.

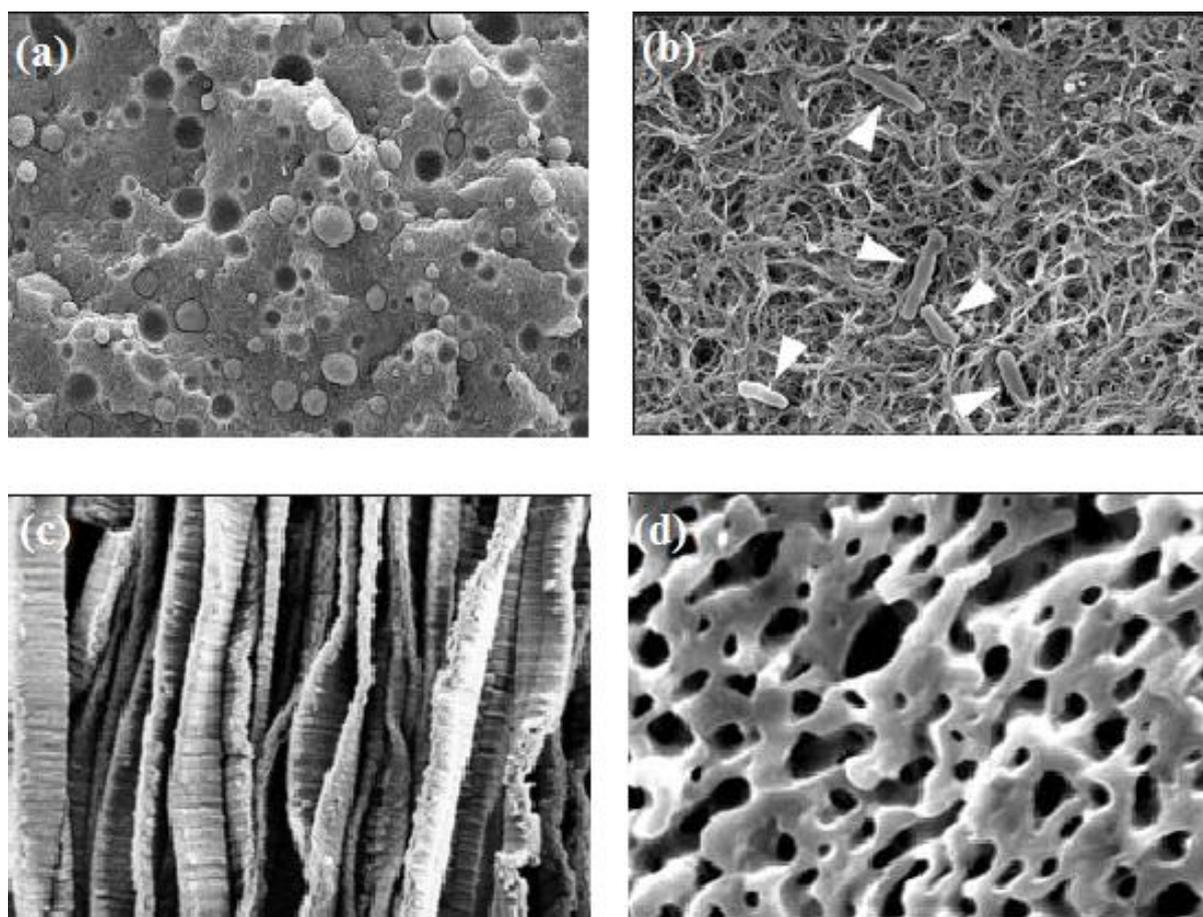
En règle générale, d'un point de vue thermodynamique, le phénomène d'immiscibilité des polymères résulte de leur taille, donc de leur faible entropie de mélange, mais aussi de leur répulsion mutuelle. Comparer les mélanges de polymères avec des systèmes constitués de petites molécules permet de comprendre la tendance qu'ont les macromolécules à se séparer en phases distinctes. Ainsi, si l'on représente schématiquement, par un réseau, les différents systèmes binaires, dans lequel chaque case est occupée soit par une molécule simple soit par une unité appartenant à une chaîne macromoléculaire, on remarque que le nombre d'arrangement possibles des différents composants du système est le plus faible dans le cas du mélange de deux polymères.

Comme l'entropie de mélange est par définition proportionnelle au nombre d'arrangements, celle-ci est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisante pour compenser les interactions répulsives qui se manifestent entre les unités de nature chimique différente. Ces interactions répulsives reflètent la nature endothermique du processus de mélange (enthalpie de mélange :  $\Delta H_m > 0$ ). Donc, l'enthalpie libre de mélange :  $\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m > 0$ , ce qui est favorable à la démixtion des polymères.

De ce fait, les mélanges miscibles sont obtenus lorsque les chaînes sont courtes (entropie de mélange  $\Delta S_m$  plus élevé), ou bien  $\Delta H_m$  faiblement positive. Ainsi, lorsque des interactions attractives se forment entre entités de nature chimique différente, l'enthalpie libre de mélange est négative et le mélange est homogène.

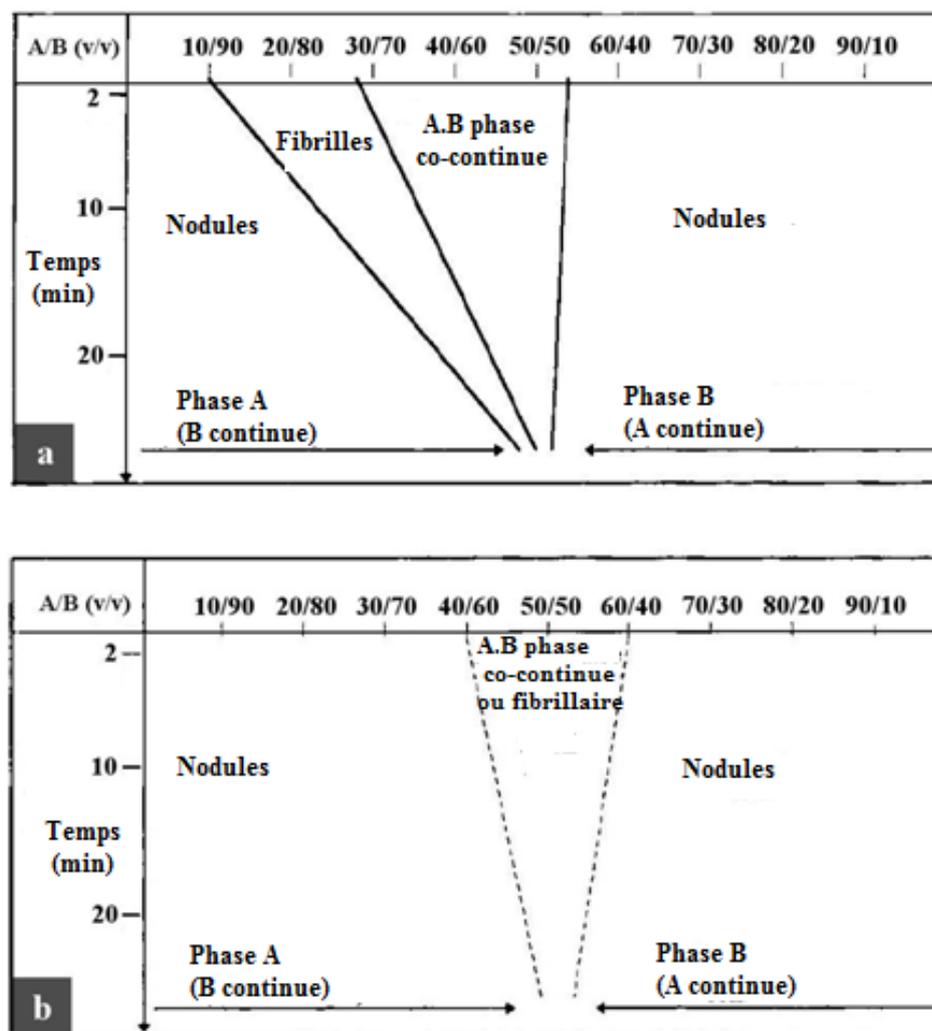
### ***1.3. Développement de la morphologie dans les mélanges de polymères immiscibles***

Un mélange de polymères est composé d'au moins deux polymères souvent immiscibles et serait constitué de deux phases distinctes. La morphologie obtenue est un critère important qui va gouverner les propriétés finales du matériau. Les mélanges binaires peuvent avoir différents types de morphologies : nodulaires, fibrillaires, lamellaires ou encore co-continues comme illustré sur la Figure 1.1.



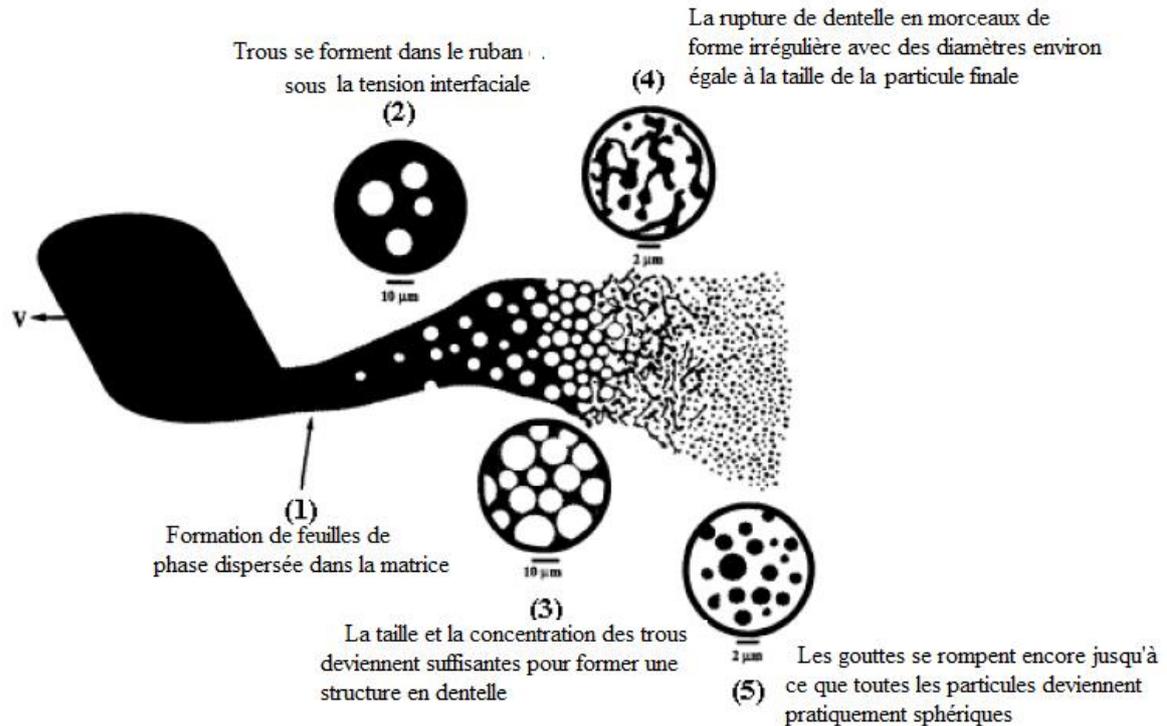
**Figure 1.** Morphologies types des mélanges de polymères immiscibles. (a) structure nodulaire; (b) structure fibrillaires ; (c) structure lamellaire; (d) structure co-continue (Potschke et Paul, 2003).

Pendant l'étape d'élaboration des mélanges de polymères, en phase fondue, plusieurs facteurs entrent en jeu dans l'obtention de ces différentes structures à savoir : la composition, le rapport de viscosités des phases, la tension inter-faciale, les paramètres de mise en œuvre (vitesse de rotation des vis, éléments le long des vis, profil de températures...), et présence ou non d'agent de couplage (Canto, 2007, 2014 ; Wu, 2010 ; De Loor, 1994a ; Bordereau, 1992 ; Scott, 1991). La figure 1.2 représente l'influence de ces facteurs sur la morphologie obtenue.



**Figure 1. 2.** Diagrammes de développement de la morphologie dans un mélange de polymères (A/B) en fonction de la composition, du temps de mélange et du rapport des viscosités ( $\eta_r$ ):(a)  $\eta_r \sim 0.03$ , (b)  $\eta_r = 1$ . (Bu et He, 1996)

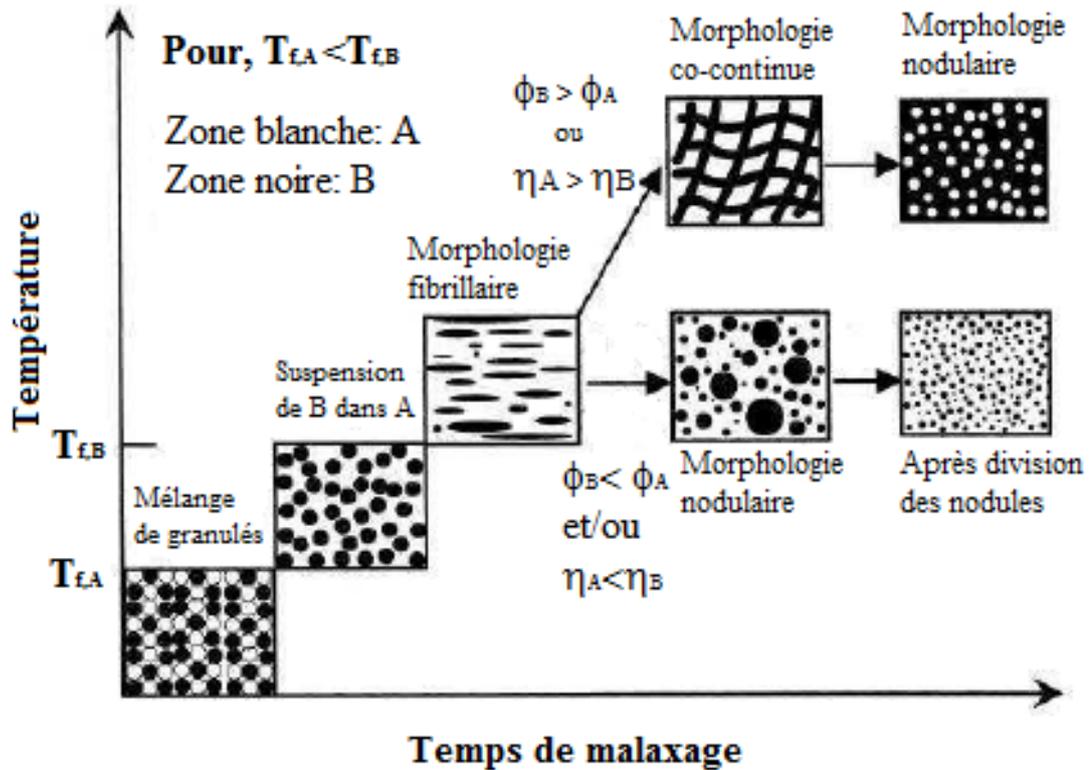
Scott (Scott, 1995) a proposé un mécanisme pour le développement de la morphologie dans les mélanges non miscibles (figure 1.3).



**Figure 1. 3.** Mécanisme de développement de la morphologie des mélanges de polymères non miscibles. D'après Scott (Scott, 1995).

Il signale au départ, la formation de feuilles ou de rubans de la phase minoritaire dans la matrice qui deviennent instables sous les effets combinés de l'écoulement et de la tension interfaciale. Par rupture, les feuilles conduisent à la génération de trous remplis de matrice ; leurs tailles et leurs concentrations augmentent jusqu'à aménager une structure fragile en dentelles. Cette structure se rompt ultérieurement en gouttes de taille irrégulière, suite aux instabilités de Rayleigh. Celles-ci peuvent s'allonger en ellipses, sous le gradient de cisaillement, pour se rompre à leurs tours (phénomène de rupture de goutte) jusqu'à ce que toutes les particules deviennent pratiquement sphériques. Elles peuvent aussi subir la réunification qui consiste en une fusion des gouttes suite à un contact (phénomène de coalescence). En tout état de cause, le mélange à l'équilibre est établi assez rapidement, le long de l'extrudeuse (De Loor A, 1994).

Lee et Han (1999, 2000) ont étudié l'évolution de la morphologie de plusieurs mélanges de polymères immiscibles lors de la mise en œuvre en mélangeur interne et par extrusion bi-vis. La Figure 1.4 représente l'évolution de la morphologie dans un mélangeur interne au cours du temps pour un mélange de deux polymères semi-cristallins.



**Figure 1.** Illustration de l'évolution de la morphologie d'un mélange de deux polymères immiscibles semi-cristallins dans un mélangeur interne au cours du temps. (Lee et Han,1999)

Les auteurs indiquent entre autres que la structure co-continue est une configuration de transition entre deux morphologies nodulaires de compositions extrêmes. Les morphologies nodulaires obtenues dans un mélange de polymères résultent de l'équilibre dynamique entre la rupture et la coalescence des gouttelettes qui s'établit au cours du cycle thermomécanique. Dans ce contexte, de nombreux chercheurs se sont intéressés à la déformation des gouttes ainsi qu'à leur coalescence pour différents systèmes.

### 1.3.1. Déformation et rupture d'une particule visqueuse

Si l'établissement de la morphologie des mélanges de polymères à l'état fondu a été largement étudié dans la littérature, la base de la théorie existe depuis quelques décennies. Ainsi, la plupart des travaux (Cox, 1969) (Grace, 1982) (Rumscheidt et Mason, 1961), (Rumscheidt et Mason, 1962) qui portent sur l'étude du comportement des mélanges biphasiques, traitent des cas d'un l'écoulement simple et s'inspirent dans leur majorité du développement théorique de Taylor (1932, 1934). Taylor a étudié le processus de déformation d'une gouttelette newtonienne suspendue dans un fluide Newtonien. Lorsque ce type de suspension est soumis à une contrainte d'écoulement, les particules sphériques du fluide suspendues se déforment en ellipsoïdes. L'orientation en régime permanent d'une

goutte initialement sphérique placée dans un écoulement à taux de cisaillement constant résulte de l'équilibre entre la contrainte de cisaillement  $\eta_m \dot{\gamma}$  dans la matrice de viscosité  $\eta_m$ , qui tend à déformer la goutte, et une contrainte interfaciale de l'ordre de  $\alpha/R$ , qui tend à restaurer sa forme sphérique d'équilibre (avec R le rayon à l'équilibre de la goutte et  $\alpha$  la tension interfaciale).

Cette déformation peut alors conduire à la division de la particule. Ainsi, en se plaçant dans le cas d'un cisaillement simple et en se limitant au domaine des faibles déformations, Taylor a défini deux nombres sans dimensions caractéristiques de la déformabilité de la phase dispersée qui sont :

- Le rapport (P) de la viscosité de la particule ( $\eta_d$ ) à celle de la matrice ( $\eta_m$ )

$$P = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

- Le nombre capillaire (Ca), égal au rapport de la contrainte visqueuse de cisaillement ( $\tau = \eta_m \dot{\gamma}$ ) qui tend à déformer la particule, sur la contrainte interfaciale ( $\sigma/R$ ) qui pousse la particule déformée à retourner à sa forme d'équilibre sphérique :

$$C_a = \frac{\tau}{\sigma/R} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma}$$

Avec:

$\tau$  : la contrainte de cisaillement ( $N.m^{-2}$ )

$r$  : le rayon de la goutte (m)

$\dot{\gamma}$  : La vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ )

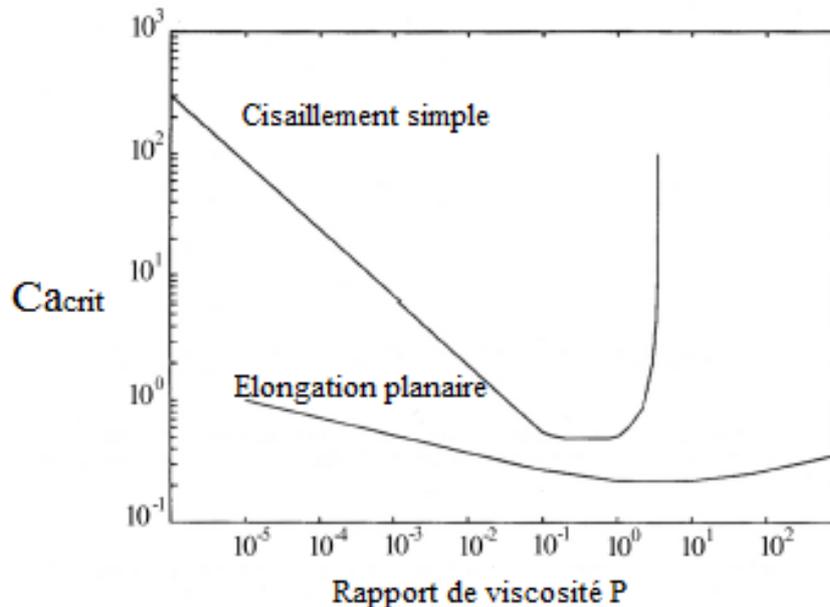
$\sigma$  : la tension interfaciale ( $N.m^{-1}$ )

$\eta_m$  : la viscosité de la matrice ( $N.m^{-2}.s$ )

Ces théories mettent en lumière l'effet important du rapport des viscosités, de la taille des gouttes et de la tension interfaciale. Pour des fluides non-newtoniens et rhéofluidifiants, **Deyrail et al (Deyrail, 2002)** ont montré que ce type de loi pouvait être également appliqué en exprimant simplement la viscosité des fluides à la vitesse de cisaillement considérée. Plus conceptuellement, **Delaby et al (Delaby, 1995)** ont étudié et prédit la déformation d'une gouttelette pour des fluides viscoélastiques soumis à un écoulement élongationnel.

Ce nombre permet de mettre en évidence le potentiel de rupture d'une goutte suivant sa taille. En dessous d'une certaine limite, appelée nombre capillaire critique  $Ca_{crit}$ , la goutte ne

peut pas être déformée suffisamment et la rupture en gouttelettes de plus petites tailles est dès lors impossible. Cette limite est très dépendante du type de déformation (cisaillement simple ou flux élongationnel) et du rapport de viscosité ( $P$ ) mis en jeu (Figure 1.5).



**Figure 1. 5.** Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité  $P$  pour deux types de cisaillement simple ou flux élongationnel (Jassen, 1993 ; Grace, 1982).

On peut constater que lorsqu'un cisaillement élongationnel a lieu, la valeur du  $Ca_{crit}$  est très faible et ce pour des rapports de viscosité élevés ; ainsi, la rupture d'une gouttelette en plusieurs est possible. L'obtention d'une morphologie fine serait donc probable.

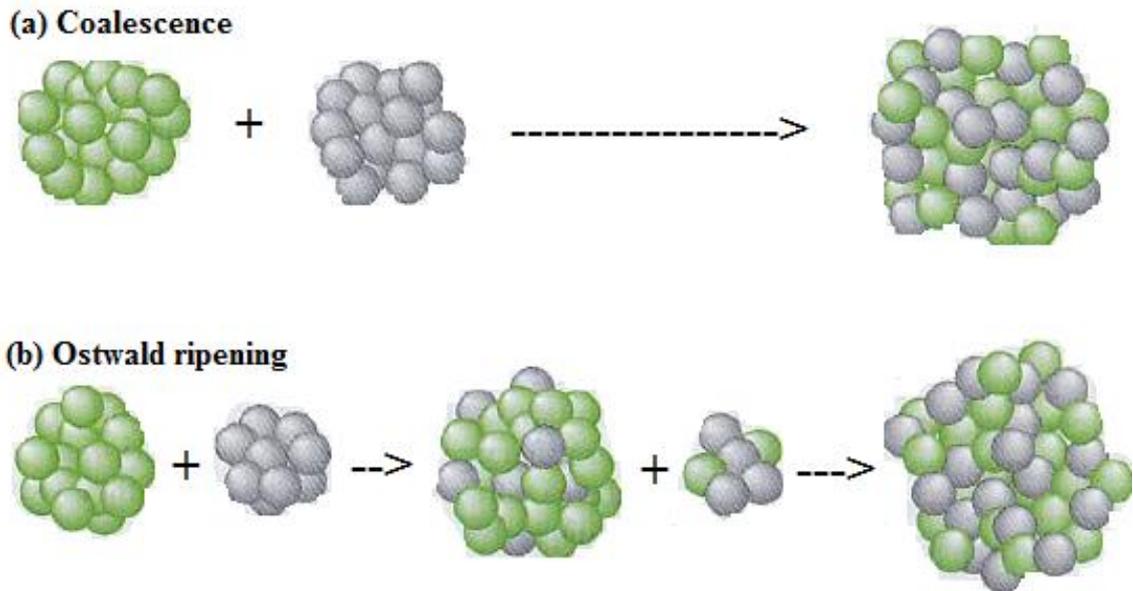
### 1.3.2. Théorie de coalescence

Les études théoriques et expérimentales de la coalescence dans les mélanges de polymères se placent dans des conditions similaires à celles supportées par les matériaux après leur préparation, de sorte à prévoir l'évolution de la morphologie lors des étapes de transformation et de mise en forme. Deux types de conditions modèles sont menés :

- **Coalescence en régime dynamique** : le mélange est mis en œuvre dans des conditions de cisaillement contrôlées,
- **Coalescence en régime statique** : le matériau est soumis à un recuit en absence de contrainte extérieure.

Dans les deux cas, les auteurs étudient l'évolution en fonction du temps, du diamètre moyen des particules de phase dispersée, ainsi que leur distribution en tailles. Il existe aussi en statistique, un second processus de grossissement des particules de la phase dispersée

associé au mécanisme de murissement d'Ostwald (migration de macromolécules des petites particules vers les plus grosses) (Figure 1.6).



**Figure 1. 6.** Représentation schématique du mécanisme de coalescence et d'Ostwald-Ripening.

La coalescence de deux gouttelettes newtoniennes peut être modélisée selon un mécanisme en quatre étapes:

- Rapprochement de deux gouttelettes ;
- Drainage de la matrice : déformation des particules sous l'effet de forces axiales et évacuation de la matrice emprisonnée entre les gouttes;
- Rupture du film inter-facial de matrice qui sépare les deux particules, pour une épaisseur critique;
- Coalescence des deux particules.

Les troisièmes et quatrièmes étapes sont souvent assimilées à une seule, car la dernière étape a peu de chance d'échouer. Le processus de coalescence est schématisé sur la figure 1.7.

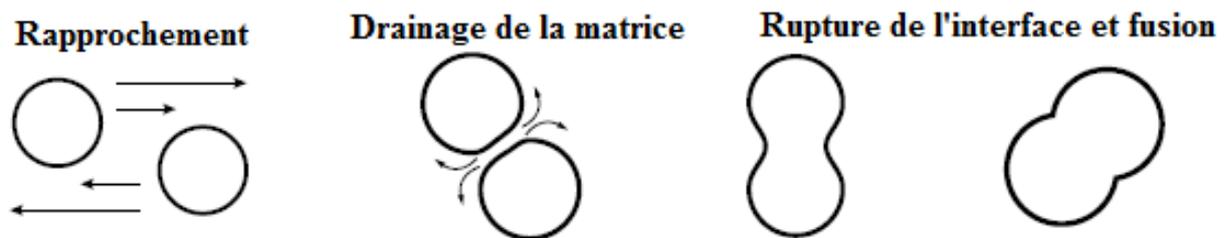
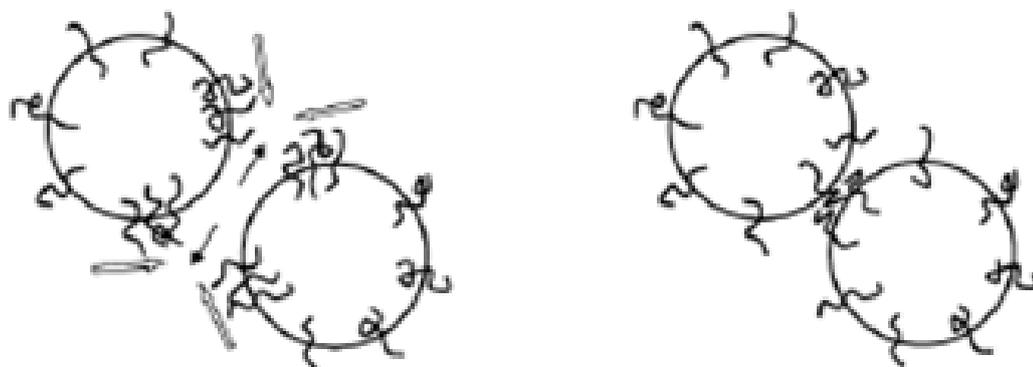


Figure 1. 7. Schéma de la coalescence de deux gouttes (Roland, 1984).

Comme la rupture en gouttelettes, le processus de coalescence est aussi influencé par plusieurs paramètres tels que : le rapport des viscosités, la taille des gouttes et la tension interfaciale. De toute façon, la coalescence de petites gouttes, augmente pour une tension interfaciale élevée et une viscosité de la phase continue faible. Les particules sont amenées en contact par le champ de cisaillement. Le temps de contact est limité, il est inversement proportionnel à la vitesse de cisaillement.

Néanmoins, toutes les collisions ou rapprochement de gouttelettes ne mènent pas à la coalescence de deux gouttelettes (**Van Puyvelde, 2001 ; Hu, 2000**). En effet, le phénomène de drainage du film de la matrice prisonnière entre les deux gouttes se révèle être une étape limitative. On parle alors d'épaisseur critique de la matrice entraînant la rupture des interfaces matrice/nodule (**Elmendorf, 1984**). Bien que le temps de contact entre deux gouttes soit court, le drainage augmente avec l'augmentation de la viscosité de la matrice mais diminue avec l'augmentation de la tension interfaciale ou de la vitesse de cisaillement (**Utracki, 1992**). En plus, le caractère élastique des polymères peut également intervenir dans ce processus. L'augmentation du rapport d'élasticité entre la goutte et la matrice tend à limiter la déformation de cette dernière, et donc la mobilité de l'interface. Une goutte très élastique aura du mal à coalescer. Pour terminer, l'ajout de compatibilisant peut aussi venir perturber la coalescence des nodules. Ce dernier venant améliorer l'adhésion des différentes phases entre elles, il va avoir un rôle restrictif dans le drainage du film de la matrice, comme l'illustre la Figure 1.8 (**Van Puyvelde, 2001**).

Il n'existe pas de modèle prédéfini capable de prédire la coalescence mais plutôt des tendances.



**Figure 1. 8.** Schéma de l'effet restrictif du compatibilisant sur le drainage de la matrice entre deux gouttes (**Puyvelde et al., 2001**).

#### **I.4. Compatibilisation**

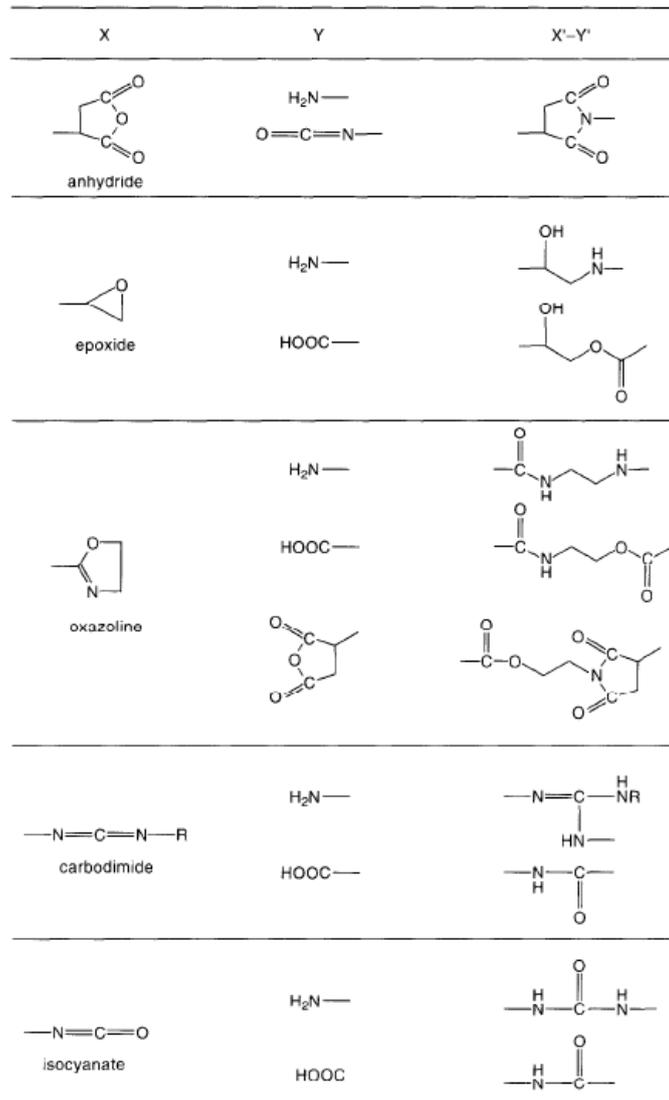
L'importance de l'interface dans les systèmes polymères multiphasiques est depuis longtemps reconnue (Xanthos, 1988 ; Xanthos, 1991 ; Koning, 1998 ; Brostow, 2008). Les interactions physiques et chimiques aux limites des phases contrôlent les performances globales des mélanges de polymères immiscibles. Les propriétés notamment mécaniques attrayantes des mélanges de polymères sont attribuées à une tension interfaciale faible et à une adhésion forte entre les phases.

Il est possible d'améliorer l'adhésion entre les deux constituants du mélange en réalisant une opération de comptabilisation qui consiste à utiliser des tiers corps ou agents interfaciaux (tensioactifs) qui assurent le contrôle et la stabilisation de la morphologie par réactions ou interactions entre fonctions ou sites actifs au niveau de chacune des phases en présence (Abgrall, 2013 ; Louizi, 2013). En effet, les compatibilisants sont généralement des copolymères à blocs ou greffés, de nature et de structure adaptées. Ils sont soit ajoutés directement dans le mélange, soit synthétisés *in situ* lors de la mise en forme. Ils vont alors se concentrer et réagir à l'interface des composants, entraînant la formation d'une interphase lorsque la concentration de compatibilisant est suffisante. Ils ont comme effets la :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion.
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours de la mise en œuvre.
- Amélioration de l'adhésion interfaciale pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc rehausser les propriétés mécaniques.

La masse molaire, la composition, la miscibilité du copolymère avec les constituants du mélange à compatibiliser, la nature du copolymère (à bloc, statistique,..) voire dans certains cas sa réactivité sont autant de paramètres influençant l'efficacité du copolymère (Panga, 2000 ; Liu, 1993 ; Lin, 2009 ; Zhang, 2006 ; Palabiyik, 2000).

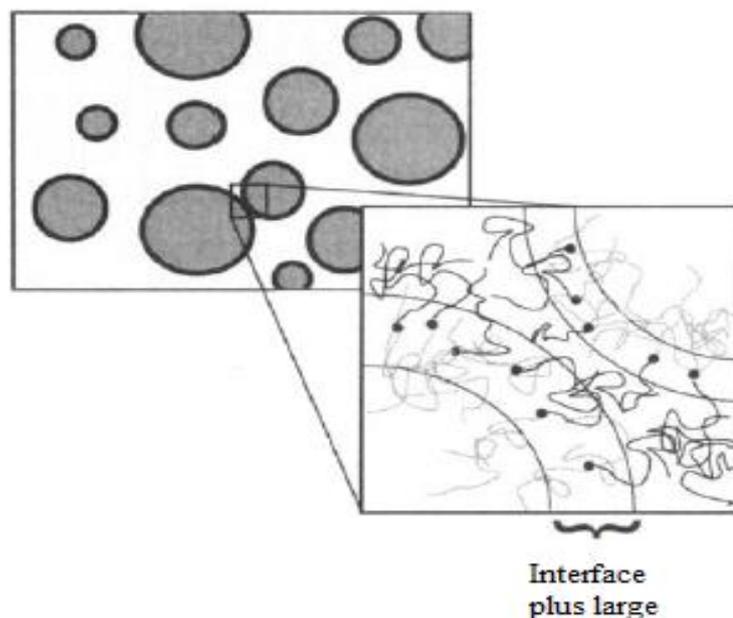
Une liste non exhaustive de réactions chimiques pouvant se dérouler pendant l'étape de compatibilisation réactive dans un mélange de polymères est consignée dans la figure 1.9. On peut retrouver les principaux groupes réactifs les plus fréquemment utilisés tels que l'anhydride, l'époxy, l'oxazoline ou encore l'isocyanate. Toutes ces fonctions sont capables de réagir avec une amine primaire et pour la plupart avec un acide carboxylique.



**Figure 1. 9.** Réactions chimiques de compatibilisation rencontrées dans les mélanges de polymères (**Koning, 1998**).

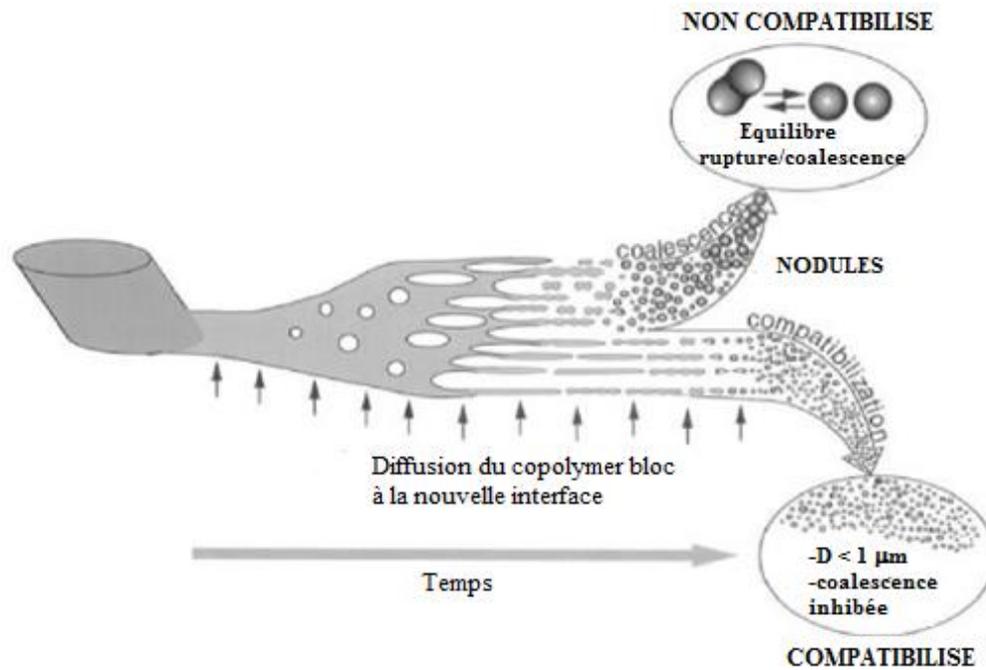
Du point de vue morphologique, la présence de l'agent de couplage va déplacer l'équilibre, rupture de goutte/coalescence, dans le sens d'une réduction des phénomènes de coalescence ; on obtiendra ainsi des gouttelettes de taille plus réduites (**Lyu, 2002**). La suppression de la coalescence est expliquée par la diminution de la mobilité interfaciale ainsi que par le gêne stérique dû à la présence des chaînes de copolymère à l'interface.

Sundararaj et Macosko (**Sundararaj, 1995**) ont expliqué la suppression de la coalescence en termes d'interaction stérique entre les gouttelettes résultant de la compression entre les couches de copolymères à blocs attachés aux interfaces. Comme schématisé sur la figure 1.10, deux gouttelettes enveloppées d'une couche de copolymère di-bloc ou greffé à leurs périphéries ont moins tendance à coalescer. Les auteurs prédisent une suppression efficace de la coalescence avec des copolymères à blocs de masses molaires élevées.



**Figure 1. 10.** *Illustration de la suppression de la coalescence associée à la couche de copolymère autour des particules dispersées(Sundararaj, 1995).*

En tenant compte du phénomène de compatibilisation, le schéma de Scott et Macosko de la figure 3 proposant un mécanisme de développement de la morphologie dans les mélanges polymères, peut être modifié tel que celui de la figure 1.11 ci-dessous. Ainsi, en l'absence de compatibilisant, le phénomène de coalescence est rapide et la taille finale de la phase dispersée est régie par l'équilibre entre rupture et coalescence. En revanche, la présence d'un copolymère à bloc, se localisant à l'interface, permet de diminuer la tension interfaciale et de limiter le phénomène de coalescence.



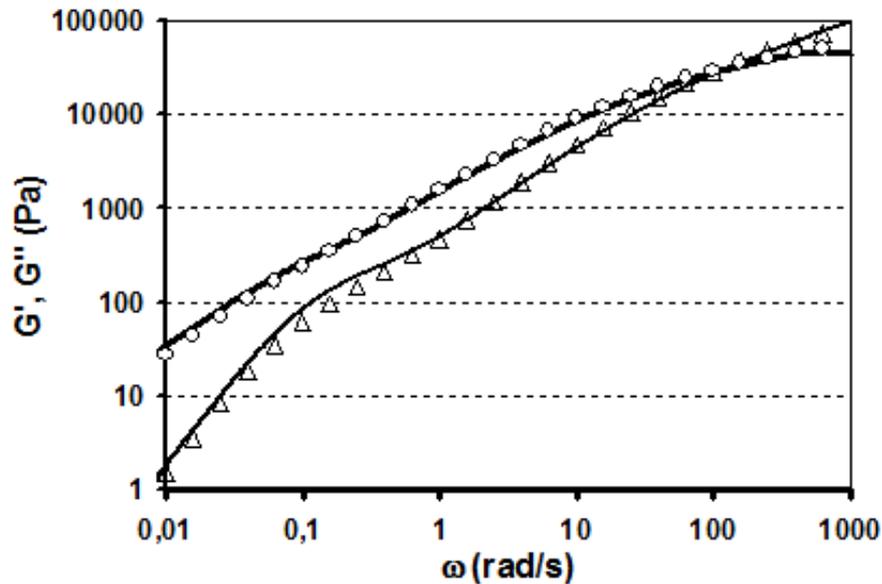
**Figure 1. 11.** Représentation schématique de développement de la morphologie à l'état fondu des mélanges sans et avec compatibilisant (Macosko, 1996).

### 1.5. Rhéologie des mélanges de polymères

Jusqu'à il y a une quinzaine d'années, la plupart des auteurs travaillant dans le domaine de la rhéologie des émulsions ont cherché à établir une loi de comportement prenant en compte l'orientation et la déformation des gouttes dispersées, avec pour but de décrire les propriétés non linéaires de ces systèmes, comme le comportement rhéofluidifiant en cisaillement ou les différences de contraintes normales. De plus, ces études sont généralement rendues complexes eu égard à l'évolution de la morphologie du mélange pendant l'écoulement. De plus, ces lois de comportement présentaient de nombreuses limitations comme par exemple l'hypothèse de phases newtoniennes. Plus récemment, les mesures en régime oscillatoire aux petites déformations et les mesures sous conditions d'écoulement parfaitement connues (test de croissance de contraintes par exemple) ont contribué à apporter un nouvel intérêt pour la rhéologie des polymères immiscibles.

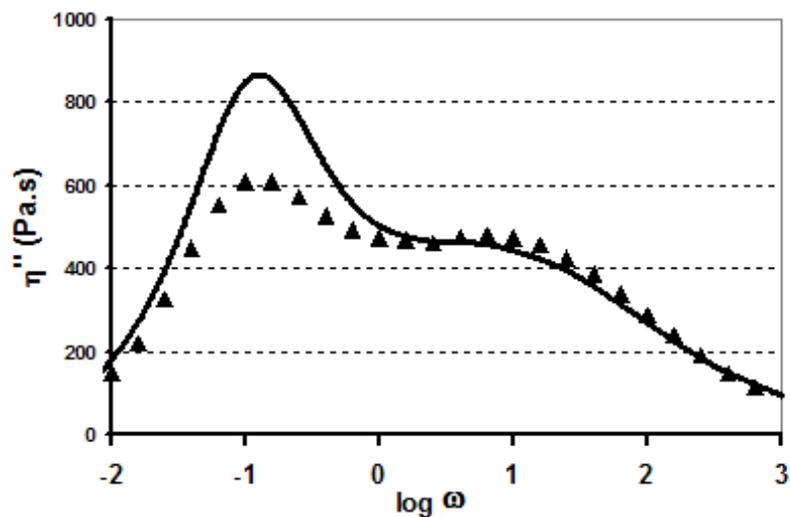
Le développement d'un modèle viscoélastique des émulsions par Palierne (**Palierne, 1990**) a constitué une avancée remarquable et a permis de prédire définitivement le comportement des émulsions dans leur zone terminale d'écoulement. En effet, dans le cas où les inclusions sont moins visqueuses que la matrice, on observe un épaulement du module

élastiques  $G'$  dans la zone des basses fréquences comme illustré par la figure 1.12. Cette augmentation d'élasticité est attribuée à la déformabilité des gouttelettes.



**Figure 1. 12.** Comportement viscoélastique (zone terminale d'écoulement) d'un mélange de polymères PP/PS non miscibles. Les courbes représentent la modélisation de Palierne (Elias, 2007).

Ce phénomène est aussi appelé relaxation de forme car il traduit la décontraction de la gouttelette après sa déformation et peut être facilement quantifiable, comme indiqué sur la figure 1.13.



**Figure 1. 13.** Relaxation de forme traduite par une deuxième relaxation observée aux basses fréquences (Elias, 2008).

Le modèle de Palierne a été appliqué dans de nombreux cas de mélanges, mais il est à noter que l'étude la plus exhaustive du comportement et de la potentialité du modèle de Palierne a été faite par Graebing (**Graebing, 1993**). D'autre part, ce modèle est largement utilisé pour mesurer la tension interfaciale entre deux polymères connaissant le rayon moyen en volume des gouttelettes de la phase dispersée.

Quantitativement, le module complexe de cisaillement  $G^*(\omega)$  ( $G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$ ) s'exprime :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi_i H_i^*(\omega)}{1 - 2\phi_i H_i^*(\omega)} \quad (1.2)$$

Avec :

$G^*(\omega)$ ,  $G_m^*(\omega)$  les modules complexes respectifs du mélange et de la matrice

$\phi_i$  : La fraction volumique de la phase dispersée de rayon  $R_i$

$$H_i^*(\omega) = \frac{4\left(\frac{\alpha}{R_i}\right) \left[ 2G_m^*(\omega) + 5G_i^*(\omega) \right] + \left[ G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega) \right] \left[ 16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega) \right]}{40\left(\frac{\alpha}{R_i}\right) \left[ G_m^*(\omega) + G_i^*(\omega) \right] + \left[ 2G_i^*(\omega) + 3G_m^*(\omega) \right] \left[ 16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega) \right]} \quad (1.3)$$

Et le temps de relaxation de la goutte  $\tau$  s'écrit alors:

$$\tau = \frac{R_i \eta_m [(19p + 16)(2p + 3 - 2\phi_i(p - 1))]}{4\alpha [10(p + 1) - 2\phi_i(5p + 2)]} \quad (1.4)$$

Avec :  $p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$  : Le rapport des viscosités,  $\eta_d$  et  $\eta_m$  représentent respectivement les

viscosités Newtoniennes de la phase dispersée et de la matrice

$\alpha$  : La tension interfaciale

Généralement, la tension interfaciale est donc calculée par ajustement de la contrainte interfaciale  $\frac{\alpha}{R}$  à partir des courbes expérimentales  $G'$  et  $G''$ .

## II. Les Mélanges de Bio-polymères et leurs Propriétés

### II.1. Classification des bio-polymères

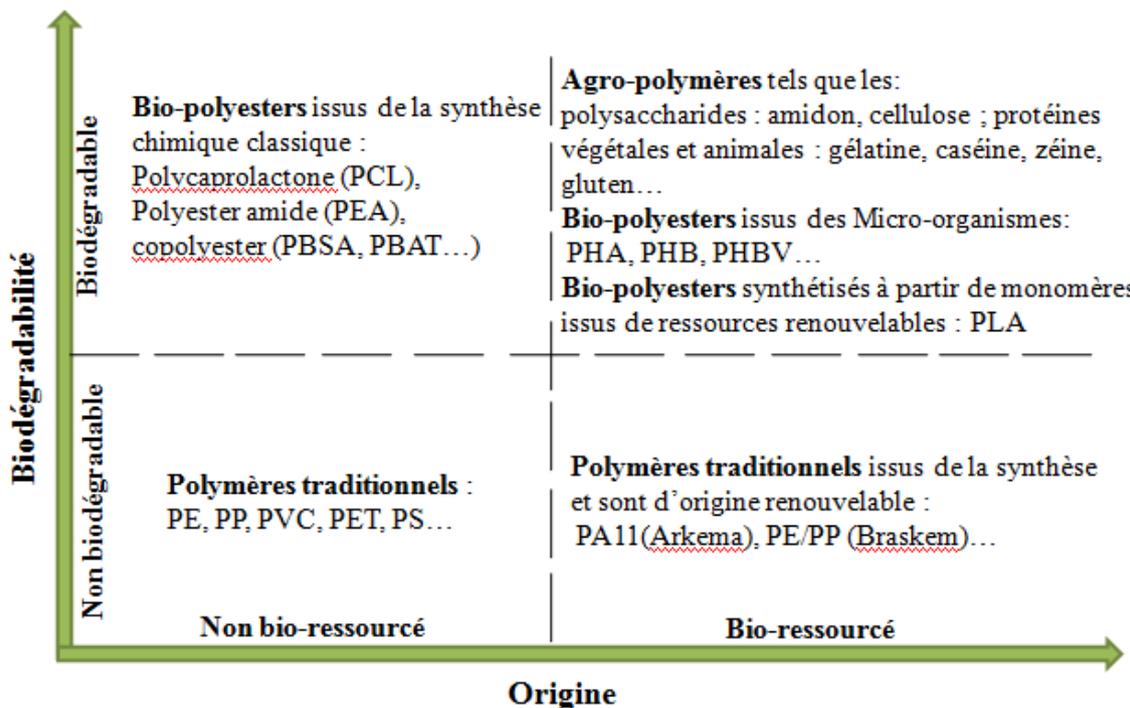
Le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années dans le but de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la diminution progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques.

La définition du terme biopolymère est souvent sujette à controverse et il n'y a pas de distinction claire entre les « biopolymères », les « bioplastiques » et les « polymères biosourcés ». Les biopolymères (ou bioplastiques) sont considérés par certains auteurs comme étant uniquement des polymères biodégradables. En pratique, ils rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois également les polymères biocompatibles. Ainsi, ils peuvent être classifiés selon deux critères distincts : l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité).

Comme le montre la figure 1.14, les bio-polymères actuels peuvent être classifiés, en fonction du critère de biodégradabilité et de l'origine des ressources utilisées pour leur production, en trois groupes principaux (**Chanprateep, 2010**) :

- ❖ les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables on trouve;
- Le groupe des polysaccharides : comporte la famille des glucides comme l'amidon, la cellulose, la lignine, la chitine ; la famille des protéines comme le gluten, la caséine, le collagène, la gélatine et la famille des lipides comme les huiles de colza, soja, tournesol. A ce groupe, on pourrait rattacher les élastomères carbonés comme le caoutchouc naturel.
- Les polymères d'origine bactérienne issus de la fermentation des sucres et de l'amidon par des bactéries ou produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (biotechnologie). Selon les bactéries, on obtient divers polymères comme les PHA, PHB, PHV et PHBV.
- Les polymères biosynthétiques, pour lesquels le monomère issu de la biomasse est obtenu par fermentation. La polycondensation de ces bio-monomères, donne des polyesters dont le plus connu est **l'acide poly (lactique) PLA**.

- ❖ les polymères biodégradables issus de ressources fossiles obtenus par des procédés industriels de synthèse. Les plus connus sont le PBS (poly butylène succinate), le PBAT (poly butylène adipate téréphtalate), et le PCL (poly caprolactone).  
D'autre part, il existe des polymères traditionnels d'origine fossile comme le PE ou le PET auxquels on ajoute un additif qui favorise leur biodégradabilité. La fin de vie de ces matériaux se traduit par une biodégradation des additifs et par une dégradation physique perceptible du matériau (fragmentation).
- ❖ les polymères de nouvelle génération issus de ressources renouvelables mais cette fois à caractère non biodégradable ; cette famille est constituée des polymères traditionnels mais bio-ressourcés comme le PA et le PET.



**Figure 1. 14.** Classification générale des bio-polymères selon leur origine et leur biodégradabilité.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux polymères biodégradables (en regroupant les polymères biosourcés et « pétro-sourcés »), puis nous décrirons brièvement les polymères durables issus de ressources renouvelables.

### II.1.1. Les polymères biodégradables

Les matériaux biodégradables, selon la norme de « American Society for Testing and Materials » (ASTM) D-5488-94d, sont capables de subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques et de

biomasse ; le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> avec une nouvelle biomasse. Si la biodégradabilité est mesurée dans les conditions de compost (température, humidité relative et oxygénation contrôlés), on parle alors de compostabilité (**Avérus, 2004**).

Au-delà de leur impact environnemental grâce à leur aptitude à la dégradation, ces matériaux séduisent aussi par leurs caractéristiques physiques souvent attrayantes comme par exemple les propriétés barrières (aux UV, perméabilité à la vapeur d'eau ...) qui les destinent à entrer en contact avec divers denrées alimentaires en tant que matériaux d'emballage très compétitifs (**Copinet, 2006**).

Le procédé de biodégradation d'un biopolymère de post-consommation comporte 2 phases essentielles (**Copinet, 2006**):

- Une phase de décomposition physico-chimique : mécanique (broyage), irradiation UV, thermique (pasteurisation) et/ou une phase de biofragmentation par des bactéries, champignons, insectes... la finalité de cette première étape est l'accroissement de la surface spécifique au contact des microorganismes.
- La seconde phase constitue une étape de bio-assimilation (digestion par les microorganismes et enzymes) qui donne naissance à des métabolites qui seront transformés en CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O.

### *II.1.2. Les polymères durables issus de ressources renouvelables*

Le terme « durable » est ici employé au sens de « non biodégradable ». Il existe de nombreux polymères issus partiellement ou en totalité de ressources renouvelables tout en n'étant pas biodégradables, connus pour certains depuis très longtemps. Nous citons ici quelques exemples représentatifs :

- les **polyamides** biosourcés, comme le polyamide 11, produit par Arkema à partir d'huile de ricin (seul polyamide totalement biosourcé) ou le polyamide 6/10, partiellement biosourcé, synthétisé à partir de l'acide sébacique obtenu à partir de l'huile de ricin (60 % de carbone biosourcé) ;
- certains **polyesters**, tels que le polytriméthylène téréphtalate (PTT), un polyester linéaire aromatique produit par polycondensation du 1,3-propanediol (biosourcé) et de l'acidetéréphtalique ou du diméthyl téréphtalate (issus du pétrole), produit par DuPont ; le développement de polyéthylène téréphtalate (PET) biosourcé et d'autres polyesters à partir de synthons biosourcés est également le sujet de nombreuses recherches (**Shen et al., 2009**) ;

- les **polyoléfines** biosourcées (polyéthylène et polypropylène), obtenues à partir d'éthanol produit par fermentation de sucres, qui sont actuellement en plein développement ; notons que l'éthylène dérivé du bioéthanol peut également servir à synthétiser du polychlorure de vinyle (PVC) biosourcé (**Shen et al., 2009**).

## II.2. Les applications

Les applications des biopolymères (biodégradables ou durables) sont très diverses. En particulier, les polymères biodégradables sont utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile (**Avérous, 2007 ; Terzopoulou et al., 2015 ; Van de Velde et Kiekens, 2002**). Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical: ces applications comportent notamment les implants chirurgicaux, utilisés en chirurgie vasculaire et orthopédique. En ingénierie tissulaire, les biopolyesters sont largement utilisés comme structure poreuse, car ils présentent souvent une bonne résistance et une vitesse de dégradation réglable.

Le secteur de l'agriculture est un autre créneau actuel important pour l'emploi des polymères biodégradables. Le remplacement des films de paillage à partir de polymères conventionnels par des films à base de polymères biodégradables s'impose progressivement. La fonction principale de ces films est de réduire l'évaporation de l'eau et augmenter la température du sol pour favoriser la croissance de jeunes plantes. La biodégradabilité des biopolymères est une propriété très fascinante pour ce secteur ; elle évite la collecte et le traitement parfois onéreux des rebus à effectuer postérieurement des paillis conventionnels.

Dans le domaine de l'emballage, les polymères biodégradables offrent une large gamme d'applications. Pour le conditionnement des aliments, on trouve des produits comme, par exemple, les pots de yaourt en PLA, les barquettes destinées aux fruits et légumes, les gobelets jetables, les films et filets pour fruits et légumes... En effet, le PLA présente de bonnes propriétés barrières aux arômes permettant de préserver la qualité de l'aliment (**Siracusa et al., 2008**).

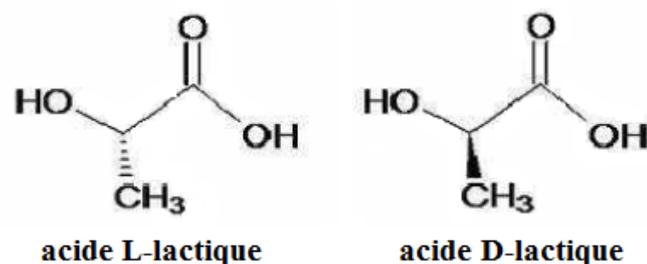
Quant aux polymères bio-resourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile.

### II.3. Les Mélanges PLA/PA11

#### II.3.1. L'acide polylactique PLA

L'acide polylactique est un polymère bien connu pour son caractère biodégradable et surtout par le fait qu'il est issu de ressources renouvelables comme l'amidon de maïs ou de pomme de terre, le sucre de betterave ou de la canne à sucre ; ce qui fait de lui un polymère « vert ». Son domaine d'application initial est le secteur du biomédical (**Freier et al., 2002**) car, en outre des propriétés citées précédemment, ce polymère est également biocompatible et biorésorbable (**Gubta et al., 2007 ; Sinha et al., 2002**). Ainsi, il est largement utilisé pour la fabrication de fils de suture ou d'implants, et plus récemment pour l'encapsulation des molécules actives. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que le PLA est potentiellement utilisable dans certains secteurs de l'emballage (**Auras et al., 2005 ; Auras et al., 2004**) ou dans le domaine de l'automobile (**Mannien et al., 1992**).

Le PLA appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés habituellement à partir d' $\alpha$ -hydroxyacides. C'est un polymère thermoplastique linéaire qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. Il est produit selon divers procédés notamment de condensation azéotropique, de condensation directe ou de polymérisation par formation de lactide (ring-opening) laquelle est la plus utilisée à l'échelle industrielle (**Garlotta et al., 2001**). Il s'agit d'une molécule chirale avec une stéréochimie complexe. En effet, l'acide lactique existe sous deux formes stéréo-isomères distinctes: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure 1.15).



**Figure 1. 15.** Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique.

Il est donc possible, comme l'illustre la figure 1.16, d'obtenir trois types de lactides différents: le poly (L-lactide) (PLLA), le poly (D-lactide) (PDLA), et le poly (DL-lactide) (PDLLA) (**Nampoothiri et al., 2010**).

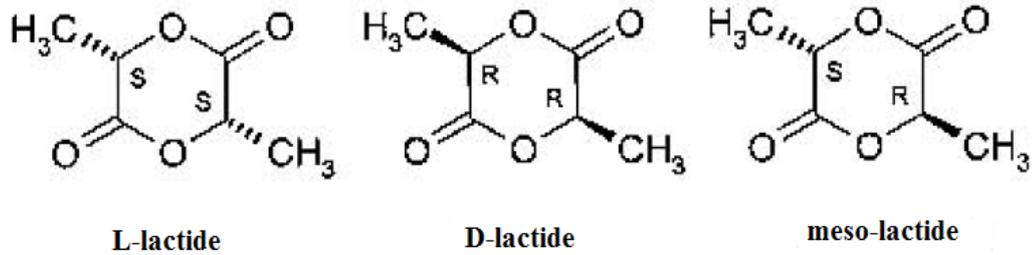


Figure 1. 16.Représentation des différents types de lactides.

Il existe deux paramètres principaux qui conditionnent les propriétés du matériau:

- Le taux de comonomère, *i.e.* le taux de L-isomère pour un polymère majoritairement D et inversement le taux de D-isomère pour un polymère majoritairement L.
- Le mode de synthèse comme par exemple le choix du catalyseur qui conditionne la masse molaire ainsi que la stéréorégularité de la chaîne (**Grijpma et al., 1994**).

On distingue différentes voies de synthèse de PLA de haute masse molaire: condensation/couplage de prépolymères, distillation azéotrope et polymérisation par ouverture de cycle du lactide (Figure 1.17).

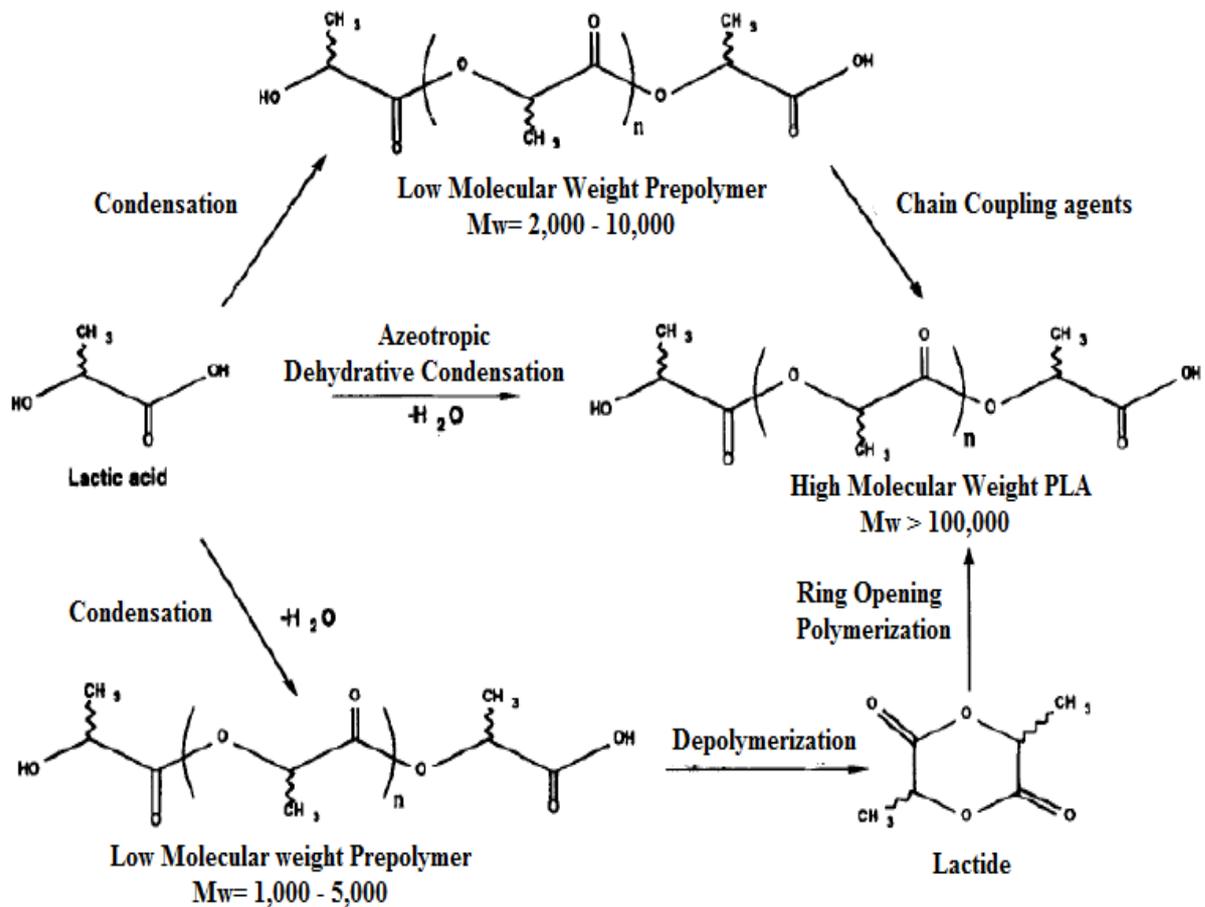


Figure 1. 17.Les différentes voies de synthèse du PLA (Lunt, 1998).

La méthode de synthèse du PLA la plus utilisée industriellement (notamment par Nature Works) est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Durant ce procédé, l'acide lactique est tout d'abord polymérisé par polycondensation pour obtenir un acide polylactique de faible masse molaire. Ce dernier est ensuite dépolymérisé en lactide qui sera, lors d'une étape finale, repolymérisé par ouverture du cycle en polylactide de haute masse molaire.

Un autre point qui mérite une attention particulière est celui de la dégradation du PLA. En effet, ce polymère se dégrade facilement dans l'environnement au bout de six mois, sinon deux ans au plus ; contrairement aux plastiques conventionnels tel que le PE et le PS qui nécessitent de 500 à 1000 ans (**Garlotta et al., 2001**). La dégradation des polymères se produit principalement par scission des chaînes principales et/ou latérales des macromolécules. Elle est généralement induite par activation thermique, activité biologique (enzymes), hydrolyse, oxydation, photolyse ou radiolyse (**Muller et al., 2008**). Le PLA est dégradé par l'hydrolyse de la liaison ester et ne nécessite pas la présence d'enzymes pour catalyser la réaction.

Le taux de dégradation dépend de quelques paramètres comme la taille et la forme du produit fini, le rapport d'isomères, la température d'hydrolyse, l'humidité, la salinité et l'aérobie du milieu (**Nampoothiri et al., 2010**).

L'intérêt principal du PLA réside dans la disponibilité et le faible coût de l'acide lactique. Son prix de l'ordre de 3€/kg fait de lui le polyester biodégradable le moins cher du marché actuellement. De plus, le PLA a des propriétés mécaniques comparables à celui du polystyrène ou du PET. En fait, il possède un module d'Young et une résistance en traction élevés, respectivement de l'ordre de 3 GPa et 50-70 MPa. En outre, il présente une excellente résistance à la graisse, une perméabilité relativement élevée à l'eau ainsi qu'une bonne barrière aux arômes. De telles propriétés physiques garantissent un large domaine d'application à ce polymère.

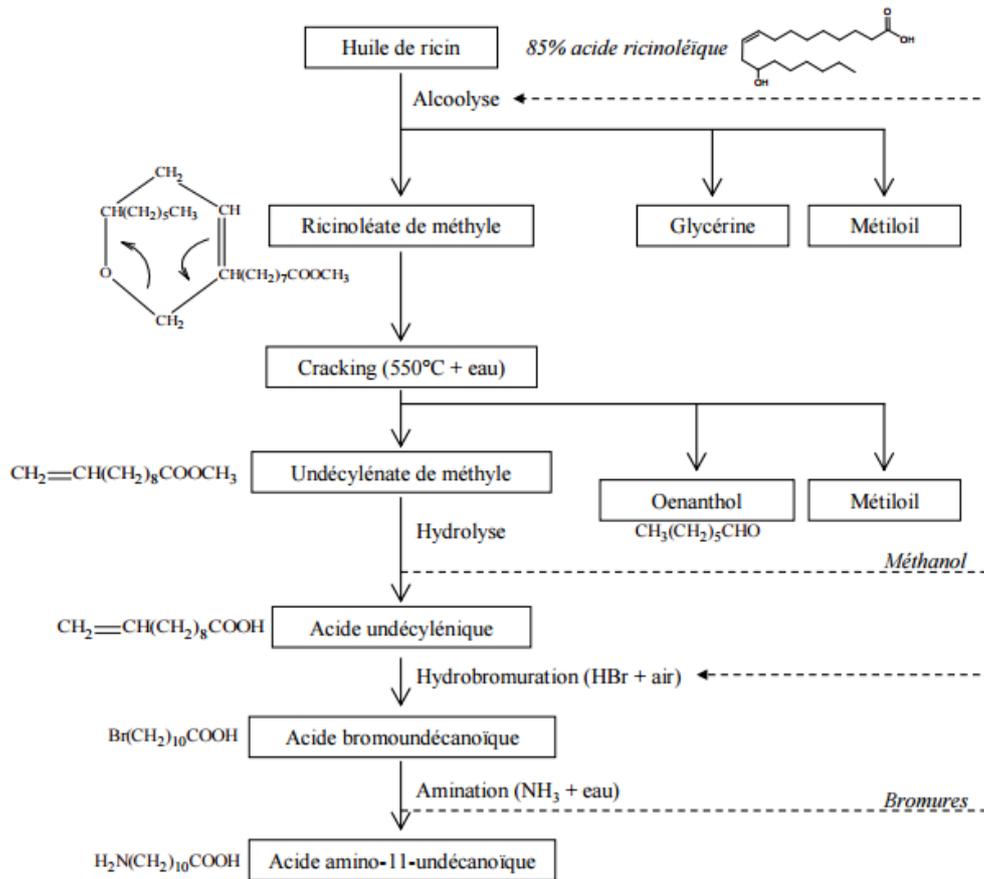
Cependant, le PLA souffre d'une faible tenue aux chocs, ainsi qu'une faible élongation ce qui lui confère un comportement fragile. Le PLA est également sensible à la dégradation thermique qui est directement liée à la température de mise en œuvre, le temps de résidence dans l'extrudeuse ainsi que la présence d'eau résiduelle. La dégradation se manifeste essentiellement par la réduction de la masse moléculaire du polymère durant l'extrusion (**Lima et al., 2008**).

Ces points faibles limitent ses applications dans certains domaines. Pour faire face à ces restrictions, nous trouvons dans la littérature diverses études qui ont cherché à améliorer

les propriétés du PLA par l'association de ce dernier avec d'autres biopolymères. Ainsi, Les mélanges à base de PLA les plus étudiés sont probablement ceux avec le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) (Jiang *et al.*, 2006 ; Gu *et al.*, 2008 ; Signori *et al.*, 2009 ; Yeh *et al.*, 2010; Al Itry *et al.*, 2012). On trouve également dans la littérature de nombreuses références sur les mélanges de PLA et de la polycaprolactone (PCL) (Broz *et al.*, 2003 ; Lopez-Rodriguez *et al.*, 2006 ; Semba *et al.*, 2007 ; Simoes *et al.*, 2008). On peut aussi citer d'autres partenaires de mélange du PLA, comme l'amidon (Liu *et al.*, 2012), le chitosane (Wu *et al.*, 2006) poly(butylène succinate-cobutylène adipate) (PBSA) (Chen et Yoon, 2005), le poly(hydroxy-butyrate) (PHB) (Abdelwahab *et al.*, 2012). D'autres travaux se sont intéressés à l'étude des mélanges du PLA avec les Polyamides (Wei *et al.*, 2009 ; Khankrua *et al.*, 2014 ; Stoclet *et al.*, 2011). Notre étude porte sur les mélanges PLA/PA11 afin d'améliorer la flexibilité du PLA.

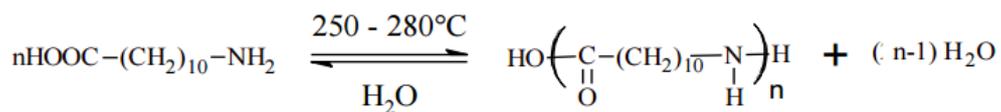
### *II.3.2. Le polyamide 11*

Le polyamide 11 est synthétisé par Carothers pour la première fois en 1935 (Kohan, 1973), mais c'est en 1938 en France, que J. Zeltner avait le premier l'idée de produire l'acide amino-11-undécanoïque, monomère du polyamide 11, à partir d'un coproduit non valorisé résultant du craquage de l'huile de ricin. L'huile de ricin est une matière première d'origine renouvelable, biodégradable et non toxique. De ce fait, le polyamide 11 possède l'appellation de bio-source ou plus exactement bio-polymère sans toutefois être réellement biodégradable. Le monomère est synthétisé à partir de l'huile de ricin, plus exactement de l'acide ricinoléique (contenu à 85% dans celle-ci), suivant plusieurs réactions successives comme l'illustre le diagramme réactionnel sur la Figure 1.18.



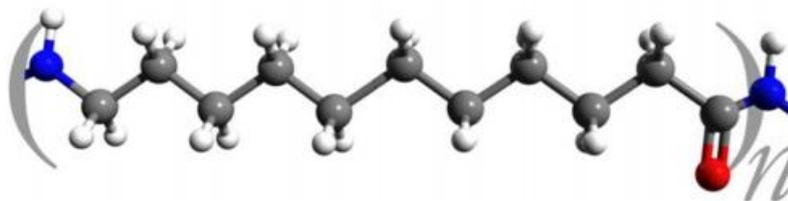
**Figure 1. 18.** Diagramme réactionnel de la synthèse de l'amino-11-undécanoïque (monomère de polyamide 11).

Le polyamide11 est préparé par auto-condensation d'un acide aminé, l'acide amino-11-undécanoïque, sous azote, à une température comprise entre 250°C et 280°C. Cette réaction de polycondensation est présentée sur la figure 1.19, ci dessous.



**Figure 1. 19.** Réaction de polycondensation du PA11.

Sa formule chimique est  $[-\text{C}=\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-]_n$  et celle développée est représentée sur la figure 1.20 :



**Figure 1. 20.** Représentation de l'unité récurrente du polyamide 11 en 3D.

Initialement, ce produit était orienté vers le marché des produits textiles, cependant les polyesters et autres polyamides l'ont conduit vers un développement dans le secteur plastique. Ces réorientations sont associées à ses caractéristiques techniques multiples : une résistance aux chocs, aux abrasions, aux fissures, une température d'utilisation élevée et un vieillissement à long terme. En outre, le PA11 possède de bonnes propriétés mécaniques dans un large domaine de température (entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $+170^{\circ}\text{C}$  selon la structure), une résistance élevée à la rupture en traction, une tenue en fatigue et une résistance aux solvants et aux huiles.

Le polyamide 11 a un fort potentiel pour la création de liaisons intermoléculaires attribuées à son groupement amide. Les ponts hydrogènes formés entre les chaînes de polymère expliquent son haut point de fusion, son excellente résistance chimique et mécanique mais aussi sa capacité d'absorption d'eau.

Ces propriétés offrent un large éventail d'application:

- Automobile : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatique, circuits hydrauliques et pneumatiques, pièces de transmission, recouvrement de pièces mécaniques.
- Médical: cathéters, seringues.
- Agro-alimentaire : films alimentaires, mousses, canalisations pour fluides alimentaires.
- Sports et loisirs : semelles de chaussures, éléments de raquette de tennis, têtes de marteaux.
- Aérospatiale : câblages électriques, tuyaux hydrauliques

On les trouve aussi dans le domaine des composites, comme matrice polymère avec renforts (fibres de verre ou de carbone) pour l'amélioration des propriétés mécaniques ou bien pour l'amélioration des propriétés autolubrifiantes (graphite). Cependant, le PA11 présente quelques faiblesses tels que: la grande sensibilité à l'humidité et à l'oxydation à haute température ainsi qu'une moindre résistance au feu.

### *II.3.3. Etude des propriétés des mélanges binaires PLA/PA11*

Actuellement, les mélanges à base de PLA et de PA11 revêtent un intérêt académique important. Nous allons à présent nous focaliser sur la littérature traitant uniquement ce type de mélange. Les travaux portant sur les mélanges de polylactide et de polyamide11 se concentrent sur l'étude de la miscibilité, de la cristallisation et des propriétés mécaniques. Ainsi, (**Stoclet *et al.*, 2011**) ont préparé des mélanges PLA/PA11 à différentes compositions

dans une extrudeuse bivis. Ils ont étudié les propriétés thermiques et mécaniques ainsi que la morphologie des mélanges élaborés. Ils ont constaté que bien que les mélanges de PLA et de PA11 considérés soient immiscibles, la dispersion microniques et sub-microniques des particules de la phase minoritaire dans la matrice observée par les photos MEB suggère l'existence d'une auto-compatibilité entre les deux polymères. Ils ont également montré que l'ajout du PA11 permet d'améliorer légèrement les propriétés mécaniques du PLA et vice versa. Cependant, l'amélioration de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction reste très limitée surtout avec des taux inférieurs à 50% de PA11. L'étude des propriétés thermique a montré que l'ajout du PA11 a décalé la température de cristallisation froide du PLA vers les basses températures ce qui permet de conclure que le PA11 a un effet nucléant sur le PLA favorisant ainsi la formation des cristallites.

(Patel et al., 2013) ont mélangé le PLA et le PA11 en présence du titanium isopropoxide comme agent compatibilisant. L'étude au MEB des échantillons a démontré que les polymères sont immiscibles et que les réactions de compatibilisation, si elles existent, ont été cachées par le phénomène de dégradation. Néanmoins, ils ont conclu que les mélanges présentent des propriétés intermédiaires entre les deux polymères ce qui peut être utile dans certaines applications, potentiellement à un coût réduit, comparativement au PA11 pur.

(Dong et al., 2013) ont essayé de compatibiliser le système PLA/PA11 en utilisant l'éthylène glycidyl méthacrylate-greffé-styrène-co-acrylonitrile (EGMA-g-AS), car le copolymère contient le groupe époxyde qui peut réagir à la fois avec les bouts de chaînes du PLA et du PA11. Trois stratégies différentes de mélangeage ont été réalisées: (I) PLA et EGMA-g-AS ont été mélangés d'abord puis ajout du PA11, (II) les trois composants sont mélangés simultanément, (III) mélanger PA11 et le EGMA-g-AS puis addition du PLA. Les observations morphologiques montrent une nouvelle structure appelée 'salami structure' dans laquelle des particules avec une taille d'environ 50 à 200 nm, sont dispersées au sein des nodules de la phase minoritaire (PLA ou PA11). Les propriétés physiques dépendent de la morphologie obtenue. Il a été démontré que le mélange avec la première stratégie dispose non seulement d'une ductilité améliorée mais aussi d'une excellente résistance aux chocs du film produit avec un module élevé.

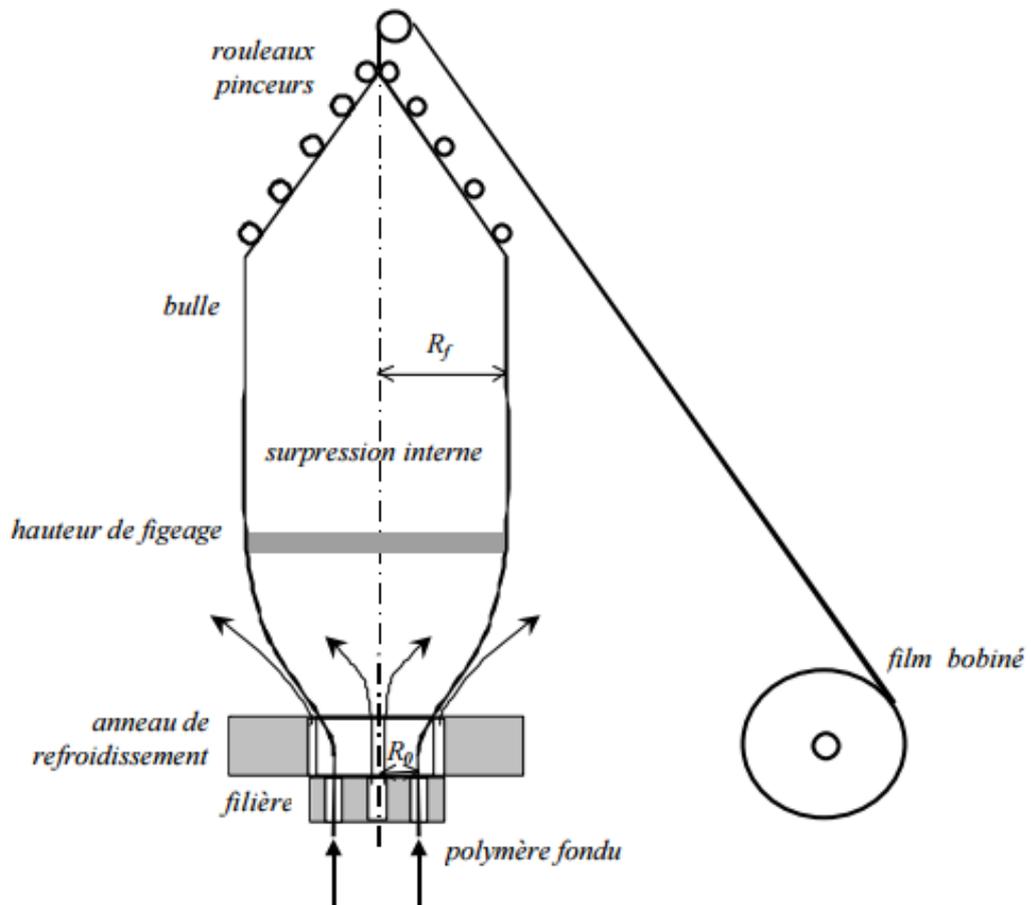
(Nuzzo et al., 2014) ont étudié l'effet de l'ajout de différents types de nanocharges (montmorillonite OMMT, sépiolite MS et nanotubes de carbone CNT) sur les propriétés du mélange PLA/PA11 à 70/30 avec une morphologie nodulaire. Les analyses morphologiques et thermomécaniques ont montré que les trois types de charges, localisés préférentiellement dans la phase minoritaire PA11, étaient tous capables de convertir la morphologie nodulaire du

mélange en une morphologie co-continue à condition qu'un taux critique de nanocharge soit dépassé.

(Rashmi *et al.*, 2015) ont développé des composites à base d'un mélange PLA/PA11 chargé de nanotubes de halloysite (HNTs). La morphologie des composites devient plus intéressante que le mélange seul avec une forte interface entre les deux phases même en présence de 2% seulement de HNTs. Une localisation sélective des nanotubes dans la phase PA11 a été observée. Le comportement mécanique montre une amélioration remarquable de l'allongement à la rupture (multiplié par un facteur de 43) ainsi que de la résistance aux chocs tout en conservant une rigidité et une résistance à la traction élevée.

### **III. Procédé extrusion gonflage**

Le procédé de gonflage de gaine (film blowing ou blown-film) est un procédé de fabrication de films plastiques très usuel. Son principe général est présenté sur la figure 1.21. Tout d'abord, le polymère est transporté, fondu et mis en pression dans une extrudeuse, ensuite, forcé à travers une filière annulaire. A la sortie de celle-ci, le tube de polymère fondu est étiré à l'aide de rouleaux pinceurs. Une surpression est créée à l'intérieur en insufflant de l'air par le centre de la filière, ce qui a pour effet le gonflement du tube qui forme ainsi une bulle (ou gaine). La bulle créée est refroidie par sa surface interne au moyen d'air soufflé uniformément par l'intermédiaire d'un système de refroidissement en anneau avec collerette (pour l'air de fixation) et venturi (pour l'air de refroidissement). L'air piégé à l'intérieur de la bulle se trouve à température souvent élevée, va réduire donc l'efficacité du refroidissement ; aussi, des dispositifs de refroidissement interne (Internal Bubble Cooling ou système IBC) ont été de ce fait développés. Ceux-ci renouvellent en permanence l'air intérieur en créant une circulation qui améliore le refroidissement. Le diamètre de la bulle et la pression intérieure sont contrôlés par un système de régulation pilotant l'entrée et l'échappement d'air.



**Figure 1. 21.** Schéma de principe du procédé du gonflage de gaine.

Le polymère subit donc un bi-étirage, transversal par l'action du gonflage et longitudinal par l'action des rouleaux pinceurs. Sous l'effet du refroidissement, le polymère se solidifie à une certaine hauteur, que l'on désigne sous le nom de « ligne de figeage ou de givrage » ou bien FLH (Frost Line Height). Dans le cas des polymères semi-cristallins, cette zone, plus ou moins bien identifiable, est le siège des phénomènes de cristallisation. Au-delà de cette zone, la bulle forme un tube de diamètre constant. Cette gaine est ensuite mise à plat par un système en V de rouleaux de guidage et par les rouleaux pinceurs, transportée par un système complexe de rouleaux pour être bobinée. Les dimensions des lignes de gonflage de gaine sont très variables selon le type de machine (laboratoire ou industrielle), les produits utilisés ainsi que l'application visée. Selon les cas, les films obtenus peuvent avoir des épaisseurs allant de 8 à 300  $\mu\text{m}$ , pour des diamètres de bulles variant entre la dizaine de centimètres et 6m.

Le bi-étirage subi par le film peut être caractérisé par deux paramètres :

- Le taux de gonflage BUR (Blow Up Ratio) définit l'étirage transversal induit par le gonflement :

$$\text{BUR} = \frac{\text{Rayon final de la gaine}}{\text{Rayon de la filière}} = \frac{R_f}{R_0} \quad (1.5)$$

- Le taux d'étirage TUR (Take-up Ratio) définit quant à lui l'étirage longitudinal induit par les rouleaux pinceurs:

$$\text{TUR} = \frac{\text{Vitesse de tirage des rouleaux}}{\text{Vitesse de sortie de filière}} = \frac{V_f}{V_0} \quad (1.6)$$

Les principaux avantages du gonflage de gaine sont :

- Sa grande flexibilité permettant la fabrication de films de différentes largeurs et épaisseurs avec le même outillage.
- Des investissements moins coûteux.
- Absence de défauts de bords rencontrés en cast-film (os de chien ou enrobage en co-extrusion).

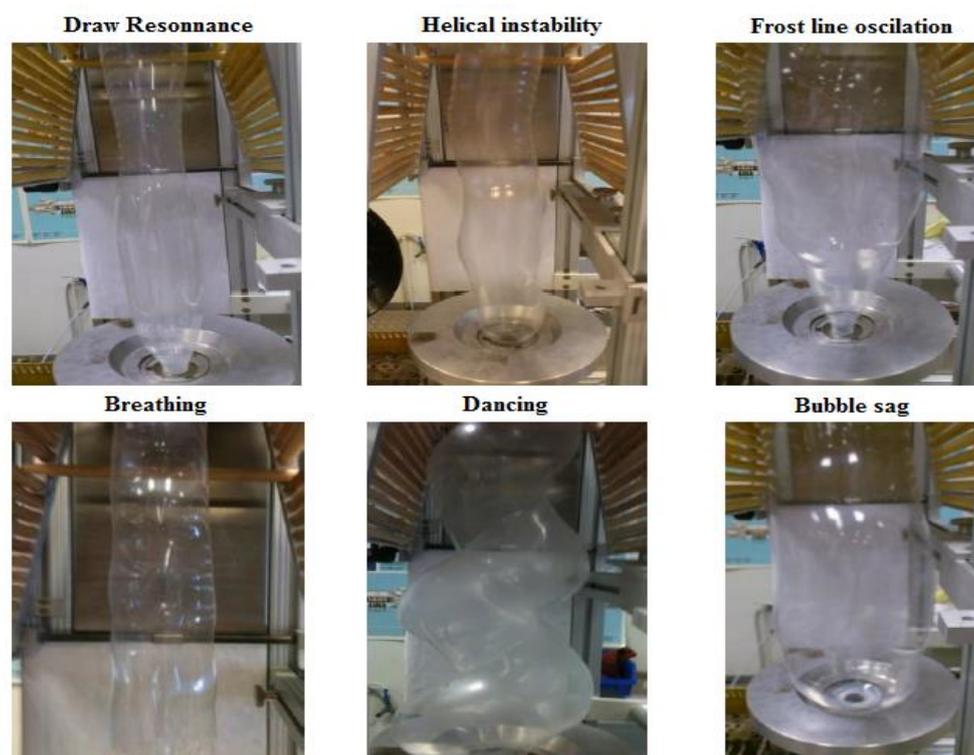
Depuis la première ligne industrielle expérimentée en 1939 aux Etats-Unis, le procédé a su s'adapter aux nouvelles matières apparues sur le marché ainsi qu'aux exigences accrues dans le domaine des applications. Initialement dédié à l'extrusion de polyéthylène basse densité (PEbd) pour l'emballage et la sacherie, sa technologie a suivi le développement des polyoléfinés (d'où sont issus encore aujourd'hui près de 90% des films produits) vers les polyéthylènes haute densité (PEhd) (**brevet Hoechst en 1953**) puis les polyéthylènes basse densité linéaire (PEbdl) (**brevet Union Carbide en 1977**) ou encore les nouveaux produits actuellement développés grâce à la catalyse de type métallocène. Il a bien entendu su également s'ouvrir à d'autres polymères utilisés pour leurs fonctionnalités spécifiques, comme les polyéthylènes fonctionnalisés par greffage ou copolymérisation (liants de coextrusion, produits barrière (EVOH)...), le polyamide (PA), le polychlorure de vinyle (PVC) et plus récemment le polyfluorure de vinylidène (PVDF) par exemple. Ainsi ont été développés de nouveaux systèmes de refroidissement plus performants (anneaux double flux, refroidissement interne) ou des filières de co-extrusion permettant la réalisation de structures aux propriétés améliorées ou aux fonctionnalités multiples (propriétés barrières, mécaniques...).

Cependant elles ont également fait apparaître dans certaines conditions des comportements instables auparavant non rencontrés. Ces instabilités engendrent des variations

dimensionnelles du film (épaisseur et largeur de la bulle) qui rendent délicat le conditionnement du film (bobinage) mais d'où découlent également des variations significatives des propriétés finales incompatibles avec les exigences du marché. Ainsi, l'instabilité du film créée a été d'abord rapportée par **Han et al. (1975 ;1977)**. Ils ont observé que l'abaissement de la température d'extrusion a stabilisé la bulle soufflée pour le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polyéthylène basse densité (PEBD). En outre, d'autres auteurs ont plus largement discuté des instabilités lors du traitement de film soufflé (**Kanai et al., 1984 ; Minoshima et al., 1986 ; White et al. 1987 ; Barq et al. 1990, Andrianarahinjaka et al., 1992**).

Les instabilités les plus connues sont : la résonance d'étirage « draw resonance », l'instabilité hélicoïdale, étranglements de la bulle...

La figure 1.22 décrit les différentes instabilités rencontrées lors de l'extrusion gonflage du PLA (**Al Itry , 2012**).



**Figure 1. 22.** Les différentes instabilités rencontrées lors de l'extrusion gonflage du PLA.

## Conclusion

Ce travail s'intéresse à l'élaboration d'un nouveau matériau filmogène multiphasique qui soit totalement issu de ressources renouvelables. Ainsi, l'utilisation du poly (acide lactique) s'est avérée pratiquement et économiquement très intéressante. En effet, ce

polymère de faible coût est issu de la fermentation de sucres ou d'amidon. Il est naturellement biodégradable et possède de nombreuses qualités techniques élevées ainsi que de bonnes propriétés mécaniques (rigidité). Cependant, sa fragilité importante limite son domaine d'application. Le mélange du PLA avec un polymère ductile, comme par exemple le PA11, lui permet de combler ce défaut tout en gardant son caractère bio-ressourcé.

Ce chapitre avait donc pour objectif de faire une étude de recherche bibliographique sur les mélanges de polymères en général et de bio-polymères en particulier et de mettre en exergue le développement très rapide ainsi que les diverses applications de ces matériaux pour des technologies beaucoup plus respectueuses de l'environnement. Ce travail a porté également sur le principe du procédé de mise en œuvre par extrusion gonflage de gaine.

La démarche adoptée pour cette thèse consistera alors à évaluer, à travers diverses formulations, les propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques et rhéologiques des nouveaux matériaux élaborés. Un intérêt particulier sera porté à la corrélation entre structure/ rhéologie/ procédé de mise en forme.

*Chapitre 2*

*Matériaux et techniques  
expérimentales*

## Introduction

Ce chapitre est dédié d'une part à la présentation des données techniques concernant les matériaux utilisés dans cette étude, les procédures d'élaboration des mélanges ainsi que la nomenclature des différentes formulations étudiées, d'autre part à l'exposition des différentes techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis d'analyser les propriétés des matériaux produits.

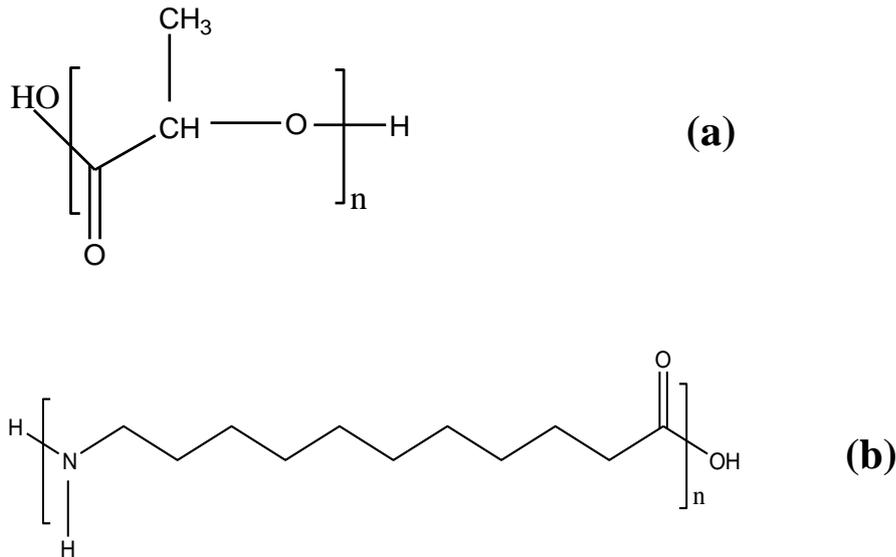
## I. Matériaux

### I.1. Polymères

Le Polyacide lactique utilisé dans cette étude est le PLA 2003D, fourni par la société NatureWORKS (USA). Il s'agit d'un polyester linéaire, semi-cristallin contenant 4.3% de D-isomère. Le Polyamide 11 est de grade BESNO P40 TL fourni par Arkema (France) sous le nom Rilsan. Les caractéristiques données sur les fiches techniques de ces polymères sont illustrées dans le tableau 2.1. Leurs structures chimiques sont représentées sur la figure 2.1.

**Tableau 2. 1.** Caractéristiques des polymères

Caractéristiques	Matériaux		Méthode de test
	PLA	Pa11	
Densité à 23°C (g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.05	Pycnomètre
Point de fusion (°C)	160	180	DSC
Transition vitreuse (°C)	55	45	DSC
Poids moléculaire (g/mol)	202980	25000	SEC
Module d'Young (MPa)	3610	320	ASTM D882
Allongement à la rupture (%)	6	360	ASTM D882



**Figure2. 1.** Structure chimique du (a) poly (acide lactique), (b) polyamide 11.

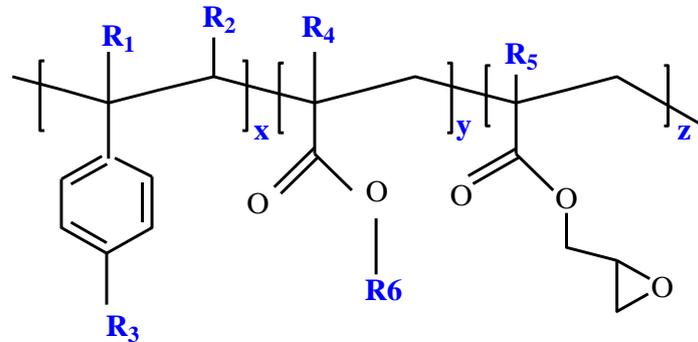
## I.2. Compatibilisants

### I.2.1. L'allongeur de chaîne Joncryl ADR®-4368

L'étude de l'interface dans les systèmes polymères multiphasiques est d'une importance fondamentale. En effet les interactions physiques et chimiques entre deux phases contrôlent l'ensemble des performances des mélanges de polymères. Une forte interaction conduit à une bonne adhésion et un transfert de contrainte efficace de la phase continue à la phase dispersée. Par conséquent, des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes sont abouties.

L'amélioration de l'adhésion dans un mélange de polymères implique l'ajout d'un compatibilisant qui doit être capable de créer des interactions spécifiques et/ou capable de réagir chimiquement avec les différentes phases existantes. Dans ce contexte, on peut trouver entre autres les copolymères greffés ou à blocs. Le choix du copolymère comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composant du mélange. Différentes appellations sont affectées à ces produits telles que : agents de couplage, tiers-corps, liants, promoteurs d'adhésion, compatibilisants, agents interfaciaux. Afin d'accomplir la compatibilisation notamment pour les mélanges PLA/PA11, l'oligomère commercial multifonctionnel styrène –acrylique (Joncryl ADR®-4368, BASF) a été utilisé. Ce produit est accepté pour l'emballage alimentaire par l'office de contrôle des médicaments et des produits alimentaires (FDA). Il contient 9 fonctions glycidyl méthacrylate

(GMA). Les groupes réactifs du Joncryl sont les époxydes contenus dans les fonctions glycidyl méthacrylate (Figure 2.2). Les fonctions époxydes sont effectivement réactives avec les bouts de chaînes  $-OH$  et  $-COOH$  du PLA ainsi qu'avec les  $-COOH$  et  $-NH_2$  situés aux extrémités des chaînes PA11.



**Figure 2.2.** Structure générale de l'allongeur de chaîne Joncryl ADR®-4368. R1-R5 sont des H et CH<sub>3</sub>, R6 est un groupe alkyl. X, Y and Z sont entre 1 and 20.

### I.2.2. BPMS-260

Paraloid BPMS-260 (BPMS), utilisé comme compatibilisant physique des mélanges PLA/PA11, a été fourni par la Compagnie Rhom and Haas. Il s'agit d'un additif acrylique conçu à améliorer le comportement à l'écoulement du PLA. C'est un terpolymère contenant du polystyrène (PS), du polybutadiène (PB) et du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA). Il est conforme aux exigences européennes et américaines pour des applications de contact alimentaire.

## II. Elaboration des mélanges

La mise en œuvre des mélanges est une étape primordiale par son influence sur les caractéristiques du produit élaboré. En fait, la technique ainsi que les paramètres d'élaboration sont essentiels vis-à-vis les performances désirées du mélange. Le procédé de mise en forme employé dans ce travail est l'extrusion bivis qui est une technique classique adéquate pour l'élaboration des mélanges de polymères.

### II.1. Extrusion bivis

L'élaboration des mélanges par le procédé d'extrusion bivis est couramment utilisée dans l'industrie de la plasturgie depuis 1935 (Vergnes *et al.*, 2000). Ce procédé permet de

réaliser des mélanges en continu par l'intermédiaire d'un système rotatif de deux vis dans un fourreau réglé en température. La machine est généralement alimentée par la trémie, via un doseur volumétrique ou massique, en matière solide (poudre ou granulé) qui est d'abord convoyée, puis fondue ou plastifiée, et qui s'écoule enfin à l'état fondu, avant d'être mis en pression pour passer à travers la filière et sortir sous forme de jonc ou de profilé. La section est ensuite solidifiée par refroidissement. Le fonctionnement des extrudeuses bavis est sensiblement différent de celui des monovis. Dans les extrudeuses monovis, le convoyage se fait sous l'effet des forces de frottement s'exerçant entre les granules, la vis et le fourreau, alors que dans les extrudeuses bavis, le transport solide a lieu grâce à l'effet de déplacement positif des vis interpénétrées, qui agissent comme une pompe à engrenage. En conséquence, le transport solide peut se faire en l'absence de remplissage complet des chenaux de la vis et la plupart des machines bavis fonctionnent en n'étant que très partiellement remplies.

On peut distinguer différentes classes d'extrudeuses bavis répertoriées selon divers critères:

- le sens de rotation des vis (co-rotative ou contre-rotative),
- l'interpénétration des vis (tangentes, partiellement ou complètement interpénétrées),
- le nombre de filets par vis,
- le type de vis (parallèles ou coniques),
- le profil de vis modulable ou non.

La combinaison des différents critères est possible et le choix d'une configuration va dépendre essentiellement de l'application recherchée et du matériau que l'on veut mettre en œuvre. Dans notre cas, il s'agit d'élaborer des mélanges à base de deux polymères biosourcés. Le but est d'assurer une bonne distribution et la dispersion la plus homogène possible des polymères. Donc, on peut favoriser des zones de malaxage qui augmentent le cisaillement appliqué à la matière, ou bien on peut favoriser la dispersion en jouant sur les emplacements des divers éléments constituant le profil de vis.

L'extrudeuse bavis corotative interpénétrée à profil modulable répond parfaitement à cette application. En effet, ce type de vis présente de meilleures caractéristiques concernant les mélanges distributifs et dispersifs, en comparaison avec leurs homologues de configuration contrarotative tangente ou interpénétrée (**Vergnes et al., 2000**). Cependant, l'état de dispersion dans les mélanges élaborés ne va pas dépendre uniquement du type d'extrudeuse utilisée, mais aussi des paramètres d'écoulement du mélange dans l'extrudeuse (temps de séjour, taux de cisaillement...) qui sont déterminés par les paramètres opératoires de mise en œuvre (débit d'alimentation, vitesse de rotation de vis, température fourreau...) et par le profil de vis. En effet, la géométrie du profil de vis est complexe, à cause de la grande

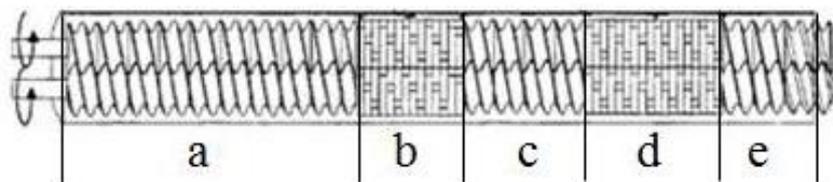
variété des éléments que l'on peut disposer le long de la vis. Ces éléments sont les éléments de vis, qui peuvent être à pas inverse (restrictif) ou à pas direct (convoyeur) et les éléments malaxeurs.

## II.2. Les conditions d'extrusion des mélanges

Les mélanges ont été réalisés dans une extrudeuse bavis Thermo Electron PolyLab System Rhecord RC400P, équipée de deux vis modulaires corotatives, à filets conjugués et interpénétrés. Le fourreau est composé de 5 zones, réglées individuellement en température. La filière utilisée est de type jonc de diamètre 4 mm. Les caractéristiques de cette machine sont les suivantes :

- Longueur des vis = 400 mm ; diamètre de vis = 16 mm (ainsi,  $L/D = 25$ ). Avant passage dans l'extrudeuse, les constituants des mélanges sont étuvés sous vide à 40 °C pendant 24 heures puis mélangés mécaniquement à froid.
- L'extrusion des mélanges a été réalisée avec une vitesse de rotation des vis de 40 rpm et un temps de résidence dans l'extrudeuse de 2 minutes.
- Le profil de température affiché au niveau des zones de régulation du fourreau, partant de la zone d'alimentation arrivant à la filière, a été maintenu à 175, 190, 200, 190 and 190°C.

La figure 2.3 présente le profil de vis, adopté dans notre étude.



**Figure2. 3.** Profil de vis adopté pour la réalisation des mélanges avec (zone a) :  $9 \times 16 \text{ mm} + 1 \times 8 \text{ mm}$  éléments de convoyage qui permettent le transport de la matière fondue, (zone b) :  $14 \times 4 \text{ mm}$  éléments de malaxage qui permettent de cisailier la matière fondue ; angle entre deux blocs consécutifs =  $60^\circ$ , (zone c) :  $4 \times 16 \text{ mm}$  éléments de convoyage, (zone d) :  $18 \times 4 \text{ mm}$  éléments de malaxage ; angle entre deux blocs consécutifs =  $60^\circ$ , (zone e) :  $4 \times 14 \text{ mm}$  éléments de convoyage.

En sortie de filière, l'extrudat sous forme de jonc subit un refroidissement par passage dans un bac d'eau froide. Le matériau est ensuite séché et découpé. Les granulés obtenus sont étuvés à 40°C pendant 24h afin éliminer l'humidité avant d'être injecter.

### II.3. Extrusion gonflage de gaine

Une ligne d'extrusion gonflage de gaine a été utilisée pour l'élaboration des films de PLA et ses mélanges. Cette ligne est constituée d'une extrudeuse baxis Thermo Electron Polylab System Rhecord RC400P de diamètre 16 mm et un rapport L/D égale à 25. Le profil de température utilisé est: 175, 190, 190, 180 and 175°C partant de la zone d'alimentation arrivant à la filière. Le polymère fondu est transporté jusqu'à une filière annulaire de 25 mm de diamètre. Un certain volume d'air est injecté, à l'aide d'une pompe, au fond de la filière pour gonfler le tube et former une bulle. Un anneau d'air est également utilisé pour refroidir rapidement la bulle chaude et solidifier à une certaine distance au-dessus de la sortie de la filière. Cette distance est généralement appelée Hauteur de figeage (FLH). Un jeu de rouleau guide le film à plat et la vitesse du dernier rouleau permet de fixer la vitesse du tirage. La figure 2.4 fournit une représentation schématique des différents éléments qui constituent la ligne utilisée.

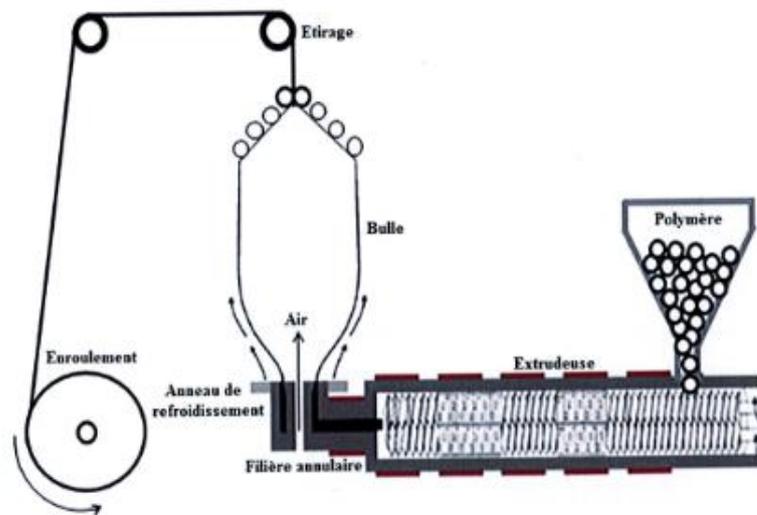


Figure2. 4. Ligne d'extrusion gonflage de gaine.

Pour ajuster l'épaisseur du film, les paramètres à régler sont le débit  $Q$  de l'extrudeuse et la vitesse d'étirage ( $V_t$ ). Le débit  $Q$  est égal à la masse du polymère extrudé pendant un temps  $t$ :

$$Q(Kg / s) = \frac{m(Kg)}{t(s)} \quad (2.1)$$

#### II.4. Composition et nomenclature des formulations préparées

Les matériaux élaborés dans notre étude, sont constitués de deux polymères bio-ressourcés à savoir le poly (acide lactique) et le polyamide 11. Ainsi, des mélanges aux différentes compositions (0, 20, 40, 60, 80 et 100% en masse de PA11) ont été préparés par pesée. Deux stratégies de compatibilisation ont été utilisées:

- la première par voie chimique et consiste à introduire le Joncryl ADR®-4368 contenant des fonctions époxydes (0.5, 0.7 et 1% en masse) suivant deux protocoles d'addition différents:(i) Introduction simultanée des trois composants dans l'extrudeuse, (ii) modification du PLA avec le Joncryl puis addition du PA11.
- la deuxième par voie physique en utilisant un additif acrylique le BPMS-260 (2.5 et 5% en masse).

En conséquence, nous allons nous intéresser essentiellement à l'étude des deux paramètres, à savoir la composition et la compatibilisation, sur les propriétés des mélanges élaborés. Le tableau 2.2 résume la nomenclature adoptée pour les différentes formulations préparées.

**Tableau 2. 2.** Nomenclature des différents mélanges préparés

Nomenclature	(% m) PLA	(% m) PA11	(% m) Joncryl	(% m) BPMS
Mélanges PLA/PA11 non compatibilisés				
PLA/PA11 (100/0)	100	0	0	0
PLA/PA11 (80/20)	80	20	0	0
PLA/PA11 (60/40)	60	40	0	0
PLA/PA11 (40/60)	40	60	0	0
PLA/PA11 (20/80)	20	80	0	0
PLA/PA11 (0/100)	0	100	0	0

Mélanges PLA/PA11 compatibilisés par voie réactive (Joncryl)					
1ère procédure	PLA/PA11/Jonc (99.3/0/0.7)	99.3	0	0.7	0
	PLA/PA11/Jonc (80/20/0.5)	79.6	19.9	0.5	0
	PLA/PA11/Jonc (80/20/0.7)	79.44	19.86	0.7	0
	PLA/PA11/Jonc (80/20/1)	79.2	19.8	1	0
	PLA/PA11/Jonc (0/99.3/0.7)	0	99.3	0.7	0
2ème procédure	PLA_Jonc/PA11 (80_0.5/20)	79.5	20	0.5	
	PLA_Jonc/PA11 (80_0.7/20)	79.3	20	0.7	0
	PLA_Jonc/PA11 (80_1/20)	79	20	1	0
Mélanges PLA/PA11 compatibilisés par voie interactive (BPMS_260)					
	PLA/PA11/BPMS (80/20/BPMS_2.5)	78	19.5	0	2.5
	PLA/PA11/BPMS (80/20/BPMS_5)	76	19	0	5

### II.5. Préparation des éprouvettes injectées

Les différents échantillons destinés à la caractérisation des mélanges PLA/PA11 ont été réalisés par le procédé de moulage par injection. Ce procédé consiste à ramollir la matière introduite sous forme de granules et à l'injecter sous pression à travers une buse vers l'empreinte d'un moule. La micro presse d'injection utilisée dans cette étude est une presse de marque Minijet. L'injection est effectuée à une température de 190°C et à une pression de 700 bars pour tous les mélanges. Cette technique permet de réaliser des éprouvettes de traction de type ISO 1/2, des éprouvettes parallélépipédiques pour l'essai thermomécanique de dimensions 14 x 8 x 0.8 mm ainsi que des disques pour la caractérisation rhéologique de diamètre 25 mm et de 2 mm d'épaisseur. Les éprouvettes et les disques formés subissent par la suite un étuvage sous vide à 40°C pendant une nuit avant d'être analysés.

### III. Techniques de caractérisation

#### III.1. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (plus communément désignée sous l'acronyme DSC pour Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour évaluer les transitions physiques des matériaux telles que la fusion, la cristallisation ou la transition vitreuse, mais aussi les réactions de polymérisation et plusieurs grandeurs thermodynamiques telles que la capacité thermique. Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre une référence et un échantillon, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau examiné. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme DSC. Le bilan thermique s'écrit donc :

$$Q = m C_p \Delta T \quad (2.2)$$

Avec :

- $Q$  : quantité de chaleur échangée en joule (J),
- $m$  : masse de l'échantillon en gramme (g),
- $\Delta T$  : différence de température en Kelvin (K),
- $C_p$  : capacité calorifique (J/g K).

Les analyses ont été exécutées sur appareil DSC de type TA Q20. Les rampes de température imposées sont de 10°C/min pour les cycles de chauffage et de refroidissement. Le balayage en température est effectué de 25°C à 200°C. Chaque échantillon subit deux cycles de chauffage-refroidissement. Le premier cycle a pour rôle d'effacer l'histoire thermomécanique de l'échantillon, les résultats des caractéristiques thermiques obtenus par DSC sont issus de la deuxième montée et de la deuxième descente en température et sont exploités avec le logiciel TA Universal Analysis et pour la détermination du taux de cristallinité, une valeur de 93 J/g a été prise comme enthalpie de fusion du poly (acide lactique), et une valeur de 200 J/g pour le polyamide 11.

### **III.2. Caractérisation morphologique**

#### *III.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

Les caractérisations morphologiques des différents mélanges, ont été effectuées par microscope électronique à balayage (MEB) grâce à un appareil Hitachi S3500. L'observation est réalisée sur des surfaces de rupture des échantillons cryo-fracturés dans de l'azote liquide afin d'éviter toutes déformations plastiques et altérations de la morphologie. Une métallisation à l'or est ensuite réalisée pour rendre le matériau conducteur en facilitant l'écoulement des charges électriques qui résultent de l'action du faisceau électronique sur l'échantillon.

#### *III.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET)*

La structure de l'additif acrylique BPMS-260 est évaluée par le microscope électronique à transmission MET (joel 2000 EX), à une tension d'accélération de 120 keV. Une fine coupe a été obtenue par ultramicrotomie à froid pour chaque échantillon, en utilisant un Ultracut E (Reichert &Jung) ultramicrotome. Les clichés de MET sont ensuite réalisés.

### **III.3. Caractérisation Rhéologique**

#### *III.3.1. Rhéologie linéaire*

Les propriétés rhéologiques à l'état fondu de notre étude ont été mesurés à l'aide d'un rhéomètre rotatif à contrainte imposée DHR-2(TA Instrument). Une configuration de type plan-plan a été utilisée avec un diamètre de plateau de 25 mm. Les échantillons, sous forme de disques injectés, sont introduits entre les deux plateaux à une température de 190°C sous une atmosphère d'azote afin d'éviter la dégradation thermique. Puis on descend le plateau supérieur jusqu'à avoir un entrefer entre les deux plateaux de 2 mm ensuite on enlève l'excès de matière. Pour chaque échantillon des balayages en fréquence de 100 à 0,01 rad/s sont réalisés. Le domaine linéaire, exécuté à 0,1 rad/s, élargi de 0,2 à 1000 Pa. Les balayages en fréquence se font dans le domaine linéaire à une contrainte imposée de 20 Pa. Toutes les mesures ont été effectuées sur des systèmes ayant atteint le palier de stabilité lors d'un balayage en temps à une fréquence de 1 rad/s et dans le domaine linéaire à une déformation de 10%.

### III.3.2. Rhéologie élongationnelle

L'élongation uniaxiale est effectuée sur le système de type SER2 (Sentmanat Extensional Rheometer) monté sur un rhéomètre rotatif DHR-2 (figure 2.5). Le dispositif expérimental est constitué de deux rouleaux contra-rotatifs qui imposent une vitesse de déformation contrôlée à l'échantillon fixé à l'aide de mors. On mesure le couple en fonction du temps, duquel on peut déduire la viscosité élongationnelle  $\eta_e$  en fonction du temps ou de la déformation. Les échantillons sous forme de films préparés par compression à 190°C sont, ensuite, découpés en éprouvettes rectangulaires ayant les dimensions suivantes: une épaisseur de 0.5 mm, une largeur de 10 mm et une longueur de 20 mm. On préchauffe le four à 190°C, les deux rouleaux sont positionnés de façon à laisser un entrefer de quelques dixièmes de mm entre le rouleau fixe et l'extrémité du support du rouleau mobile. On positionne l'éprouvette sur le support mobile (rouleau de gauche), on enfonce le clip en s'assurant que l'éprouvette est bien horizontale, on enfonce le clip sur le support fixe (rouleau de droite), on referme le four. On lance le test dès que la température du four est stabilisée. La gamme de vitesses de déformation appliquée sur nos éprouvettes est comprise entre 0.1 et 20s<sup>-1</sup>. Une caméra placée face aux rouleaux permet de suivre l'évolution de la largeur de l'éprouvette au cours du temps. En régime d'écoulement transitoire, la viscosité élongationnelle correspond à la croissance de la viscosité en cisaillement  $\eta_0^+(t)$  à un facteur 3 près :

$$\eta_e(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\varepsilon}} = 3\eta_0^+(t) \quad (2.3)$$

$\eta_e(t)$  marque la limite de la viscosité linéaire en écoulement élongationnelle. Elle est communément appelée viscosité Troutonienne.

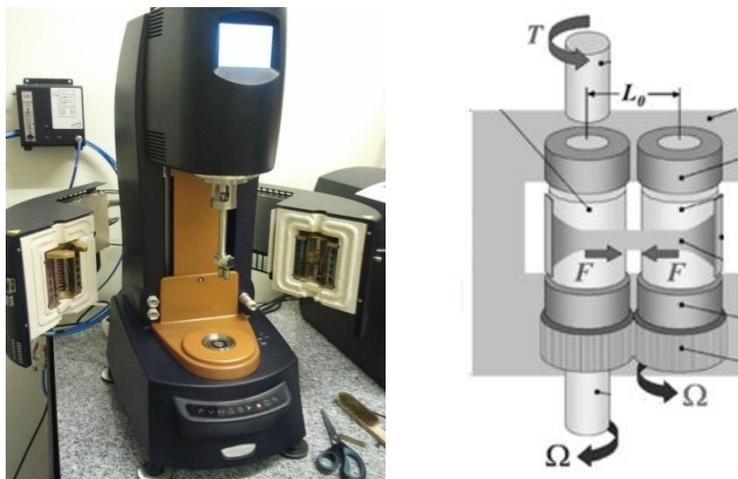


Figure 2. 5. Schéma du système SER2 montée sur un rhéomètre rotatif DHR-2.

### ***III.4. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)***

L'étude des propriétés thermomécaniques dynamiques est réalisée à l'aide de l'analyseur DMA Q800 (TA instrument). Des essais en tension sont effectués sur des éprouvettes rectangulaires de dimensions 14 x 8 x 0.8 mm<sup>3</sup>. Les mesures sont exécutés à une fréquence de 10 Hz et une déformation de 0.05%, sur une plage de température de 25 à 140°C; ceci, en utilisant une vitesse de chauffage de 3°C/min. Cet appareil permet de mesurer les propriétés rhéologiques à l'état solide d'un matériau en mode oscillatoire, dans des conditions de déformation, de fréquence et de température contrôlées.

Afin d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés thermo-mécaniques des mélanges PLA/PA11, des échantillons préparés par compression ont subi un recuit pendant trois heures dans un four à 90 ° C.

### ***III.5. Caractérisation mécanique (Essai de Traction)***

L'essai mécanique en traction permet de déterminer l'aptitude d'un matériau, soumis à un effort variable, à se déformer. Ce type d'essai est nécessaire afin de prévoir le comportement du matériau dans des conditions d'usage réelles. Le comportement mécanique des différents mélanges mis en œuvre a été réalisé à partir d'essais de traction uniaxiale sur une machine de traction type INSTRON à une vitesse de 5 mm/ min et à la température ambiante. Les éprouvettes testées sont de type haltères conformément aux spécifications des normes (éprouvette dite « ISO ½ »), d'essais normalisés (NF T 51-034) et sont soumises à une déformation, à vitesse constante jusqu'à rupture. Leur géométrie est détaillée sur la figure 2.5 et les dimensions respectives sont groupées dans le tableau 2. 3.

Les courbes de traction obtenues représentent la contrainte nominale ( $\sigma = F/S_0$ ) en fonction de la déformation nominale ( $\varepsilon = \Delta L /L_0$ ), ceci permet de déterminer la valeur du module d'élasticité, les contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture et les allongements correspondants.

**N.B.** Pour chaque mélange, les valeurs sont une moyenne réalisée sur 5 éprouvettes.

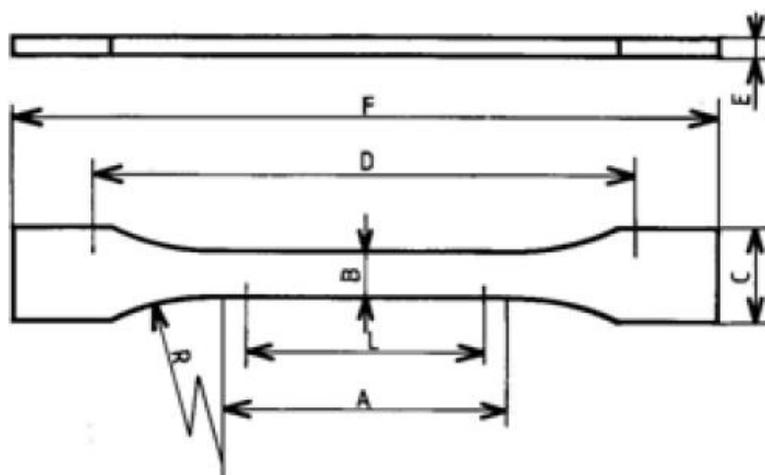


Figure 2. 6. Eprouvette haltère de traction –type ISO ( $1/2$ ).

Tableau 2. 3. Dimensions normalisées de l'éprouvette haltère

<i>L</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>R</i>
25 ± 0,5mm	30 ± 0,5mm	5 ± 0,5mm	2 ± 0,4mm	75 mm	10 ± 0,5mm	57,5 ± 3mm	30mm

Avec :

- *D* : distance initiale entre les mors ;
- *L* : distance entre les repères ;
- *A* : partie entre les congés.

*Chapitre 3*

*Elaboration et caractérisation des  
mélanges PLA/PA11*

## **Introduction**

Dans cette partie nous nous sommes donné pour objectif de préparer par voie fondue des mélanges de bio-polymères [poly (acide lactique) (PLA) / polyamide11 (PA11)], totalement issus de ressources renouvelables, aux différentes compositions. Le but est d'étudier la variation de différentes propriétés en fonction des taux massiques des phases en présences ; ceci, en vue déterminer la composition qui se prête le mieux à la transformation en films destinés à l'emballage alimentaire.

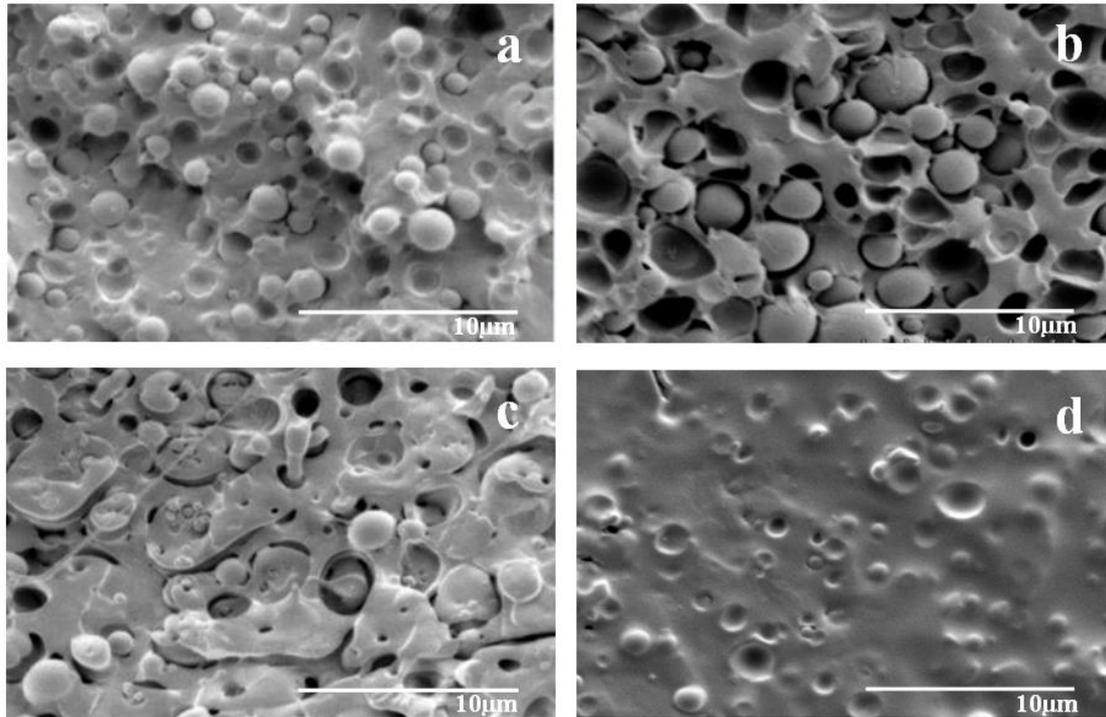
Il est à noter que l'intérêt majeur sur le plan écologique, de ce type de matériaux, réside dans leur aptitude de réduire la dépendance aux ressources pétrolières ainsi que dans leur disponibilité en grande quantité comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique. Dans ce contexte, le bio-polymère de notoriété est le PLA ; en effet, c'est un thermoplastique de grande diffusion, issu de la biomasse et très employé à l'échelle industrielle. Néanmoins, le PLA est connu par sa fragilité notable et par son instabilité thermique préjudiciable à sa transformation. Dans une perspective de remédier à ces déficiences, nous avons incorporé en mélange avec le PLA, un biopolymère issu de ressources renouvelables, le PA11 qui est connu pour son excellente ductilité, sa bonne stabilité thermique et sa résistance chimique élevée. Ainsi, l'influence de la composition sur les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques et thermomécaniques ainsi que sur la morphologie des mélanges élaborés, a été étudiée.

### **I. Etude des propriétés morphologiques**

Les morphologies des mélanges PLA/PA11 élaborés, aux différentes compositions, ont été étudiées par microscopie électronique à balayage [MEB type Hitachi S3500 (Tokyo, Japan)] ; ceci, afin d'apprécier la dispersion et la répartition du composant minoritaire dans la matrice continue et d'estimer l'adhésion à l'interface des deux phases.

L'observation a été réalisée sur des surfaces de rupture de joncs extrudés après cryofracture dans l'azote liquide, selon le protocole détaillé dans le chapitre 2.

Les micrographies ainsi obtenues pour les différents mélanges PLA/PA11 étudiés sont représentées sur les photos de la figure 3.1. Nous avons choisi, pour tous les échantillons analysés, une même échelle (10  $\mu\text{m}$ ) et un grossissement identique (x5000).



**Figure 3.1.** Photos MEB des surfaces de rupture des mélanges PLA/PA11 à différentes compositions (a) 80/20, (b) 60/40, (c) 40/60, (d) 20/80.

On observe sur les faciès de rupture des mélanges PLA/PA11 aux compositions extrêmes (80/20) et (20/80), photos (a) et (d), une morphologie nodulaire avec des particules de forme sphériques, de la phase minoritaire dispersées dans la phase continue majoritaire. La répartition de ces particules micrométriques, est homogène et leur distribution en taille paraît assez étroite. Comme on peut le voir pour ces compositions et notamment sur la photo (d) du mélange 20/80, la plupart des particules demeurent maintenues dans la structure avec absence de vide à l'interface des composants, alors que d'autres s'avèrent être arrachées lors de la rupture, laissant à la place des cavités. En revanche, pour le mélange homologue à la composition antonyme 80/20, photo (a), on observe l'existence de vides à l'interface qui entourent en partie la surface des particules dispersées ainsi que la présence d'un bon nombre de cavités correspondant à l'arrachement de certains nodules. De ce fait, à ces compositions, l'adhésion à l'interface entre les deux phases paraît moindre, particulièrement pour le mélange PLA/PA11, 80/20.

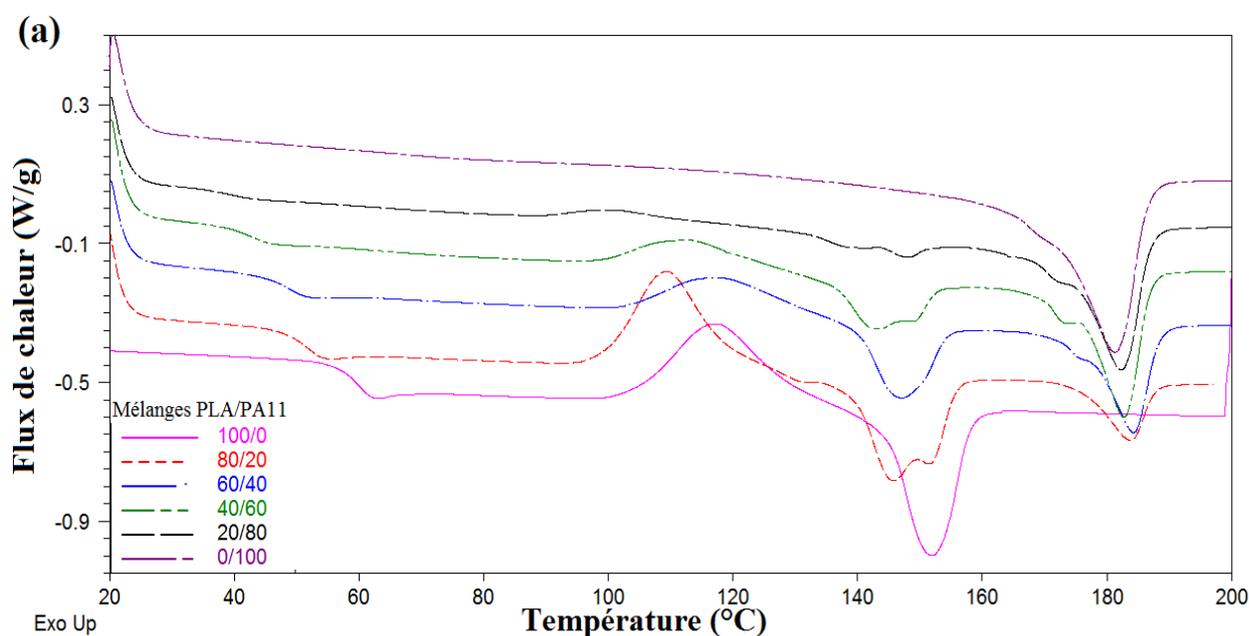
Concernant le mélange PLA/PA11 de composition intermédiaire, 60/40 (photo b), on remarque que la taille des particules dispersées de la phase PA11 minoritaire augmente avec le taux massique de celle-ci. Ces particules acquièrent une forme plutôt ellipsoïdale que parfaitement sphérique et leur distribution en taille s'élargie. D'un autre côté, pour le mélange de composition antagoniste, 40/60 (photo c), on observe une morphologie de type

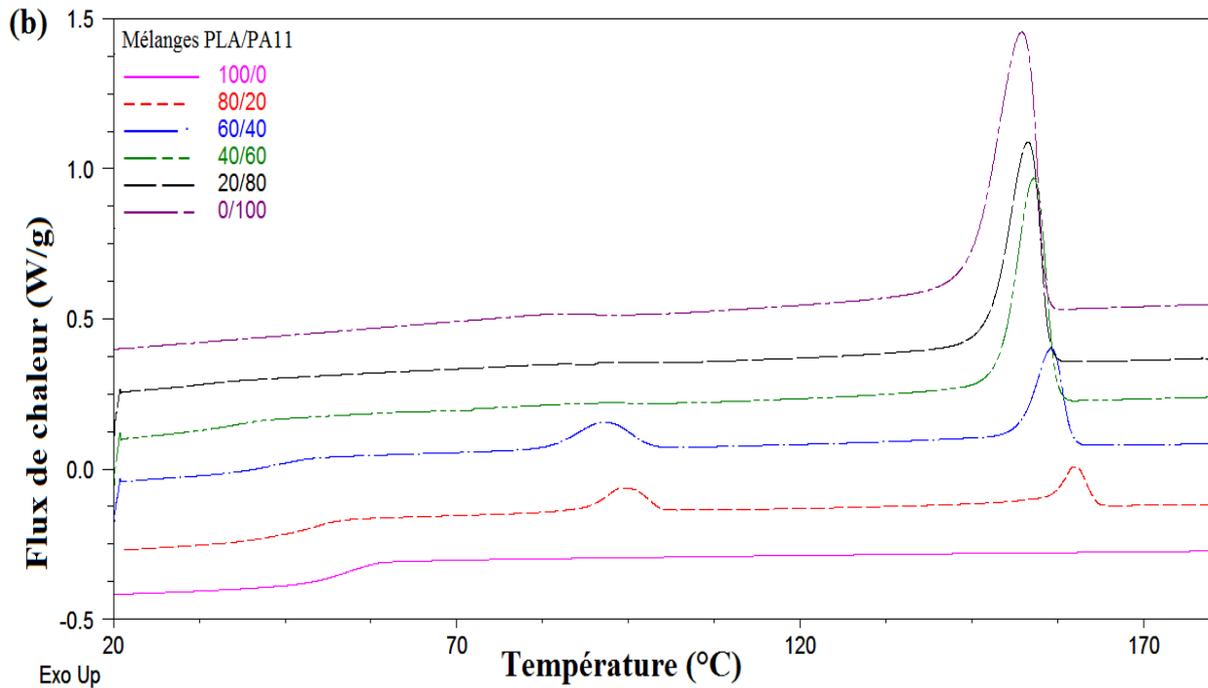
partiellement co-continue ; on distingue bien la présence d'amas de particules de la phase minoritaire PLA ayant déjà fusionnées ou en cours de fusion. Le taux de particules esseulées s'est considérablement atténué à travers le nombre réduit de cavités vides dues à l'extirpation des nodules lors de la rupture.

Ces morphologies sont typiques des mélanges de polymères immiscibles. Des structures similaires ont été obtenues par **Stoclet et al., 2011** et **Patel et al., 2013** pour les mélanges PLA/PA11.

## II. Etude des propriétés thermiques

La détermination des caractéristiques thermiques, des mélanges PLA/PA11 élaborés aux différentes compositions, a été réalisée par une série d'analyses calorimétriques différentielles, selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Les figures 3.2 (a et b) présentent les courbes obtenues par DCS, respectivement, lors de la deuxième montée en température (3<sup>ème</sup> cycle) et lors du refroidissement (2<sup>ème</sup> cycle), pour les composants PLA et PA11 purs et leurs mélanges PLA/PA11 aux diverses compositions.





**Figure 3. 2.** Courbes DSC obtenues pour les mélanges PLA/PA11 aux différentes compositions: (a) deuxième montée, (b) première descente.

Les caractéristiques thermiques obtenues par DSC de l'ensemble des formulations étudiées, sont consignées dans le tableau 3.1, en termes de températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation froide ( $T_{cc}$ ) et de fusion ( $T_f$ ), des enthalpies de cristallisation froide ( $\Delta H_{cc}$ ) et de fusion ( $\Delta H_f$ ) ainsi que du taux de cristallinité  $\chi_c$  (%). Le taux de cristallinité a été calculé à partir de l'équation ci-dessous :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{f * \Delta H_f^\infty} * 100 \quad (3.1)$$

Dans laquelle  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion (J/g) mesurée à partir du pic de fusion,  $\Delta H_{cc}$  est l'enthalpie de cristallisation froide (J/g),  $f$  est la fraction du polymère dans le mélange,  $\Delta H_f^\infty$  représente l'enthalpie de fusion pour un polymère 100% cristallin (93 J/g pour le PLA et 200 J/g pour le PA11), (Huang *et al.*, 1998 ; Zhang *et al.*, 2000).

**Tableau 3. 1.**Caractéristiques thermiques obtenues par DSC pour les différents mélanges PLA/PA11

Composition	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g) PLA	T <sub>f</sub> (°C)		ΔH <sub>f</sub> (J/g)		X <sub>c</sub> (%)	
				PLA	PA11	PLA	PA11	PLA	PA11
100/0	54	117	19.9	152	-	23.4	-	3.7	-
80/20	48	110	16.6	148	183	19.5	7.7	3.9	19.3
60/40	41	115	7.8	146	184	10.8	15.4	5.4	19.3
40/60	37	111	5.5	143	183	8.4	20.7	7.8	17.3
20/80	34	100	1.6	141	182	2.8	23.5	6.5	14.7
0/100	-	-	-	-	180	-	43	-	21.5

Le poly (acide lactique) est un polymère très peu cristallin (presque amorphe) ; il possède un taux de cristallinité de 3.7%. L'évolution du flux de chaleur, lors de la montée en température, montre que le PLA présente une transition vitreuse située à 53°C et un pic endothermique associé à sa fusion vers 152°C. Lors du refroidissement, aucun pic de cristallisation n'a été détecté à cause de la cinétique de cristallisation très faible du PLA. Ainsi, une vitesse de 10°C/min paraît assez rapide et n'octroierait pas un temps suffisant aux chaînes pour qu'elles puissent cristalliser. Plusieurs études antérieures ont affirmé la cinétique de cristallisation lente du PLA (Al Itry *et al.*, 2012 ; Mallet *et al.*, 2014).

Par contre, au cours du chauffage les chaînes macromoléculaires peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour commencer à se mouvoir et de finir par adapter des repliements qui soient favorables à leur cristallisation. Ainsi, un pic exothermique apparaît aux alentours de 117°C, lors du chauffage, qui correspond à la cristallisation froide du PLA.

En revanche, le polyamide 11 est un polymère semi cristallin et son taux de cristallinité est estimé à environ 21.5%. Un pic de fusion apparaît pendant le chauffage à une température de 180°C alors qu'un pic de cristallisation est observé à 160°C au cours du refroidissement. La transition vitreuse n'a pas pu être détectée et ce, probablement à cause de la vitesse relativement élevée de chauffe.

Pour les mélanges PLA/PA11, on observe la présence d'une seule transition vitreuse. La température correspondante à cette transition diminue avec le taux de PA11 contenu dans le mélange. En effet, celle-ci passe de 53°C pour le PLA pur à 34°C pour la composition PLA/PA11, 20/80. Cette diminution peut être attribuée à l'existence d'une certaine compatibilité, ne serait-ce partielle, entre les deux polymères composants. Par ailleurs, les observations morphologiques de faciès de rupture effectuées (photos de la figure 3.1), révèlent bien que les particules de la phase dispersées, n'ayant pas été arrachées, ne paraissent pas entièrement désolidarisées de la matrice continue ; ainsi, l'espace vide, quand il existe, n'occupe qu'en partie l'interface entre les deux phases.

L'ajout du PA11 semble avoir un effet significatif sur le processus de cristallisation du PLA. Aussi, sa présence induit une diminution de la température de cristallisation froide  $T_{cc}$  du PLA qui passe de 117°C pour le PLA pur à 100°C pour le mélange contenant 80% de PA11, soit une variation de 17°C (tableau 3.1). Ceci est une indication quant à l'effet nucléant du PA11. De plus, cette cristallisation prématurée est ponctuée par la formation de deux populations de cristallites  $\alpha$  et  $\alpha'$ , acquiesçant des structures et/ou des tailles différentes au sein du polymère, qui vont fondre à des températures distinctes. Ceci justifie l'apparition d'un double pic endothermique de fusion suite à l'ajout du PA11 (figure 3.2 (a)). Ce phénomène a été étudié par **Stoclet, 2009** et **Houichi et al., 2015** pour le PLA. D'autres travaux de recherche ont observé ces mêmes effets pour le PET, le PP et le PBT (**Sweet et al., 1972 ; Labour et al., 2001 ; Yeh et al. 1989**). Egalement, on note un léger accroissement du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) du PLA en fonction du taux massique de PA11 dans le mélange (tableau 3.1).

Au cours du refroidissement, on note la présence d'un pic exothermique, pour les mélanges PLA/PA11, aux alentours de 160°C, qui est attribué à la cristallisation du PA11. Pour les compositions ayant des taux  $\leq 40\%$  de PA11, on observe l'apparition d'un deuxième pic exothermique vers 90°C. Cet effet est associé à la cristallisation fractionnée qui dépend largement de la taille et de la distribution en taille des particules dispersées de la phase minoritaire PA11. De ce fait, l'existence de nodules, de taille très réduite, engendre une augmentation du nombre de particules par unité de volume et favorise la cristallisation fractionnée. Ce phénomène apparaît lorsque le nombre d'hétérogénéités présentes dans la phase dispersée et induisant la nucléation est inférieur au nombre de gouttelettes fines PA11 générées dans le milieu. Ces dernières, se comportent comme des centres de germination et de nucléation où la cristallisation du PA11 émane d'un mécanisme de germination homogène. Par contre, dans les particules PA11 de plus gros diamètre, le phénomène de nucléation, demeure principalement hétérogène avec présence de nucléons amorçant la cristallisation.

Plusieurs études se sont intéressées à ce phénomène de cristallisation fractionnée pour différents mélanges de polymères (**Frensch *et al.*, 1989 ; Sanchez *et al.*, 2006 ; Jin *et al.*, 2007**).

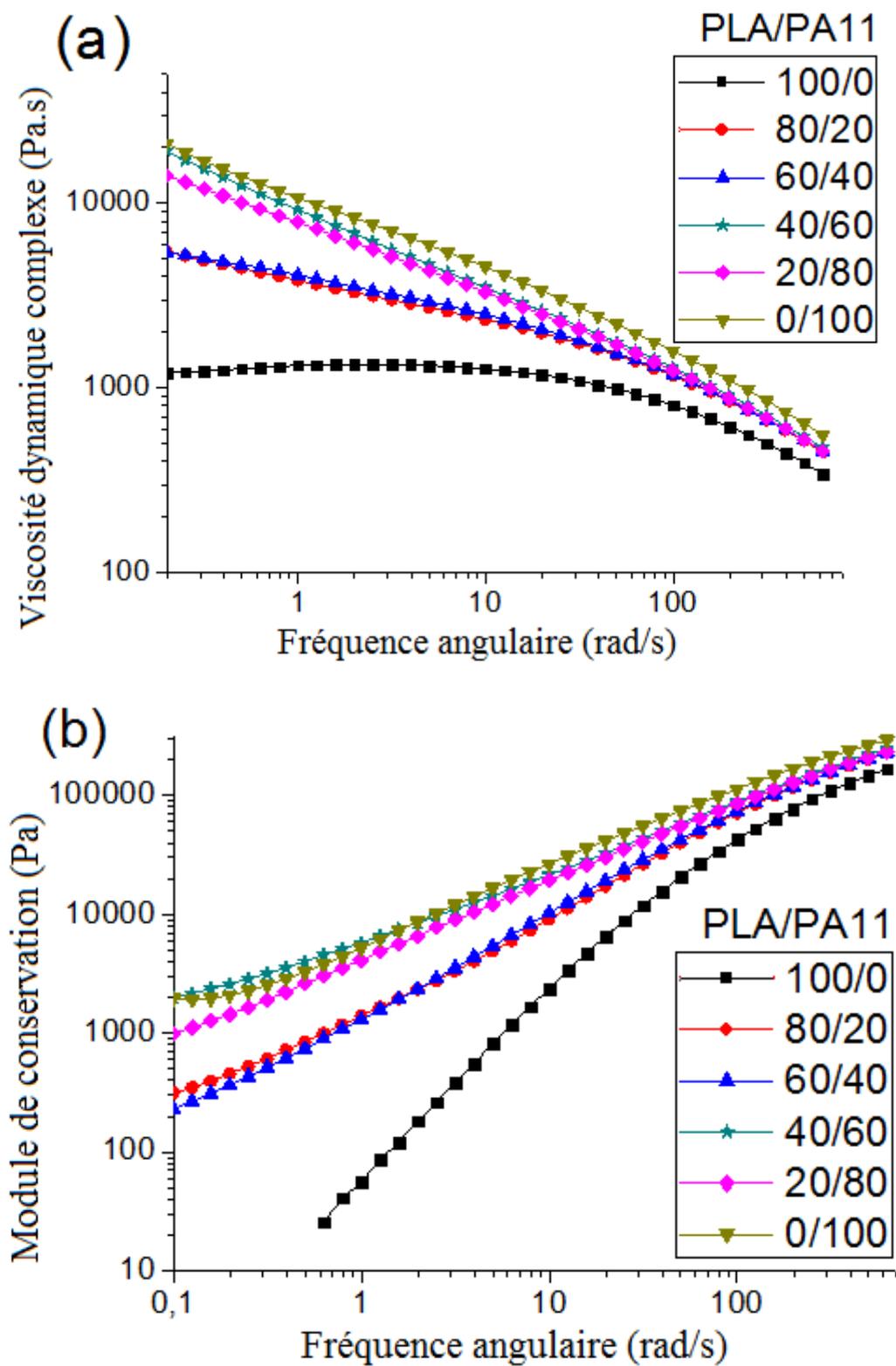
Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **Stoclet *et al.*, 2011** et **Nuzzo *et al.*, 2012** qui ont étudié les mélanges PLA/PA11 à différentes compositions. Ils ont montré que d'une part, l'ajout du PA11 influe le processus de cristallisation du PLA en jouant le rôle de nucléants et d'autre part, la germination homogène a lieu au sein des particules de PA11 lorsque celles-ci sont finement dispersées dans la matrice PLA.

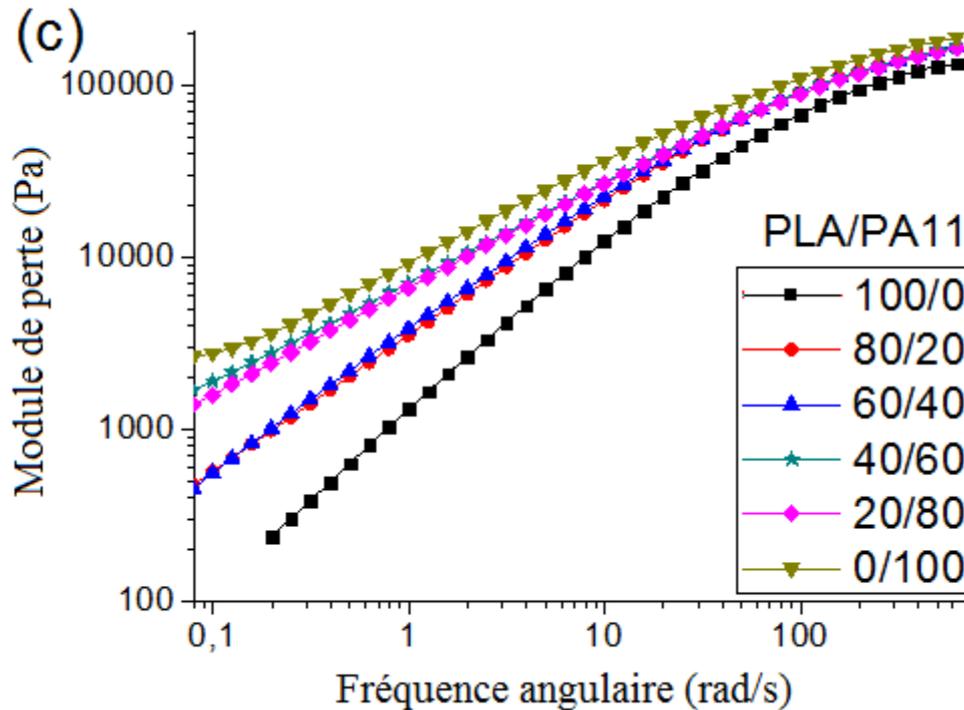
### **III. Etude des propriétés viscoélastiques à l'état fondu**

La rhéologie d'un mélange de polymères est très sensible à la microstructure du système, aux propriétés viscoélastiques des phases en présence, aux interactions entre les composants et aux paramètres de mise en œuvre. L'étude des propriétés rhéologiques constitue donc un moyen adéquat permettant d'apprécier l'adhésion à l'interface entre les constituants et d'évaluer la stabilité des formulations vis-à-vis des conditions d'élaboration. Le comportement viscoélastique à l'état fondu, des mélanges aux différentes compositions, a été étudié en régime dynamique au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée DHR-2 (cf. chapitre 2). Un balayage en fréquence est effectué pour des pulsations allant de 0.1 à 628 rad/s à une température de 190°C. Afin de déterminer le domaine viscoélastique linéaire, des balayages de contraintes ont été aussi réalisés sur un intervalle de 0,2 à 1000 Pa, à une fréquence constante de 0.1 rad/s. Toutes les mesures viscoélastiques ont été faites une fois les systèmes auraient atteint leur état de stabilité thermique. La stabilité des échantillons de mélanges a été supputée par des analyses préliminaires en fonction du temps à une fréquence de 0.1 rad/s et à une contrainte de 20 Pa (domaine linéaire).

#### **III.1. Balayage en fréquence**

Les courbes a, b et c de la figure 3.3 représentent respectivement la variation, de la viscosité dynamique complexe ( $\eta^*$ ), du module de conservation ( $G'$ ) et du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence, dans le domaine linéaire, pour les différents mélanges PLA/PA11 étudiés, à la température 190°C.





**Figure 3.3.** Variation de la viscosité complexe  $\eta^*(a)$ , du module de conservation  $G'(b)$ , et du module de perte  $G''(c)$  en fonction de la fréquence, pour les différentes compositions PLA/PA11, à  $T=190\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figure 3.3(a) montre que le polyacide lactique dispose d'un plateau newtonien aux basses fréquences ( $< 10\text{ rad/s}$ ). Au-delà, un comportement pseudoplastique est observé au travers une diminution progressive de la viscosité dynamique complexe en fonction la fréquence. Le polyamide 11 présente quant à lui un comportement rhéofluidifiant sur tout le domaine de fréquences étudié. Bien que le PA11 possède des valeurs de masses molaires moyennes faibles par rapport au PLA, on remarque que, quel que soit la fréquence, il présente une viscosité  $\eta^*$  beaucoup plus élevée que celle du PLA. Ceci, pourrait être associé d'une part, aux interactions intermoléculaires circonscrites au sein du PA11 et d'autre part, à la polydispersité plus élevée du PA11 ( $I_p=2.19$ ) comparée à celle du PLA ( $I_p=1.95$ ). Ainsi, eu égard aux interactions électrostatiques (VDW) et aux liaisons hydrogènes (L.H), qui s'établissent entre les chaînes du PA11, un réseau de forces interactives s'érige dans le polymère et suscite une plus forte résistance à l'écoulement, contribuant de façon notable au comportement observé. Les liaisons physiques, assez énergétiques, en l'occurrence de type hydrogènes s'installant entre les groupements amides des chaînes PA11 induisent un rehaussement de la viscosité du polymère notamment aux basses fréquences. Au fur et à mesure que le cisaillement augmente, l'écart des viscosités entre les composants purs PA11 et PLA se réduit et les courbes  $\eta^*$  correspondantes présentent une convergence vers les hautes

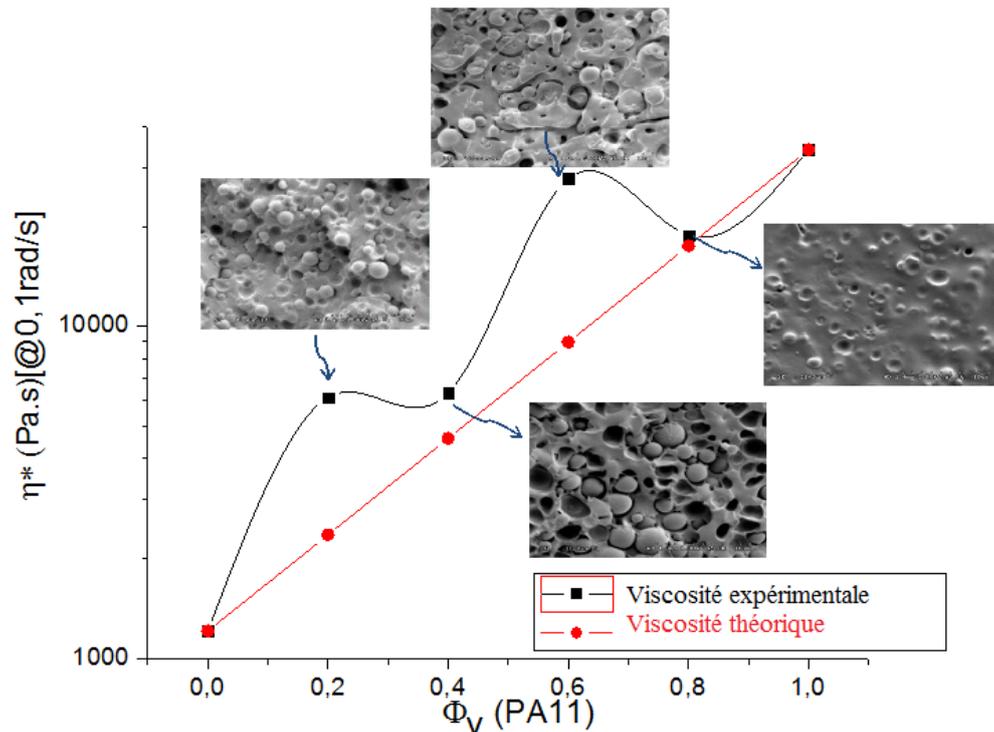
fréquences. Ce résultat est à l'origine de la destruction progressive des L.H ayant lieu dans le PA11 suite aux sollicitations soutenues et croissantes dans le milieu fondu. En outre, la masse des segments entre enchevêtrements de chaînes PA11 ( $M_e = 2000\text{g/mol}$ ) est plus faible que celle du polymère PLA ( $M_e = 9000\text{g/mol}$ ); de ce fait, la densité des nœuds d'enchevêtrements plus importante dans le PA11, pourrait contribuer aussi à l'augmentation de la viscosité de ce composant (**Dorgan et al., 1999 ; Wu et al., 1992**).

Pour les mélanges PLA/PA11, le comportement rhéologique aux basses fréquences semble être régi par la présence du PA11 même pour la composition 80/20. En effet, ils présentent un comportement rhéofluidifiant plus prononcé que celui du PLA seul, sur tout le domaine de fréquences (figure 3.3 (a)). Les modules de viscosités complexes des mélanges réalisés aux différentes compositions sont tous compris entre ceux des composants purs. Aussi, nous étions emmenés à vérifier, sur les mélanges étudiés, la loi d'additivité logarithmique suivante (Equation 3.2):

$$\ln(\eta_{th}^*) = \phi_1 \ln \eta_{(1,0.1\text{rad/s})}^* + \phi_2 \ln \eta_{(2,0.1\text{rad/s})}^* \quad (3.2)$$

Dans laquelle  $\phi_1$  et  $\phi_2$  représentent les fractions volumiques respectivement du PLA et PA11 dans le mélange;  $\eta_{(1,0.1\text{rad/s})}^*$  et  $\eta_{(2,0.1\text{rad/s})}^*$  leurs viscosités correspondantes à une fréquence de 0.1 rad/s.

La figure 3.4 représente la variation des viscosités complexes, pour les diverses compositions PLA/PA11, mesurées expérimentalement ( $\eta_{ex}^*$ ) à une fréquence de 0.1 rad/s, en fonction de la fraction massique de PA11 présente dans le matériau. La morphologie associée à chaque composition est aussi indiquée. La droite obtenue représente l'évolution des viscosités théoriques ( $\eta_{th}^*$ ) calculées à partir de l'expression (3.2).



**Figure 3. 4.** Variation des viscosités complexes, expérimentales ( $\eta^*_{ex}$ ) et théoriques ( $\eta^*_{th}$ ), déterminées à la fréquence de 0.1 rad/s, en fonction de la composition à  $T=190^\circ\text{C}$ .

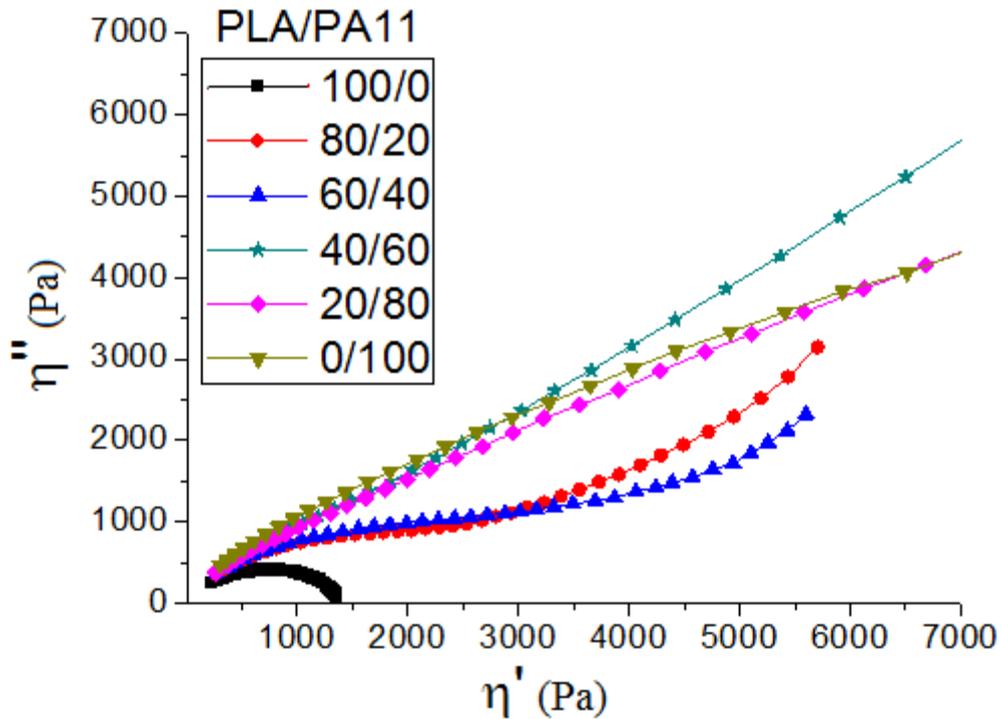
Les résultats montrent une déviation positive de la viscosité expérimentale par rapport aux valeurs théoriques pour les mélanges renfermant moins de 80% de PA11 mettant en évidence l'existence d'une miscibilité partielle entre les phases. Pour la composition PLA/PA11 à 20/80, la valeur expérimentale coïncide parfaitement avec celle déterminée théoriquement. Ainsi, la viscosité suit vraisemblablement la loi de mélange pour les compositions présentant des taux supérieurs à 80% de PA11.

On peut noter aussi que les modules aussi bien élastique ( $G'$ ) que visqueux ( $G''$ ) des mélanges PLA/PA11 (figure 3.3(b) et (c)) présentent des comportements à l'écoulement intermédiaires, compris entre ceux des polymères purs. A fréquence égale, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  sont fréquemment, d'autant plus élevées que le taux de PA11 dans le mélange est important. Ceci confirme l'efficacité du PA11 dans le rehaussement à la fois de la viscosité et l'élasticité par rapport à celles du PLA à l'état fondu.

Aux basses fréquences, un épaulement sur les courbes  $G'$  des mélanges PLA/PA11 est observé ; il est attribué à la relaxation élastique de forme des nodules dispersés. Des résultats similaires ont été obtenus, pour d'autres types de mélanges de bio-polymères, tels que ceux de PLA/PBAT aux diverses compositions (Gu *et al.*, 2008 ; Yuan *et al.*, 2009 ; Al Itry, 2012).

### III.2. Représentation de Cole-Cole

La figure 3.5 représente, la variation dans le plan complexe, de la partie imaginaire  $\eta''$  en fonction de la partie réelle  $\eta'$ , de la viscosité dynamique complexe  $\eta^*$ , ou diagramme de Cole-Cole. La courbe obtenue pour le composant PLA vierge est un arc de cercle avec un temps de relaxation moyen de 0.012 s. En revanche, pour le composant PA11 vierge, la courbe obtenue présente une allure qui traduit un temps de relaxation moyen très élevé des chaînes de ce polymère. De ce fait, pour les mélanges PLA/PA11 aux diverses composition, on remarque que l'addition de PA11 induit à une augmentation substantielle des temps de relaxation du système ; ceci, met en évidence encore une fois, que le comportement rhéologique à l'état fondu des mélanges est suggestionné par celui du PA11.



**Figure 3. 5.** Diagramme de Cole-Cole des mélanges PLA/PA11 et de leurs composants seuls, à  $T=190^{\circ}\text{C}$ .

### III.3. Spectre de relaxation

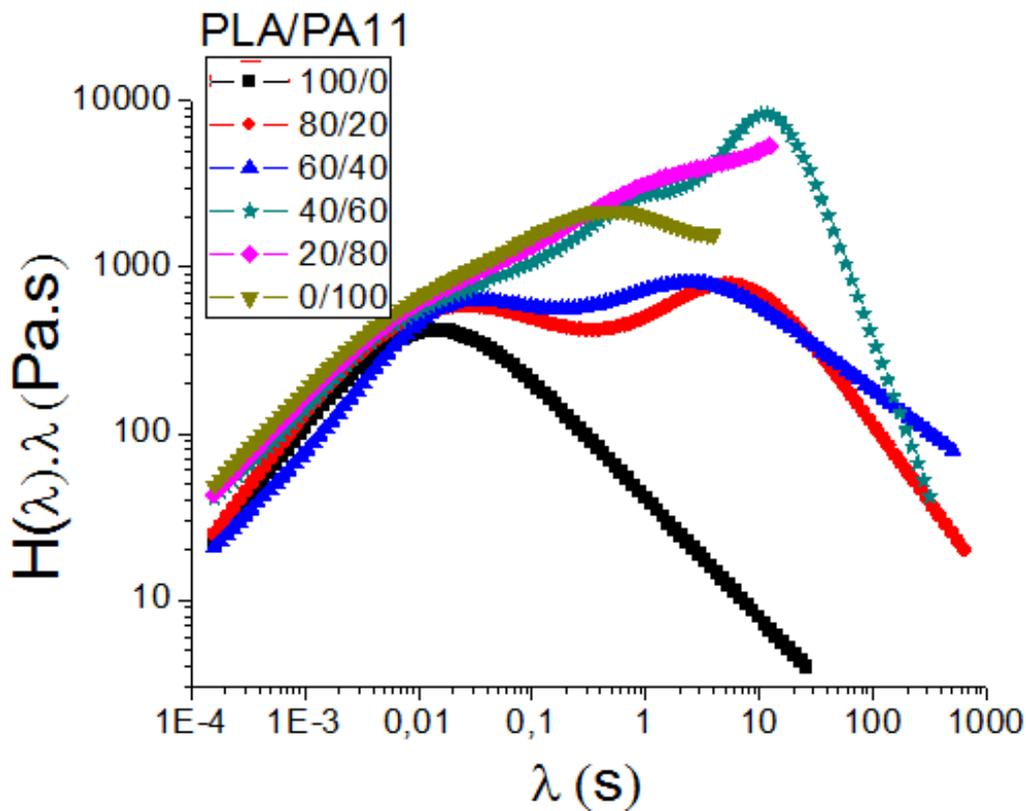
Dans le but d'entériner des explications plus précises sur le phénomène de relaxation, les spectres de relaxation  $\lambda.H(\lambda)$  en fonction du temps de relaxation  $\lambda$ , pour les différentes compositions étudiées, sont représentés sur la figure 3.6. Nous avons eu recours à  $G'$  et  $G''$  pour calculer la contrainte du spectre de relaxation  $\lambda.H(\lambda)$  des modules dynamiques, au moyen de la méthode de régularisation non-linéaire (**Honerkamp et Weeze, 1993**), comme indiqué par l'expression ci-après :

$$G^*(\omega, \lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda) i \omega \lambda}{\lambda(1 + i \omega \lambda)} d\lambda$$

Dans laquelle : “ $\omega$ ” est la pulsation de la fréquence et “ $\lambda$ ” est le temps de relaxation ;

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \quad G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \quad \eta_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda H(\lambda) d(\ln \lambda)$$

Les relaxations des chaînes macromoléculaires des polymères PLA et PA11 sont situées respectivement à 0.012 s et 0.5 s. Pour les mélanges PLA/PA11, on note la présence de deux pics de relaxation. Le premier qui apparaît aux temps courts, vers 0.01s, est associé à la relaxation de la phase PLA, alors que le deuxième qui s’établi aux environs de 10 s, est attribué à la relaxation de forme des particules dispersées. Le pic de relaxation de la phase PA11 qui demeure dissimulé pour les compositions à matrice PLA (80/20 et 60/40) devient discernable pour les compositions à matrice PA11 (40/60 et 20/80).

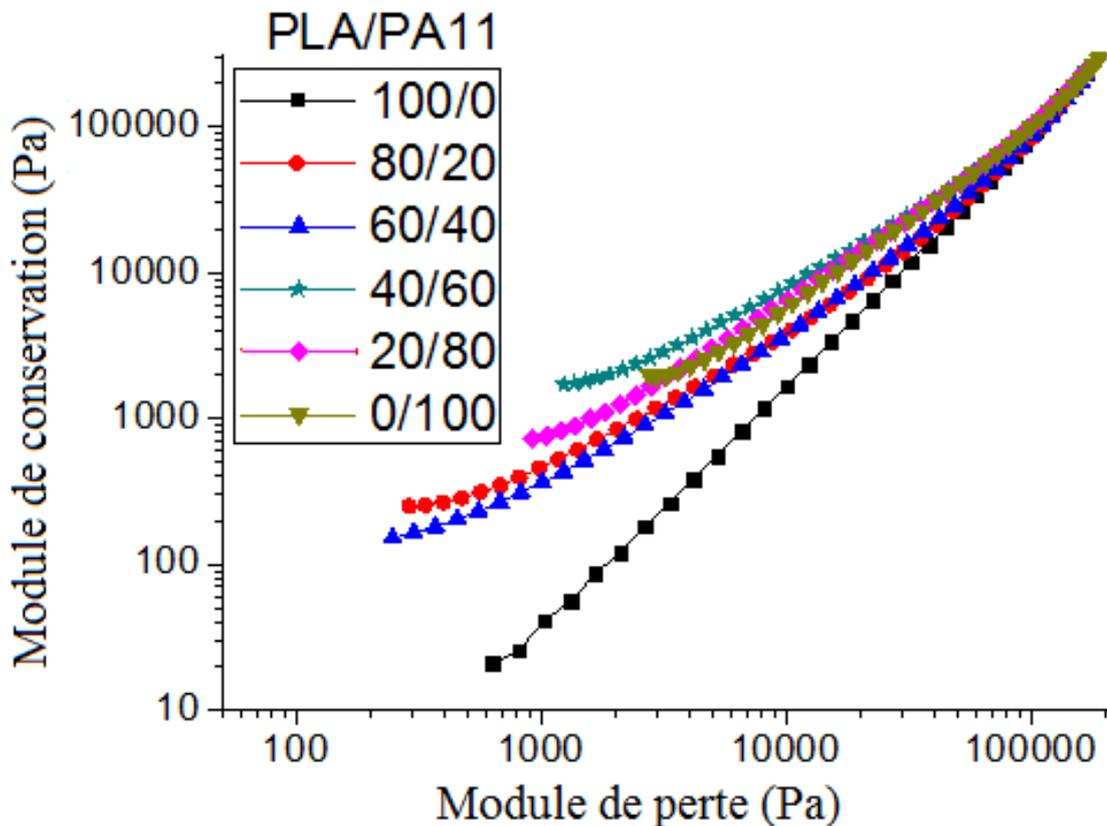


**Figure 3.** Spectres de relaxation des mélanges PLA/PA11 et de leurs composants vierges, à 190°C.

### III.4. Diagramme de Han

D'après Han *et al.* 1987, la compatibilité des polymères à l'état fondu dans un système multiphasique peut être appréciée grâce à une représentation de la variation de  $\log G'$  en fonction de  $\log G''$ , appelée diagramme de Han. Une corrélation linéaire dans ce diagramme est une indication quant au niveau élevé de compatibilité entre les phases en présence. Dans notre cas le diagramme de Han a été établi pour estimer la compatibilité du PLA et du PA11. Ainsi, si les composants sont compatibles, on observera une pente analogue pour les différentes compositions élaborées ; dans le cas contraire, les polymères constitutifs du mélange seront considérés comme étant totalement incompatibles.

La figure 3.7 représente le diagramme de Han pour nos échantillons de mélanges PLA/PA11 étudiés. On peut clairement observer que les différentes compositions présentent une corrélation non linéaire avec une dissemblance au niveau des pentes, mais qui apparaissent comme imparfaites, notamment pour les mélanges à matrice PA11 (20/80 et 40/60). Ces résultats soutiennent la présomption d'une miscibilité potentielle entre les phases PLA et PA11 de ces systèmes.



**Figure 3. 7.** Variation du module de conservation ( $G'$ ) en fonction du module de perte ( $G''$ ) pour les différentes compositions PLA/PA11, à  $T= 190^{\circ}\text{C}$ .

#### IV. Comportement viscoélastique à l'état solide des mélanges PLA/PA11

L'étude du comportement rhéologique à l'état solide a été réalisée au moyen d'un viscoélasticimètre type DMA Q800 (TA instrument), comme détaillé dans le chapitre 2.

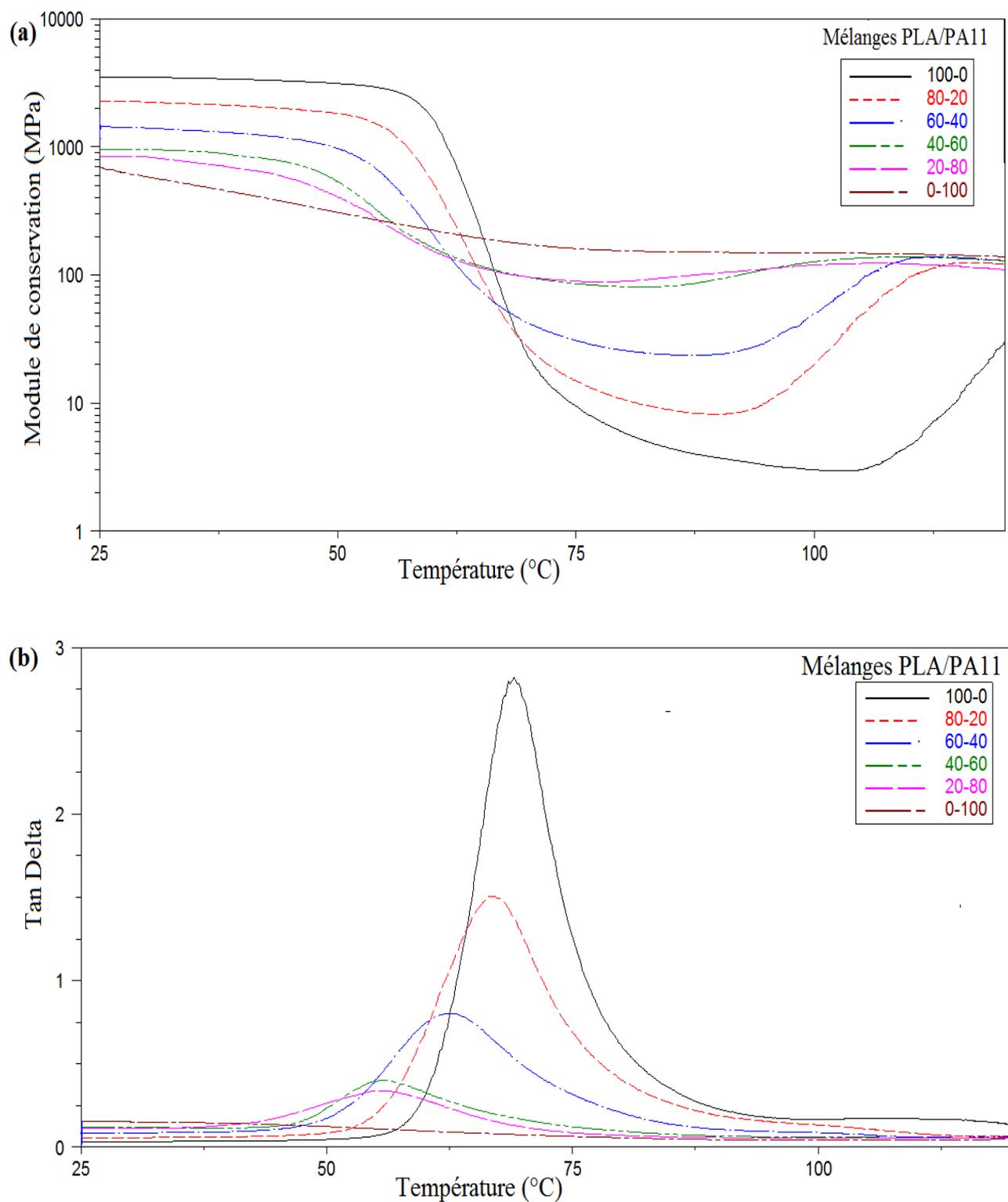
Les polymères semi-cristallins révèlent communément trois relaxations désignées par ordre décroissant des températures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et qualifiées respectivement de sur-vitreuse, vitreuse et sous vitreuse (Dimitrios, 2005):

- La transition  $\beta$  est attribuée à celle vitreuse classique  $T_g$  des zones amorphes des polymères semi-cristallins ; elle reflète une relaxation intermoléculaire avec mise en mouvement d'au moins une centaine d'atomes de carbone dans la chaîne.
- La transition  $\gamma$  est qualifiée de sous vitreuse, car elle apparaît à des températures inférieures à la transition vitreuse. Elle est liée à la mobilité d'une dizaine d'atomes de carbone présentant un mouvement de manivelle autour du tronc de la chaîne, résultat d'un effet combinée intramoléculaire localisé dans les régions amorphes.
- La transition  $\alpha$ , située entre les températures de transition vitreuse et de fusion, mais qui n'existe pas dans les polymères amorphes, est encore assez mal élucidée. Elle est supposée mettre en jeu des mouvements coopératifs intermoléculaires dans les régions cristallines. Son intensité ainsi que sa position sont fonction du taux de cristallinité et d'éventuelles modifications de la structure des chaînes par suite d'un traitement thermique ou d'orientation. Deux types d'hypothèses sont proposés pour expliquer l'origine de cette relaxation  $\alpha$  ; elle pourrait résulter du cisaillement de la phase amorphe du matériau astreinte entre des lamelles cristallines, ou bien du mouvement de rotation des chaînes autour de leur axe longitudinal à l'intérieur du cristal.

Nous allons examiner l'influence de la composition des mélanges élaborés sur les relaxations mécaniques des chaînes de polymères. Néanmoins, dans notre cas, seulement la principale transition ( $\beta$ ) associée à la transition vitreuse du constituant PLA a été observée.

Les courbes (a) et (b) de la figure 3.8 représentent les résultats obtenus des mélanges élaborés et de leurs composants en terme de partie réelle du module d'élongation dynamique complexe  $E'$  et de la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ).

Hormis le composant PA11 seul, pour toutes les autres compositions étudiées on assiste à l'apparition d'une relaxation associée à la transition vitreuse du polymère PLA.



**Figure 3. 8.** Variation (a) du module de conservation et (b) du  $\tan \delta$  des mélanges PLA/PA11 en fonction de la température.

Ainsi, les pics de relaxation localisés au niveau de  $\tan\delta$  et les transitions correspondantes au niveau de  $E'$ , montrent respectivement des intensités ainsi que des températures aux maximums des pics (figure 3.8 (b)) et des amplitudes de passages des états vitreux aux caoutchoutiques (figure 3.8 (a)) qui augmentent avec la teneur de PLA présente dans le système. Dans le tableau 3.2, nous avons consigné les valeurs des maximums des pics de relaxation de  $\tan\delta$ . En effet, d'après **Murayama, 1978**, dans un mélange de polymère, l'intensité de chaque pic est une caractéristique de la concentration relative des constituants. De ce fait, l'intensité du pic diminue quand le pourcentage du composant correspondant dans le mélange se réduit. Aussi, le déplacement des pics de relaxation des mélanges vers les basses températures, en fonction de la concentration de PA11, met en évidence l'existence d'une miscibilité partielle entre les deux phases (figure 3.8 (b)).

**Tableau 3. 2.** Températures des maximums des pics de relaxation de  $\tan\delta$

Compositions	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Température (°C)	69	67	62	56	55	--

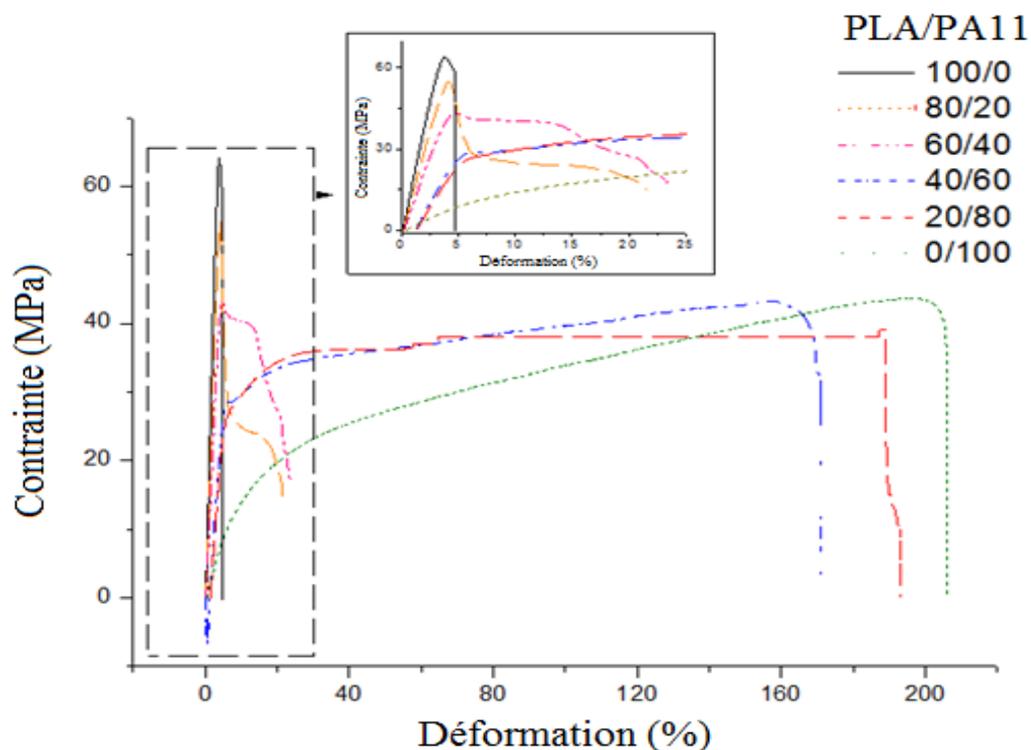
A l'état vitreux et au niveau du plateau caoutchoutique, les valeurs des modules de conservation  $E'$  des différents mélanges PLA/PA11 s'arrangent, en fonction de leur composition, entre celles des composants PLA et PA11 purs. Ainsi, aux basses températures, le plateau vitreux diminue en fonction du taux de PA11 contenu dans le mélange, alors que celui caoutchoutique, au-delà de la principale transition, augmente (figure 3.8 (a)). Ceci, est une indication quant à la moindre rigidité apportée par le PA11 au mélange, tout en améliorant par la même son élasticité.

Vers les hautes températures, après le plateau caoutchoutique, on assiste à un rehaussement du module  $E'$  proportionnel à la quantité de PLA présente dans le système (figure 3.8 (a)). Cet effet est associé à la cristallisation froide du PLA. De plus, aux températures supérieures à 100°C, le comportement thermomécanique dynamique des diverses formulations étudiées paraît devenir analogue à celui du PA11 pur, au travers la convergence des courbes du module de conservation  $E'$ .

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de **Stoclet et al., 2011** et **Nuzzo et al., 2012** qui ont étudié le comportement rhéologique à l'état solide de mélanges PLA/PA11.

## V. Etude des propriétés mécaniques

La figure 3.9 représente les courbes contrainte-déformation des différentes compositions étudiées. Aussi, dans le tableau 3.3 sont consignées les caractéristiques mécaniques des mélanges PLA/PA11 et de leurs composants PLA et PA11, en termes de module d'Young (E), de contraintes et de déformations à la fois élastiques ( $\sigma_e$  et  $\epsilon_e$ ) et à la rupture ( $\sigma_r$  et  $\epsilon_r$ ).



**Figure 3. 9.** Courbes contrainte-déformation des compositions PLA/PA11 étudiées.

**Tableau 3.3.** *Caractéristiques mécaniques en traction des compositions PLA/PA11 étudiés*

Composition	E (MPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$\varepsilon_e$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)
PLA/PA11_100/0	2060 $\pm$ 25	60 $\pm$ 4	3.8 $\pm$ 0.3	54 $\pm$ 3	6.0 $\pm$ 0.5
PLA/PA11_80/20	1640 $\pm$ 30	53 $\pm$ 2	4.0 $\pm$ 0.1	44 $\pm$ 4	20 $\pm$ 4
PLA/PA11_60/40	1250 $\pm$ 20	46 $\pm$ 3	4.0 $\pm$ 0.2	36 $\pm$ 3	23 $\pm$ 2
PLA/PA11_40/60	825 $\pm$ 35	43 $\pm$ 1	78 $\pm$ 16	30 $\pm$ 8	171 $\pm$ 20
PLA/PA11_20/80	650 $\pm$ 30	33 $\pm$ 2	94 $\pm$ 17	27 $\pm$ 9	196 $\pm$ 19
PLA/PA11_0/100	175 $\pm$ 10	42 $\pm$ 0.9	169 $\pm$ 27	39 $\pm$ 2	205 $\pm$ 26

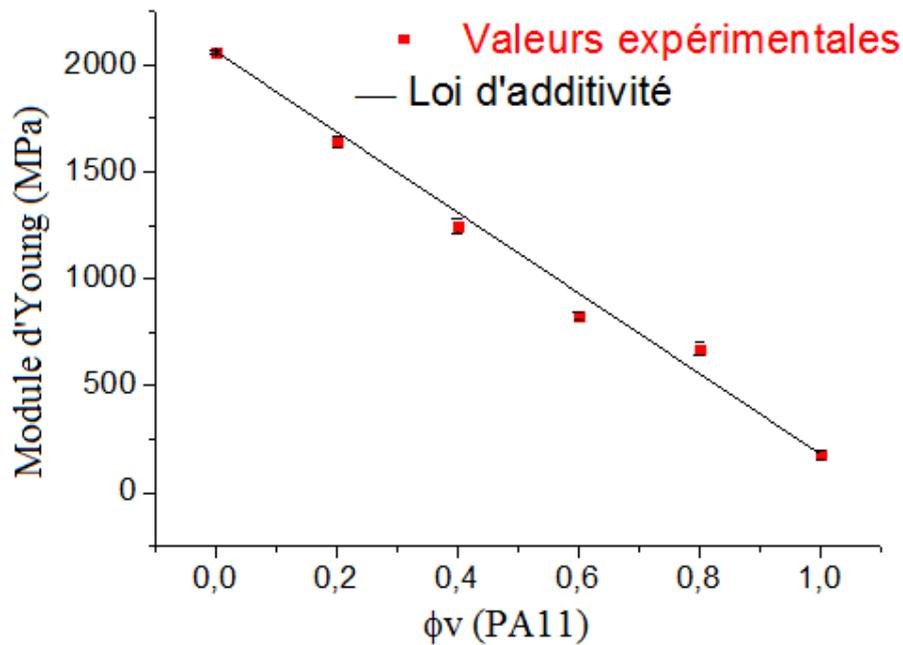
Le PLA seul présente manifestement un comportement en traction plutôt rigide et fragile, caractérisé par un module d'Young important ( $E \approx 2060$  MPa) et des allongements aussi bien élastique ( $\varepsilon_r \approx 3.8\%$ ) qu'à la rupture ( $\varepsilon_r \approx 6\%$ ) très faibles. En revanche, le PA11 présente quant à lui, un comportement sensiblement souple et ductile au travers d'une part, la moindre résistance à la déformation ( $E \approx 175$  MPa) et d'autre part, les allongements à la fois élastique ( $\varepsilon_e \approx 169\%$ ) et à la rupture ( $\varepsilon_r \approx 205\%$ ) très élevés (tableau 3.3).

Pour les mélanges PLA/PA11, le comportement mécanique en traction est en toute évidence régi par le composant matrice majoritaire. Ainsi, les compositions renfermant une quantité de PA11 inférieure à 40% en poids, montrent un comportement qui tend vers une certaine fragilité ; le domaine des grandes déformations est très restreint et la dislocation paraît prématurée (figure 3.9). En effet, de très légers débuts de déformation plastique avec des amorces de striction avant la rupture sont observés. De plus, les allongements à la rupture enregistrés, bien qu'ils accusent une amélioration, demeurent concis et ne dépassent pas les 25% (tableau 3.3). Eu égard aux observations morphologiques effectuées au MEB sur les mélanges de compositions 80/20 et 60/40 où le PA11 constitue la phase minoritaire dispersée (figure 3.1 (a) et (b)), l'adhésion à l'interface des composants est mauvaise et les vides circonscrivant les phases entraînent à fortiori une concentration des contraintes qui précipite la rupture du matériau.

Par contre, aux pourcentages massiques supérieurs (mélanges à 60 et 80% en poids de PA11), on note une transition avérée dans le comportement, du type fragile-ductile, avec

apparition d'une très importante déformation plastique et un allongement à la rupture dépassant les 150% (figure 3.9 et tableau 3.3). Ces résultats viennent corroborer les observations morphologiques réalisées sur les compositions 40/60 et 20/80, où le PA11 forme la matrice continue (figure 3.1 (c) et (d)), dans lesquelles nous avons décelé un affermissement de l'adhésion à l'interface, assurant ainsi la transmission des contraintes entre les deux phases du système.

Sur la figure 3.10, nous avons représenté la variation du module d'Young (E) en fonction de la composition.



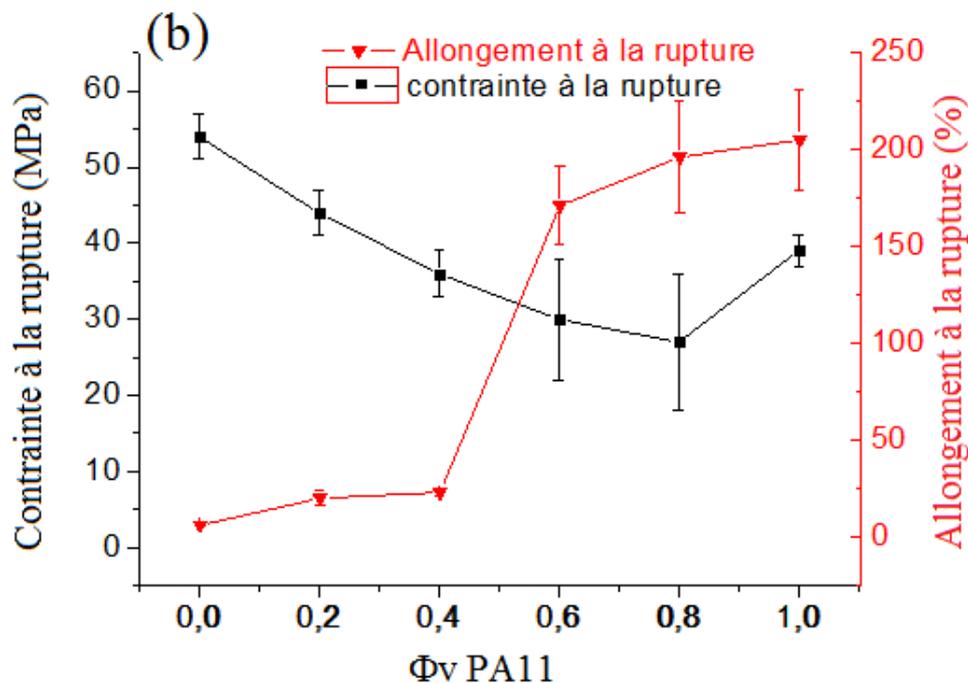
**Figure 3. 10.** Variations du module d'Young des mélanges PLA/PA11 en fonction de la composition.

La courbe obtenue est une droite, indiquant de la sorte, que les rigidités des mélanges, élaborés aux différents teneurs massiques, sont intermédiaires entre celles des polymères constitutifs  $E_{\text{PLA}}$  (2060 MPa) et  $E_{\text{PA11}}$  (175 MPa). De ce fait, l'évolution des modules d'Young semble bien suivre une loi de mélange simple (Equation 3.3), exprimée comme suit :

$$E_{\text{mélange}} = \phi_{\text{PLA}} E_{\text{PLA}} + \phi_{\text{PA11}} E_{\text{PA11}} \quad (3.3)$$

Dans laquelle,  $E_i$  est le module d'Young du matériau et  $\phi_i$  la fraction volumique du composant.

La figure 3.11 représente les variations de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction de la composition. Pour l'allongement à la rupture nous discernons bien la transition au niveau du comportement en traction du type ductile-fragile qui survient au moment de l'inversion des phases, de continues à dispersées et vice-versa, ayant lieu dans le domaine de composition 40-60% en poids de PA11 ou de PLA. Comme nous l'avons signalé, le polymère prédominant semble bien régenter le comportement mécanique en traction du mélange. De ce fait, le polymère PA11 en tant que matrice confère au mélange un caractère ductile soutenu, tout en lui inférant une souplesse avérée dans le domaine élastique et une déformabilité élevée dans le domaine de la rupture. Nonobstant, le PLA comme matrice procure quant à lui, au mélange, un comportement fragile caractérisé par une rigidité importante aux faibles déformations et par une plasticité subordonnée aux grandes déformations. La réduction de la contrainte à la rupture avec la concentration massique du PA11, observée dans le mélange (figure 3.11), témoigne de la moindre résistance attribuée à l'extensibilité distinctive de ce polymère. Un comportement, conforme au notre, a été aussi obtenu par **Stoclet et al., 2012** et **Feng et al., 2010** pour les mélanges de PLA avec divers polyamides (PA6, PA10 et PA11).



**Figure 3. 11.** Variations du module d'Young (a), de la contrainte et de la déformation à la rupture (b) des mélanges PLA/PA11 en fonction de la composition.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation des mélanges de polymères bio-ressourcés, PLA/PA11, élaborés par voie fondue, au moyen d'une extrudeuse bivis. Ainsi, l'effet de la composition sur les propriétés finales de ces mélanges a été étudié.

Les observations morphologiques réalisées au MEB font apparaître une adhésion mineure à l'interface entre les deux polymères notamment pour les mélanges de compositions 80/20 et 60/40 dans lesquels, le PA11 constitue la phase minoritaire dispersée. Par ailleurs, les faciès de rupture, révèlent bien que les particules de la phase dispersées, n'ayant pas été arrachées, ne paraissent pas entièrement désolidarisées de la matrice continue ; ainsi, l'espace vide, quand il existe, n'occupe qu'en partie l'interface entre les deux composants. En outre, pour les compositions 40/60 et 20/80 dans lesquels, le PA11 forme la matrice continue, nous avons remarqué une amélioration de l'adhésion à l'interface, susceptible d'assurer une certaine transmission de contraintes entre les deux phases du système.

Les résultats de l'analyse thermique par DSC, ont révélé entre autres, principalement une diminution des températures aussi bien de transition vitreuse que de cristallisation froide du PLA d'autant plus importante que la fraction massique de PA11 dans le mélange est élevée. Ces conséquences indiquent l'existence respectivement, d'une compatibilité partielle entre les deux composants polymères et d'un effet nucléant de la phase polyamide.

L'étude des propriétés rhéologiques dynamiques à l'état fondu, montre que le comportement rhéofluidifiant des mélanges PLA/PA11 est plus prémuni que celui du PLA seul. La présence du PA11, même à moindre teneur massique (20% en poids) dans le mélange, semble régir le comportement rhéologique, notamment aux basses fréquences. La déviation positive de  $\eta^*_{ex}$  par rapport à  $\eta^*_{th}$ , pour l'ensemble des mélanges, a mis en évidence l'existence d'une compatibilité potentielle entre les phases, surtout pour les compositions à matrice PA11.

Les spectres thermomécaniques dynamiques obtenus, montrent que les valeurs des modules de conservation  $E'$  des différents mélanges PLA/PA11 s'arrangent, en fonction de leur composition, entre celles des composants PLA et PA11 purs. Le plateau vitreux diminue en fonction du taux de PA11 contenu dans le mélange, alors que celui caoutchoutique augmente. Ceci, est une indication quant à la moindre rigidité apportée par le PA11 au mélange, tout en améliorant par la même son élasticité.

Les propriétés mécaniques en traction des mélanges élaborés, indiquent que la présence de PA11, conduit à une perte de la rigidité et de la résistance à la rupture mais en contrepartie, induit un gain très important de la ductilité. Le comportement des mélanges PLA/PA11 paraît en toute évidence régi par le composant matrice majoritaire. En effet, les compositions à matrice PLA, arborent une certaine fragilité avec des allongements à la rupture ne dépassant pas les 25% alors que celles à matrice PA11 font apparaître une très grande déformation plastique avec des allongements à la rupture dépassant les 150%. De ce fait, on assiste à une transition dans le comportement du type fragile-ductile, dans le domaine de composition 40-60% en poids de PLA ou PA11, corroborée par les clichés MEB.

*Chapitre 4*

*Etude des propriétés de mélanges  
PLA/PA11 compatibilisés*

## **Introduction**

Dans un souci de répondre aux exigences de l'utilisation, en tant que matériau filmogène, nous étions conduits à développer un mélange PLA/PA11 présentant des propriétés les mieux adaptées. La composition proposée doit associer une bonne tenue en température ainsi qu'une ductilité convenable apportées par le PA11 à des propriétés venant du PLA telles que transparence, biodégradabilité et coût raisonnable. Il n'est pas nécessaire d'avoir miscibilité des composants pour obtenir de bonnes propriétés ; au contraire, une démixtion et une morphologie contrôlée, grâce à l'adjonction d'agents de couplages appropriés, peuvent être à l'origine de performances intéressantes.

De ce fait, la composition dans laquelle le PLA constitue la phase matrice majoritaire et le PA11 la phase dispersée minoritaire, dans une proportion de 80/20, est celle qui se prêterait le mieux à nos attentes. La promotion de l'adhésion aux limites des composants PLA et PA11, implique l'ajout d'un tiers-corps compatibilisant en vue d'améliorer l'ensemble des propriétés du mélange. En effet, d'une interaction forte résulte un transfert efficace de contraintes entre les deux phases. Bien que l'adhésion interfaciale contrôle essentiellement les caractéristiques mécaniques, telles que la résistance aux chocs et à la déformation..., les propriétés rhéologiques, la résistance chimique et les conditions de mise en œuvre sont aussi affectées par le mouillage et les phénomènes d'absorption associés à l'adhésion.

Pour ce faire, deux copolymères, tiers-composants, ont été séparément incorporés au mélange. Le premier (Joncyl ADR®), connu en tant qu'allongeur de chaînes ou rehausseur de viscosité, renfermant des fonctions époxydes, serait susceptible de réagir chimiquement avec au moins l'une des deux phases en présence. Le second (BPMS-260), additif acrylique de masse molaire moyenne élevée, serait quant à lui capable d'interagir physiquement avec les deux composants. L'influence aussi bien de la présence que de la teneur de chacun des deux intermédiaires, à faible concentration dans le mélange PLA/PA11, sur les propriétés thermiques, rhéologiques, mécaniques ainsi que sur la morphologie du système a été étudiée.

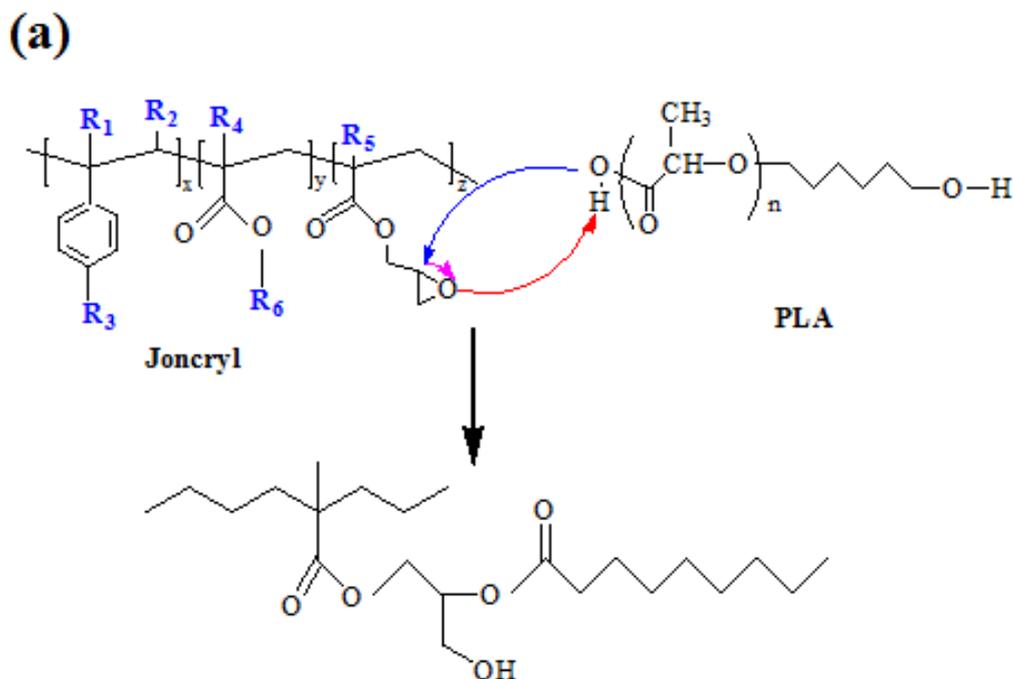
Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus pour chacune des ces deux approches à savoir, chimique (ou réactive) pour la première et physique (ou interactive) pour la deuxième.

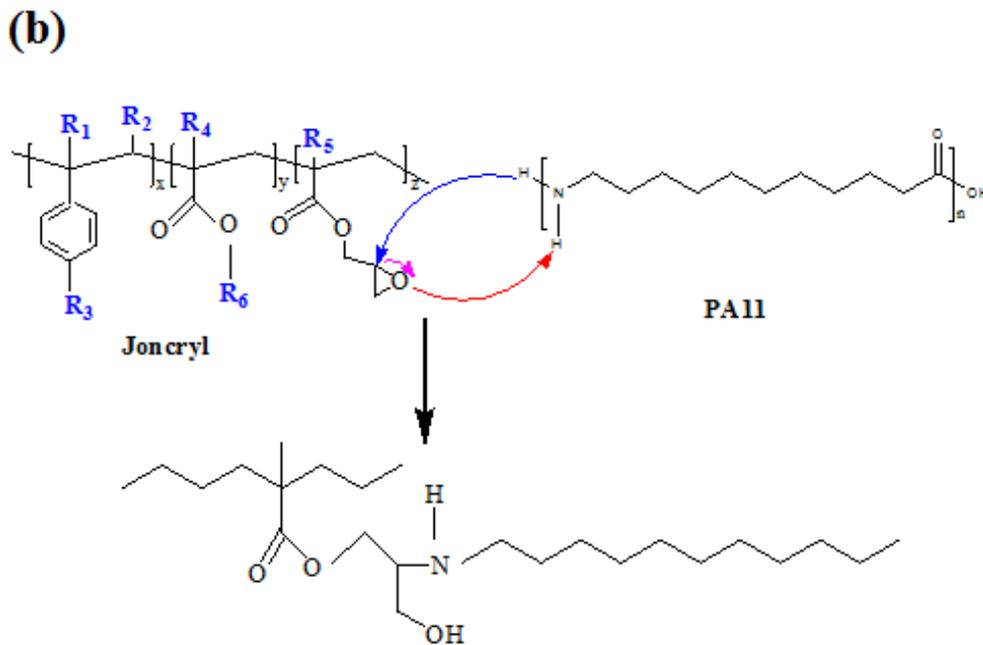
## I. Première approche : Compatibilisation réactive en présence d'un copolymère multifonctionnel préformé (Joncryl ADR®)

Dans une perspective de favoriser la compatibilisation des composants PLA et PA11 dans le mélange, la première alternative adoptée, consiste à incorporer, à de très faibles taux, un copolymère préformé approprié, susceptible de promouvoir l'adhésion à l'interface et d'amender dès lors, les performances du mélange PLA/PA11, 80/20 à élaborer.

La structure du tiers- composant entremetteur que nous avons utilisé à cet effet, est illustrée dans le chapitre II. Il s'agit d'un oligomère multifonctionnel, connu sous le nom commercial de Joncryl. Parmi les groupements fonctionnels qu'il renferme, on différencie les glycidyles méthacrylates (GMA) contenant des fonctions époxydes. Les mécanismes résultants comportent des réactions d'ouverture de cycle de l'époxyde et d'établissement de liaisons covalentes par l'intermédiaire du groupe hydroxyle formé (Al Itry *et al.*, 2012, Lamnawar *et al.*, 2010), comme indiqué sur la figure 4.1.

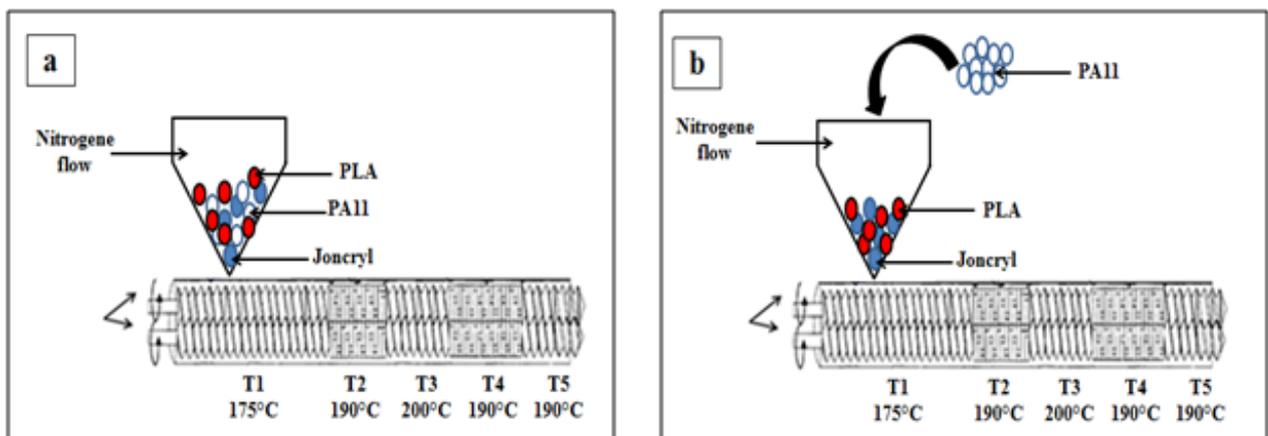
Il advient que les époxydes sont capables de réagir, en milieu fondu, avec d'une part, les groupements hydroxyles et acides carboxyliques situés aux extrémités des chaînes PLA et d'autre part, les groupements acides carboxyliques et amines situés en bouts des chaînes PA11. L'idée est de susciter la formation, in-situ, d'un copolymère PLA-Joncryl-PA11, qui va jouer le rôle d'agent de couplage et qui, en se positionnant à l'interface, va assurer l'adhésion entre les phases PLA<sub>matrice</sub> et PA11<sub>dispersée</sub>.





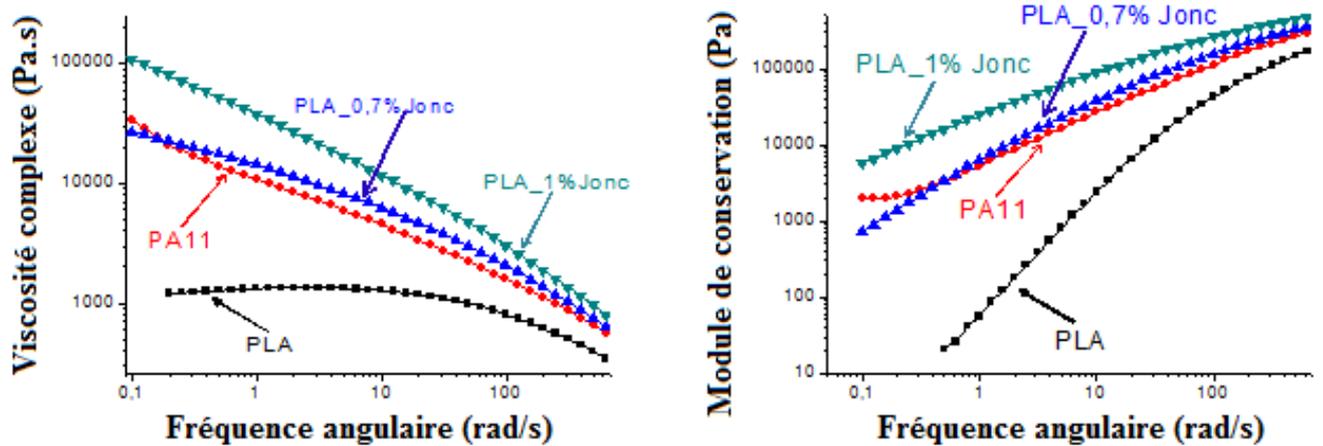
**Figure 4. 1.** Mécanismes réactionnels entre les époxydes du Joncryl et les terminaisons : carboxyliques du PLA (a), ou amines du PA11 (b).

Signalons que, pour l'élaboration de nos mélanges, nous avons opéré de deux manières différentes, comme illustré sur la figure 4.2. La première conventionnelle, dans laquelle nous avons procédé par mélange mécanique manuel concomitant, des trois composants PLA, PA11 et Joncryl, aux pourcentages massiques préétablis, avant alimentation, par petites doses, de la trémie (figure 4.2 (a)). La deuxième plus subtile, consiste à mélanger préalablement le PLA avec le Joncryl à l'état fondu ; une fois qu'un état d'équilibre soit atteint, on ajoute le PA11, tout en veillant sur les proportions massiques des trois composants (figure 4.2 (b)).



**Figure 4. 2.** Illustration des deux procédures de mélanges réalisées : (a) mélange simultané PLA, PA11 et Joncryl, (b) ajout de PA11 au PLA modifié au Joncryl.

La visée de la seconde procédure est le rehaussement à la fois de la viscosité et de l'élasticité du PLA avec une perspective de rapprocher les propriétés viscoélastiques des polymères composants. En effet, comparativement au PLA, le PA11 présente une élasticité ainsi qu'une viscosité qui sont très élevées (figure 4.3) et par conséquent, sera plus difficile à disperser au sein d'une matrice beaucoup moins visqueuse.



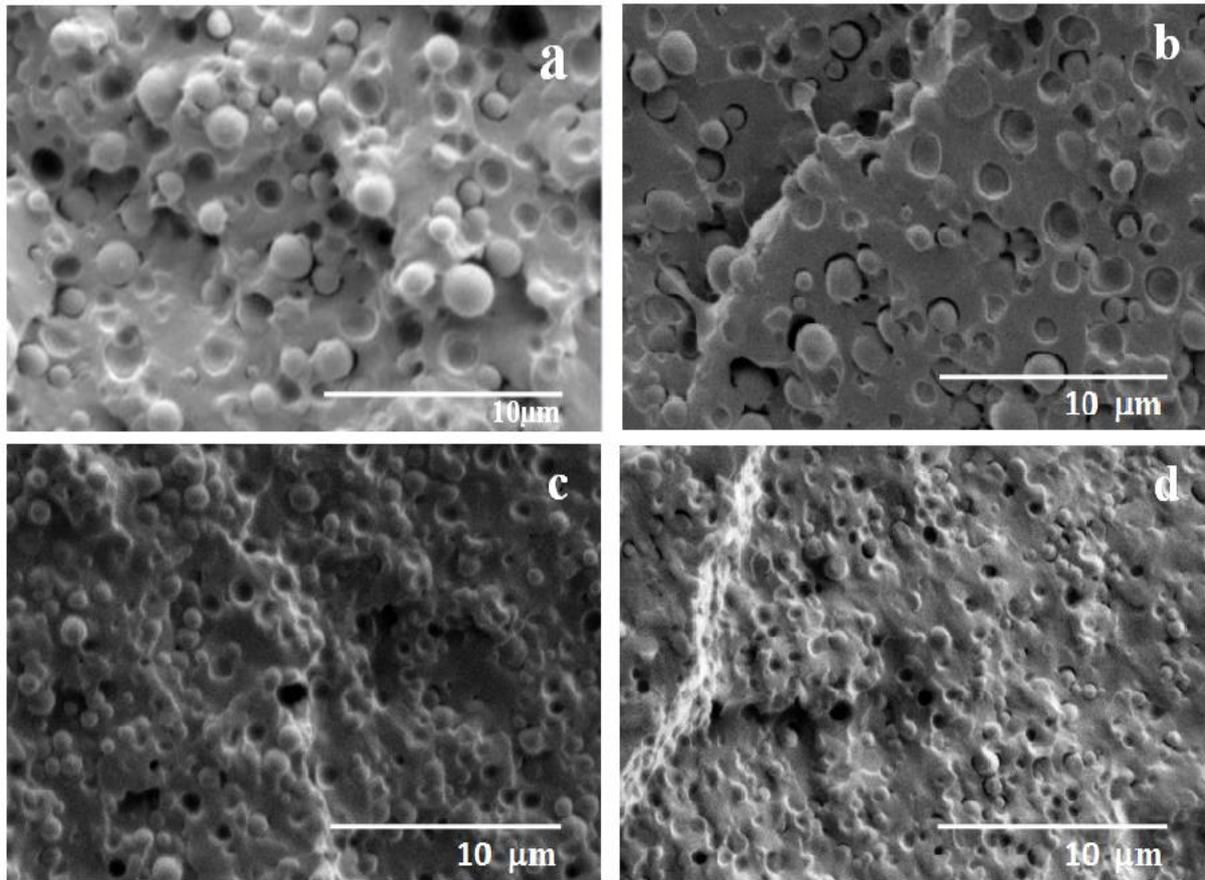
**Figure 4. 3.** Variation de la viscosité  $\eta^*$  et du module  $G'$  en fonction de la fréquence à 190°C du PLA, PA11 et du PLA modifié à 0,7 et 1% de Jonc.

Sur la figure 4.3, on perçoit bien que par rapport au PLA seul, les deux polymères homologues, modifiés respectivement à 0,7 et 1% de Jonc, présentent des valeurs aussi bien de viscosités que d'élasticités attenantes (PLA\_0,7% Jonc) sinon supérieures (PLA\_1%Jonc) à celles du polymère PA11.

### ***1.1. Etude de la morphologie***

#### ***1.1.1. Mélanges PLA/PA11/Jonc (1<sup>ère</sup> procédure)***

La Figure 4.4 illustre les micrographies MEB des surfaces fracturées des mélanges PLA/PA11 à la composition 80/20 avec et sans Jonc, aux faibles concentrations massiques.



**Figure 4.4.** Micrographies des mélanges PLA/PA11\_80/20 en présence de Joncryl aux teneurs massiques de: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 1% (X5000).

Sur la figure 4.4, on remarque que l'ensemble des mélanges élaborés présente une morphologie de type nodulaire, avec une matrice continue PLA dans laquelle sont dispersées des particules de forme sphérique de la phase minoritaire PA11. En fonction de l'augmentation, bien que subreptice, du taux de Joncryl présent dans le mélange PLA/PA11 à 80/20, en passant de 0 à 1% en poids (figure 4.4 ; photos a, b, c et d), on constate que :

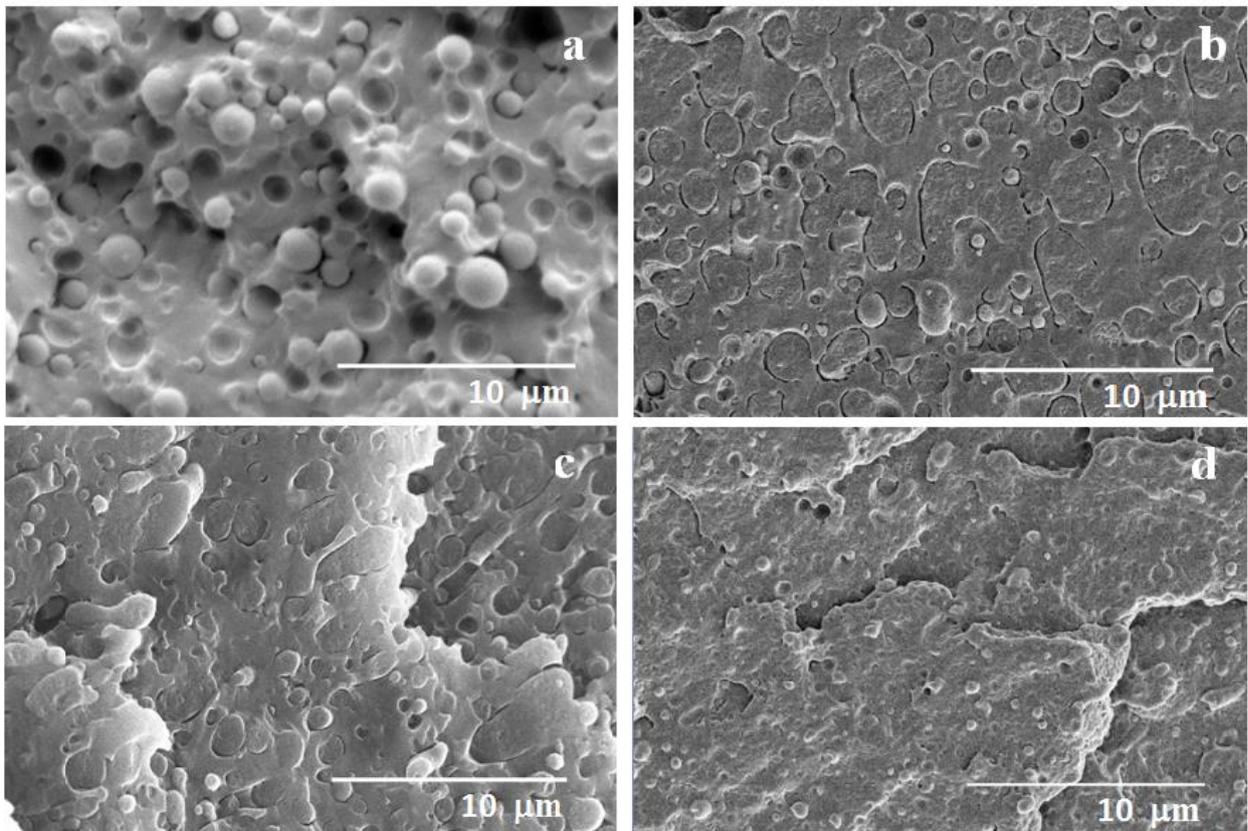
- Aussi bien la taille que la distribution en taille des particules dispersées se rétrécit.
- La dispersion devient de plus en plus homogène et la répartition mieux uniforme.
- Les domaines de contact à l'interface des composants du système s'accroissent en raison de l'augmentation de l'énergie de surface liée à la faible dimension des nodules PA11.
- Les vides aux limites des phases, à la périphérie des particules dispersées, s'amenuisent ostensiblement.

- Davantage de nodules PA11 sont présents et paraissent de mieux en mieux ancrés dans la structure.
- La proportion de cavités vides correspondant à l'arrachement de particules lors de la rupture, par rapport à celles maintenues dans le faciès, décroît notablement.

En présence de Joncryl, même à de faibles variations de la teneur, l'adhésion à l'interface, en toute apparence, s'amende graduellement. En effet, le Joncryl au travers de sa structure se localiserait préférentiellement aux limites des phases PA11 et PLA en réagissant, grâce à ses fonctions GMA, avec les groupes hydroxyles et carboxyles situés aux extrémités des chaînes PLA ainsi que les groupes carboxyles et amines aux extrémités des chaînes PA11. De la sorte, le copolymère PA11-Joncryl-PLA, formé in-situ, jouerait le rôle d'agent de couplage ou interfacial, conférant à l'ensemble du matériau une cohésion plausible.

#### I.1.2. Mélanges PLA\_Joncryl/PA11 (2<sup>ème</sup> procédure)

La figure 4.5, représente les faciès de rupture pour les mélanges PLA\_Joncryl/PA11 à 80/20, dans lesquels PLA\_Joncryl, désigne la matrice PLA modifiée séparément en présence de Joncryl à trois différentes concentrations, respectivement égales à 0.5, 0.7 et 1% en poids.



**Figure 4. 5.** Micrographies des mélanges PLA\_Joncryl/PA11: (a) (80\_0/20), (b) (80\_0.5/20), (c) (80\_0.7/20), (d) (80\_1/20).

En comparant les photos a, b, c et d de la figure 4.5, on remarque qu'avec l'augmentation du taux de Joncryl compris dans la matrice PLA, la morphologie des mélanges PLA\_Joncryl/PA11 élaborés à 80/20, montre une certaine évolution. En effet, par rapport au mélange exempt de Joncryl (photo a, figure 4.5) qui discerne une remarquable discontinuité entre matrice et phase dispersée, on observe une meilleure uniformité du faciès de rupture, avec un semblant de continuité avérée de la structure, rendant la distinction entre les deux composants moins aisée (photos b, c et d ; figure 4.5). En outre, la phase PA11 minoritaire est dispersée, non plus sous forme de particules sphériques mais plutôt d'amas protéiformes.

Les surfaces rompues dévoilent une certaine planéité ; de ce fait, la phase PA11 dispersée participe à la consommation de l'énergie nécessaire à la fracture des échantillons de mélanges modifiés au Joncryl et paraît ainsi sectionnée au niveau du plan de rupture. On note une absence quasi-totale de cavités et les vides très restreints s'atténuent manifestement à l'interface pour disparaître complètement aux concentrations 0.7 et 1% en poids de Joncryl. Aussi, il appert que les particules soient investies par la percolation de la phase dispersée et tendent à fusionner entre elles en monceaux variés de plus grandes dimensions (photos b et c ; figure 4.5). Néanmoins, toujours est-il que la taille des particules dispersées se réduit avec la teneur en Joncryl dans le milieu, comme on peut l'apercevoir notamment en présence de 1% en poids de Joncryl (photo d ; figure 4.5).

A la lumière de ces observations, la deuxième procédure paraît beaucoup plus efficace dans l'amélioration de l'adhésion à l'interface entre PLA\_Joncryl et le PA11. Ainsi, la modification chimique qui s'opère à l'état fondu, lors de la première étape de mixtion, essentiellement entre les GMA du Joncryl et les fonctions -COOH en bouts des chaînes PLA, produit in-situ un copolymère intermédiaire, avec une structure telle, qu'il promet, à priori, mieux l'adhésion entre les phases PA11 et PLA dans le mélange.

### *1.1.3. Effet du Joncryl sur la tension interfaciale des mélanges PLA/PA11*

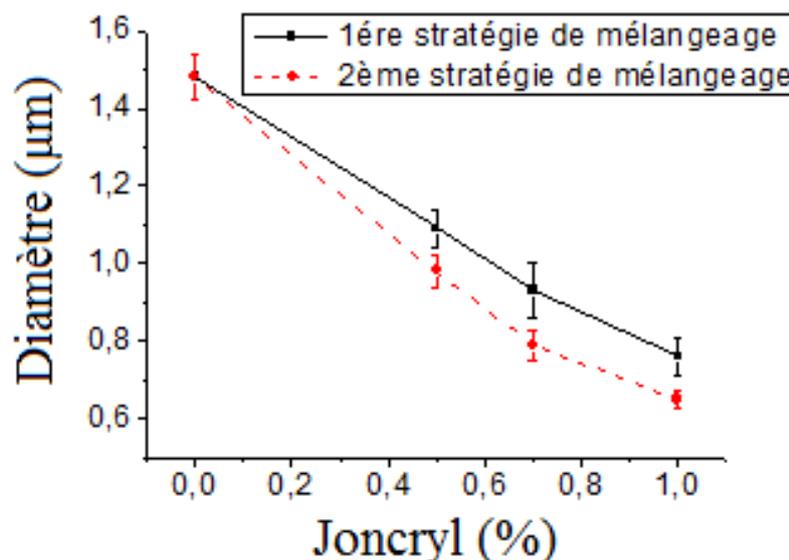
La morphologie obtenue avec les deux stratégies d'élaboration confirme que le Joncryl joue le rôle d'un agent de couplage qui va entretenir l'adhésion à l'interface entre les composants. En effet, le polymère PA11 minoritaire se mouille davantage dans la matrice PLA et les vides se réduisent fortement aux limites des phases. De plus, la taille de la phase

PA11 dispersée présente une tendance à la diminution avec le taux massique de Joncryl présent dans le mélange.

Afin de confirmer la réduction s'opérant au niveau des dimensions des particules PA11 dispersées, nous avons procédé à la détermination de leurs tailles moyennes. Un exemple de graphe indiquant la variation de la taille moyenne des particules, en fonction du taux de Joncryl présent dans le mélange, élaboré selon les deux stratégies susmentionnées, est représenté sur la figure 4.6. Les diamètres moyens des nodules ( $D_p$ ) ont été déterminés à l'aide du logiciel Image J(NIH, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>), au moyen de l'expression suivante :

$$D_p = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (4.1)$$

Avec  $n_i$  le nombre de particules dispersées à diamètre  $D_i$



**Figure 4. 6.** Variation du diamètre moyen des particules dispersées en fonction du taux massique de Joncryl présent dans le mélange.

On peut clairement observer pour le mélange PLA/PA11 simple à 80/20, affranchi de Joncryl, que le diamètre moyen des particules dispersées, égal à 1.48 mm, est le plus élevé. Deux principales raisons en sont la cause, à savoir d'une part, la dissemblance assez importante de viscosités des polymères PLA et PA11 constitutifs du mélange et d'autre part, le phénomène de coalescence des nodules dispersés en des plus gros, entériné par la tension interfaciale et les phénomènes d'opposition associés, entre les deux composants. Pour les

compositions homologues renfermant du Joncryl, on observe une diminution significative du diamètre moyen des nodules ; ceci est attribué à la fois, à la proximité de viscosités des deux phases et à la suppression de la coalescence consécutive à l'amélioration de l'adhésion à l'interface. Aussi, le copolymère PLA-Joncryl-PA11 susceptible de se former in-situ, suite à la réactivité chimique des fonctions époxydes avec celles (-COOH, -NH<sub>2</sub> et -OH) aux extrémités des polymères PLA et PA11, serait à l'origine des effets résultants.

Le Joncryl jouerait le rôle aussi bien de rehausseur de viscosité que d'agent favorisant la compatibilisation. Dans le but d'affirmer ce rôle, la tension interfaciale a été déterminée en se référant à l'équation 4.2 qui découle de la théorie de Taylor.

$$D = \frac{4\alpha(\frac{\eta_d}{\eta_m} + 1)}{\gamma\eta_m(\frac{19}{4} \times \frac{\eta_d}{\eta_m} + 4)} \quad (4.2)$$

Dans laquelle, D le diamètre de la particule,  $\alpha$  la tension interfaciale,  $\eta_m$  la viscosité de la matrice,  $\eta_d$  la viscosité de la phase dispersée et  $\gamma$  la vitesse de cisaillement qui est dans ce cas égale à 1s<sup>-1</sup>.

Les valeurs de la tension interfaciale des mélanges PLA/PA11 élaborés avec et sans Joncryl sont consignées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1.** Tensions interfaciales des mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés en présence ou non de Joncryl à 0.7% en poids.

Echantillon	Tension interfaciale (mN/m)
PLA/PA11/Jonc_80/20/0	2.57
PLA/PA11/Jonc_80/20/0.7	1.61
PLA_Jonc/PA11_80_0.7/20	1.37

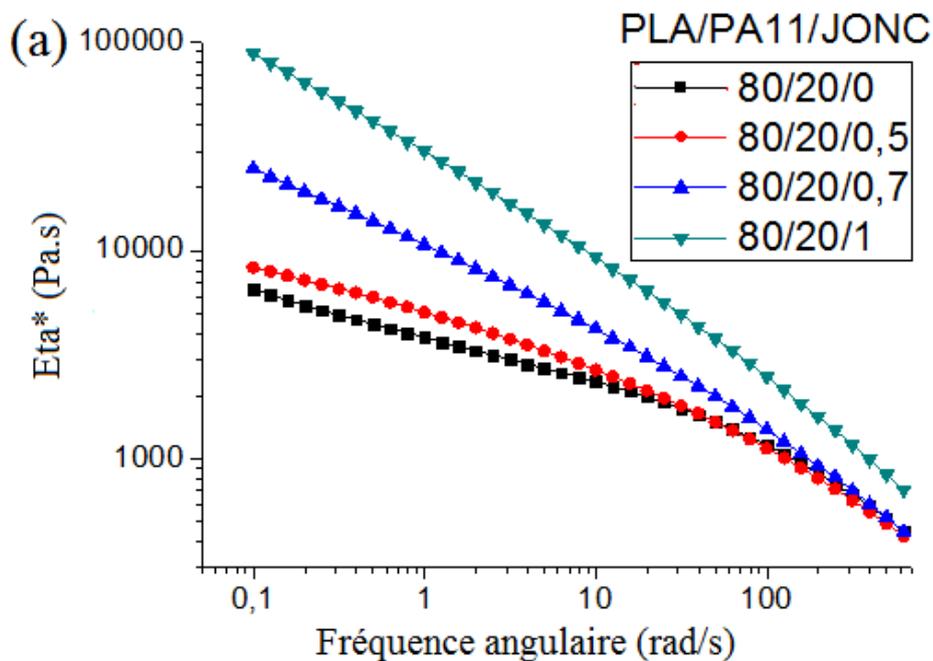
La tension interfaciale élevée du mélange simple PLA/PA11 (80/20), non compatibilisé au Joncryl, est associée au manque de miscibilité des composants PLA et PA11 et à la répulsion qui en résulte ; elle justifie parfaitement la morphologie observée. En effet, cette tension est responsable de la sphéricité observée des nodules PA11 dispersés et qui conduit à une réduction de la surface de contact avec la matrice PLA. Ceci, permet la baisse de l'énergie interfaciale (produit de la tension interfaciale par l'aire de contact entre les

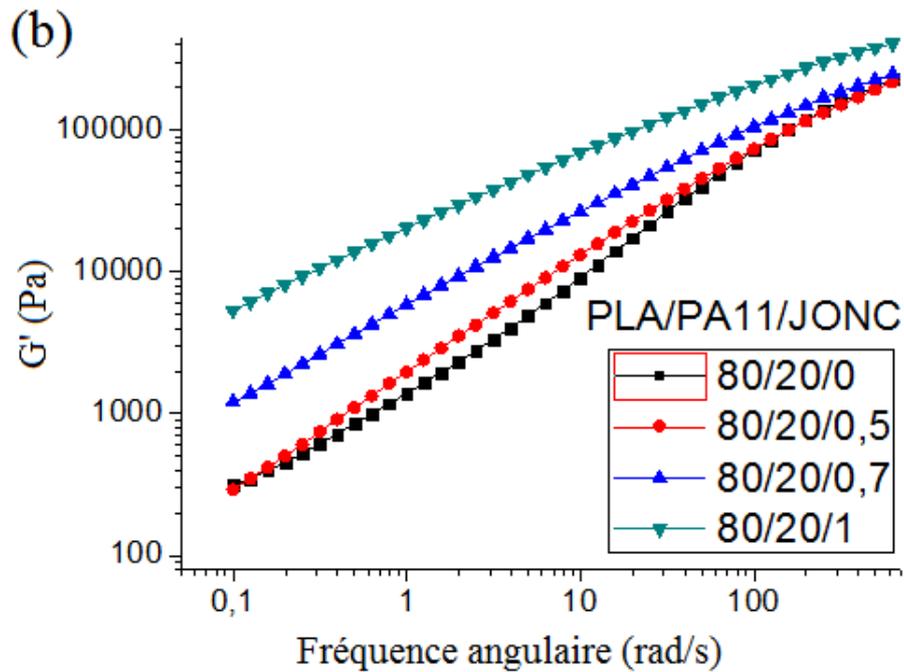
phases). Malgré l'existence d'interactions physiques, qui peuvent effectivement s'établir entre les deux polymères, en considération de leurs structures chimiques, on ne décèle qu'une adhésion anodine à l'interface des composants PLA et PA11. Cependant, on remarque que la valeur de la tension interfaciale accuse une diminution en passant de 2.57 mN/m pour la composition 80/20 non compatible à 1.61 mN/m et 1.37 mN/m pour celles compatibles à 0.7% en poids de Joncryn respectivement par la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> procédure (tableau 4.1). L'ensemble de ces observations et résultats soutiennent que le Joncryn peut absolument être utilisé en tant qu'agent compatibilisant capable d'exhorter l'adhésion entre les phases et d'entériner la cohésion du mélange PLA/PA11(80/20), particulièrement élaboré selon la seconde procédure.

## I.2. Comportement rhéologique à l'état fondu

### I.2.1. Mélanges PLA/PA11/Joncryn (1<sup>ère</sup> procédure)

Le comportement rhéologique, en régime dynamique, des mélanges PLA/PA11 à la composition 80/20 renfermant respectivement 0, 0.5, 0.7 et 1% en poids de Joncryn est représenté sur la figure 4.7 en termes de la viscosité dynamique complexe ( $\eta^*$ ) et du module de conservation ( $G'$ ) en fonction de la fréquence.





**Figure 4.7.** Variation de la viscosité dynamique complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence pour les mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés aux différents taux de Joncryl, à  $T=190^\circ\text{C}$ .

Comme on peut l'observer sur la figure 4.7 a, la viscosité dynamique complexe à l'état fondu augmente considérablement en présence d'une faible teneur en Joncryl. Ce résultat réitère l'implication du Joncryl dans le rehaussement de la viscosité au travers les mécanismes d'allongements et de ramifications, qui se produisent, lors de la mise en œuvre en milieu fondu, par rattachements des chaînes, rompues ou non, notamment de PLA mais aussi de PA11 (Najafiet *al.*, 2012; Meng *et al.*, 2012; Mallet *et al.*, 2014 et Al Itryet *al.*, 2014 B). Ces réactions se déroulent au niveau des sites réactifs GMA du Joncryl. Les branchements longs chaînes (LCB) ainsi aménagés, favorisent la structuration d'un réseau de nœuds d'enchevêtrements inter-macromolécules, avec une densité telle que le système devient plus consistant. L'accroissement du taux de Joncryl dans le système, amplifie ce phénomène notamment aux basses fréquences.

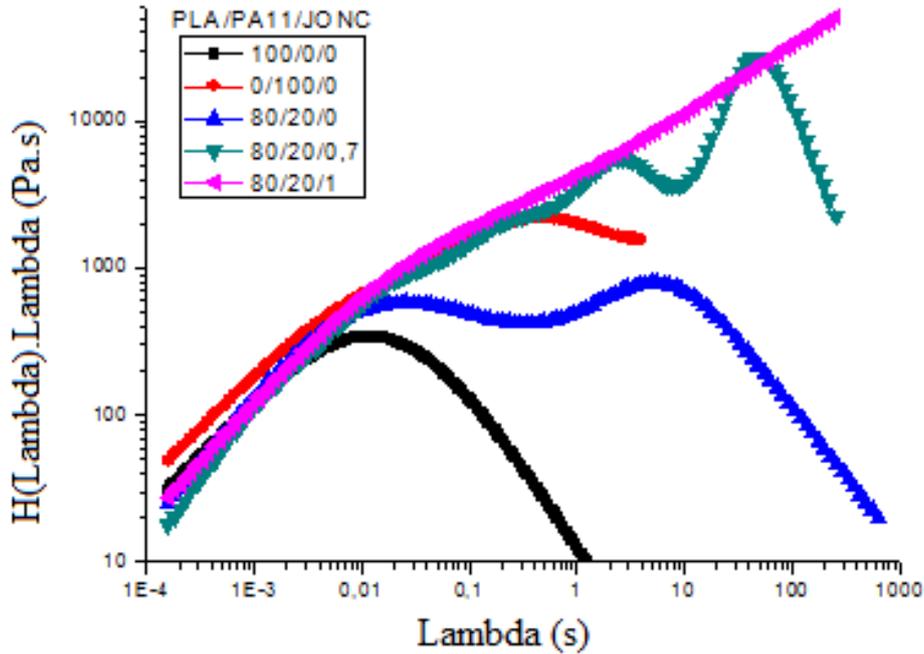
Il convient aussi de noter que l'augmentation de la viscosité est beaucoup plus prononcée aux taux de 0.7 et 1% en poids de Joncryl. De même, on ne remarque pas de changement significatif dans le comportement avec un taux de 0.5% en poids de Joncryl dans le mélange ; celui-ci, demeure donc insuffisant pour prétendre d'une amélioration consécutive de la compatibilisation des deux polymères PLA et PA11.

En outre, le comportement rhéofluidifiant des mélanges élaborés devient de plus en plus marqué avec la concentration des fonctions GMA, rattachées au copolymère Joncryl, dans le milieu. D'après **Zhang et al., 2009**, ceci est une indication quant à l'amélioration de la stabilité au cours de la mise en œuvre du mélange à l'état fondu. Cet effet, est associé à la modification chimique s'opérant entre les composants PLA et PA11 par l'intermédiaire du tiers-corps multifonctionnel compatibilisant.

Sur la figure 4.7 b, les mélanges PLA/PA11 élaborés en présence de Joncryl, présentent des valeurs de module élastique  $G'$  supérieures à celles de leur homologue qui en est affranchi. Aussi, les valeurs de  $G'$  augmentent avec le taux de Joncryl, notamment aux basses fréquences. Des travaux antérieurs (**Zhang et al., 2009; Dorganet al., 1999; Al Itryet al., 2014 A**) ont montré qu'un état avancé de la réaction de conversion en chaînes plus rallongées et/ou davantage branchées, procure au système une élasticité plus importante. Ainsi, l'augmentation du taux de Joncryl dans le milieu entraîne une atténuation vis-à-vis de la réponse élastique au niveau de  $G'$ , en fonction de la fréquence. De ce fait, on décèle une amélioration sensible de la résistance du matériau à l'état fondu.

L'élasticité importante observée aux basses fréquences, en particulier pour les mélanges élaborés aux taux élevés (0.7 et 1% en poids) de Joncryl, est attribuée à la forte densité de nœuds d'enchevêtrements générée essentiellement par les ramifications à chaînes longues (LCB) formées dans la matrice PLA (**Tabatabaeiet al., 2010**). Mais le comportement rhéofluidifiant observé pour ces mélanges est la conséquence du désenchevêtrement qui se produit sous l'effet du cisaillement, suite à l'augmentation de la fréquence. Ainsi, l'amélioration de l'élasticité à l'état fondu est liée à l'existence de chaînes allongées, issues des mécanismes de rattachements de chaînes plus courtes, capables de s'enchevêtrer physiquement entre elles.

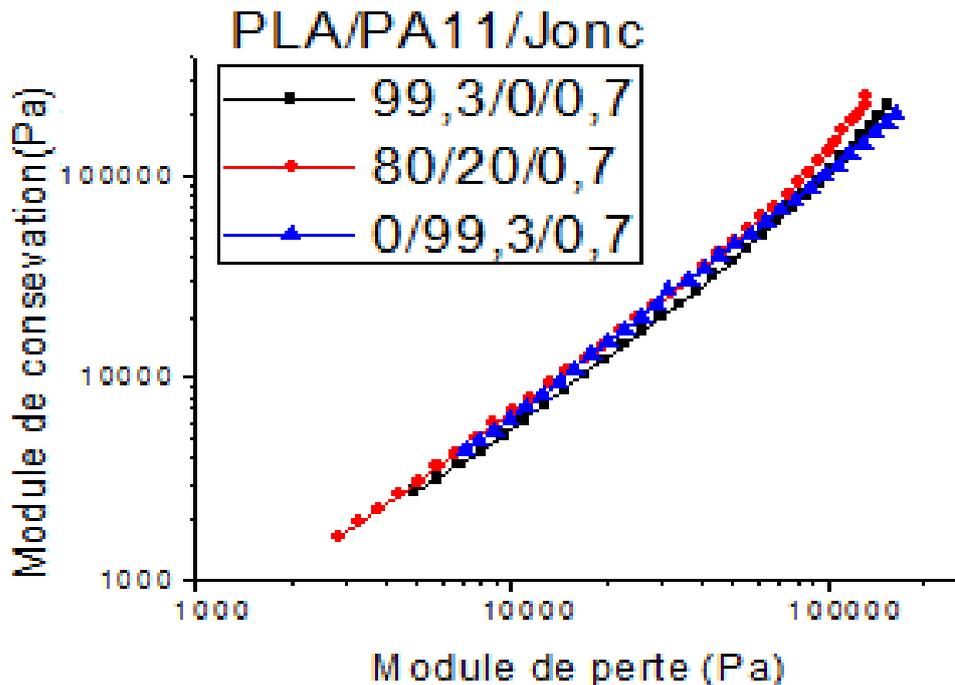
Afin de fournir des informations supplémentaires sur le phénomène de relaxation, nous avons représenté sur la figure 4.8, le spectre de relaxation des mélanges PLA/PA11 élaborés avec et sans Joncryl.



**Figure 4. 8.** Spectre de relaxation des mélanges PLA/PA11 à 80/20 élaborés avec et sans Joncryn, à 190°C.

Le spectre de relaxation du mélange PLA/PA11 élaboré à 0.7% en poids de Joncryn, fait apparaître trois pics de relaxation, contrairement au mélange exempt de Joncryn qui n'en compte que deux seulement (figure 4.8). Le premier situé à 0.012s, est associé à la relaxation des chaînes PLA<sub>matrice</sub> ; le second pic s'établissant à 3s, est attribué à la relaxation de forme de la phase PA11<sub>dispersée</sub> ; enfin le troisième pic supplémentaire positionné vers des temps plus longs, aux environs de 50s, correspond vraisemblablement à la relaxation du copolymère PLA-Joncryn-PA11, formé in-situ. Avec une teneur de 1% en poids de Joncryn dans le mélange, les pics de relaxation deviennent pratiquement non localisables et imperceptibles, en particulier pour le 3<sup>ème</sup> additionnel, dévoilant un temps beaucoup plus long, nécessaire à la relaxation de l'intermédiaire PLA-Joncryn-PA11 correspondant.

Afin de s'assurer que le Joncryn agit en tant qu'agent de couplage, promoteur d'adhésion destiné à favoriser la compatibilisation du mélange PLA/PA11, nous avons établi le diagramme de Han, représenté sur la figure 4.9.



**Figure 4. 9.** Variation du module de conservation ( $G'$ ) en fonction du module de perte ( $G''$ ) des mélanges PLA/PA11/Joncryl élaborés à 190°C.

Les courbes  $G' = f(G'')$  obtenues pour les mélanges en présence de Joncryl présentent une corrélation linéaire et des pentes quasi égales, ce qui indique une compatibilité avérée des phases PLA et PA11 en présence. Ceci est en parfait accord avec les observations morphologiques réalisées. Ainsi, le copolymère PLA-Joncryl-PA11 produit de la modification chimique en phase fondue, s'il incite une compatibilité des deux polymères PLA et PA11 dans le mélange, s'agenceraient donc aux limites des composants et va édifier un ensemble de réseaux de nœuds d'enchevêtrements entre chaînes liées au Joncryl et libres de chaque phase. De ce fait, si la densité des forces interactives devient suffisante (teneur en Joncryl de 0.7% en poids), un pontage physique se crée et permettrait la transmission de contraintes depuis la matrice PLA jusqu'à la phase dispersée PA11. Dans ce cas l'adhésion à l'interface des composants est considérée comme étant bonne.

Ce résultat révèle l'efficacité des réactions chimiques en l'occurrence entre le groupement glycidyle méthacrylate du Joncryl avec les groupes terminaux carboxyles (-COOH)/hydroxyles (-OH) du PLA ainsi que ceux terminaux carboxyles (-COOH)/amines (-NH<sub>2</sub>) du PA11. Les ordres de grandeurs de la constante cinétique des réactions de l'époxyde avec ces groupements sont donnés dans le tableau 4.2 (Wu *et al.*, 1992 ; Villalobos *et al.*, 2006). Plusieurs travaux antérieurs se sont intéressés à ce type de réactions ; ainsi, Japon *et al.*, 2001 ont permis de spécifier les réactions des fonctions acides carboxyliques et hydroxyles

avec l'époxyde. La vitesse de réaction du couple époxy-OH est plus faible que celle de l'époxy-COOH ; ceci signifie que, dans notre cas, les fonctions époxys du GMA réagissent principalement avec les COOH du PLA et NH<sub>2</sub>, COOH du PA11, lesquelles sont initialement présentes en fins de chaînes ou formées suite à des mécanismes de dégradation thermique. **Lamnawaret al., 2008; 2006; 2010** ont étudié la réaction interfaciale entre les groupes COOH/GMA et NH<sub>2</sub>/COOH avec une rhéologie couplée à la spectrométrie FTIR ou RMN. Ils ont mis en évidence que le principal mécanisme réactionnel était régi par la réaction interfaciale entre les fonctions GMA et acides carboxyliques, et non pas par les fonctions GMA et amines. Ces résultats sont aussi en accord avec les travaux **d'Orret al.2001**.

**Tableau 4. 2.** Constantes de vitesse de réaction entre la fonction époxyde et autres groupes.

Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> )
Epoxyde/Amine (R-NH <sub>2</sub> )	260
Epoxyde/Acide Carboxylique (R-COOH)	18
Epoxyde/Alcool primaire (R-OH)	1.2
Epoxyde/Alcool secondaire (R-OH)	1

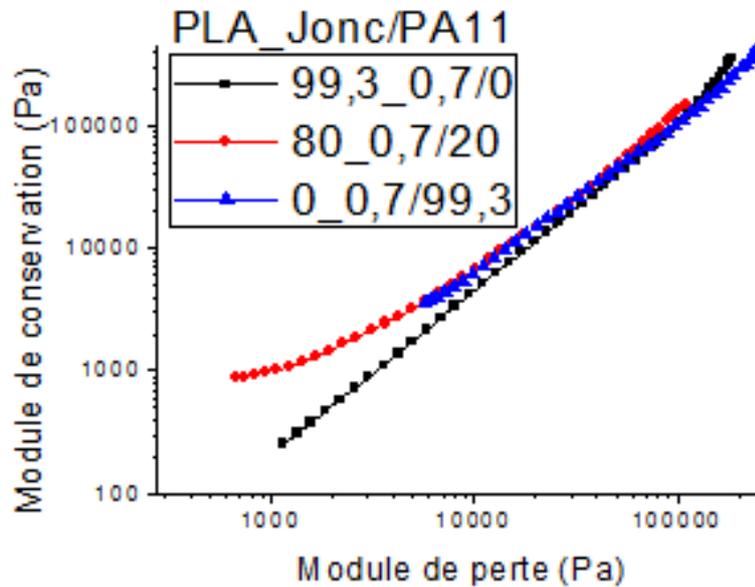
### 1.2.2. Mélanges PLA\_modifié/PA11 (2<sup>ème</sup> procédure)

La figure 4.10 représente les variations aussi bien de la viscosité dynamique complexe que du module de conservation en fonction de la fréquence, pour les mélanges PLA/PA11, PLA/PA11/Jonc et PLA\_Jonc/PA11.

**Figure 4. 10.** Variation de la viscosité dynamique complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence pour les mélanges PLA/PA11/Joncryl [80/20/0 et 80/20/0.7] et (PLA\_Jonc)/PA11 [(80\_0.7)/20], à 190°C.

En comparant le comportement rhéologique obtenu pour le mélange PLA\_modifié/PA11 élaboré selon la seconde procédure à celui du mélange PLA/PA11/Jonc élaboré suivant la première procédure, on constate une diminution à la fois de la viscosité complexe et du module de conservation. Ce comportement est, en tout évidence, imputé à la structure du copolymère formé in-situ, lors de l'étape préparatoire de modification chimique du PLA au Joncryl. En effet, les GMA du Joncryl vont ainsi réagir exclusivement avec les carboxyles en fin de chaînes PLA et finissent par s'en saturer entièrement ; le tiers-composant produit de cette réaction ne renfermerait donc que des chaînes LCB constituées uniquement de PLA (PLA-Joncryl-PLA). Il n'y aurait, par conséquent, pas de réactions avec les fonctions situées aux extrémités des chaînes PA11, au cours de l'étape ultérieure d'élaboration du mélange (PLA\_Joncryl)/PA11. De ce fait, le copolymère intermédiaire, de par sa structure, ne contribuerait apparemment pas efficacement à la compatibilisation et par la même au rehaussement de la consistance du système ; ceci, bien que nous observons des valeurs de  $\eta^*$  et  $G'$  pour le mélange (PLA\_Joncryl)/PA11, plus élevées que celles du mélange PLA/PA11 affranchi de Joncryl, vers les basses fréquences. Ce résultat est en fait attribué aux réseaux d'interactions physiques, suite aux enchevêtrements de chaînes PLA, libres de la matrice et greffées au copolymère Joncryl ; ces réseaux se démantèlent postérieurement par démêlages des PLA, au-delà d'une certaine fréquence critique et entraînent une diminution de la viscosité (figure 4.10).

La représentation du diagramme de Han (figure 4.11) permet d'apprécier les retombées de la 2<sup>ème</sup> procédure de préparation, sur la compatibilisation des mélanges (PLA\_Joncryl)/PA11, à travers les mesures viscoélastiques à l'état fondu.



**Figure 4. 11.** Variation du module de conservation ( $G'$ ) en fonction du module de perte ( $G''$ ) des mélanges PLA\_Jonc/PA11, à 190°C.

On différencie deux principaux domaines sur les tracés des courbes  $G' = f(G'')$  obtenues pour les trois compositions (PLA\_Jonc)/PA11 étudiées, comme indiquée sur la figure 4.11. Le premier situé vers les hautes fréquences, au-delà de 4 rad/s et, au niveau duquel les courbes se superposent pratiquement et présentent des pentes quasi égales, affichant une compatibilité fort probable, des composants PLA et PA11, dans cet intervalle. Ceci paraît corroborer parfaitement les observations morphologiques effectuées sur le mélange (PLA\_Joncryl)/PA11 à la composition (80\_0.7)/20, où nous avons distingué une certaine continuité de la structure au niveau du faciès de rupture avec amélioration sensible de l'adhésion à l'interface. Le 2<sup>ème</sup> domaine est situé aux basses fréquences, en deçà de 4 rad/s, dans lequel les courbes présentent une corrélation non linéaire avec des pentes différentes. L'incompatibilité des phases PLA et PA11 dans cette zone est sans doute liée, comme nous l'avons signalé plus haut, à l'existence de réseaux de nœuds d'enchevêtrement provoqué par le copolymère PLA-Joncryl-PLA au sein de la matrice.

### ***1.3. Etude des caractéristiques thermiques***

La figure 4.12 représente les courbes obtenus en DSC lors de la deuxième montée en température (3<sup>ème</sup> cycle) pour les composants seuls PLA et PA11 et leurs mélanges PLA/PA11, à la composition 80/20 avec et sans Joncryn, élaborés selon la première stratégie. Sur les courbes on identifie : la transition vitreuse ( $T_{gPLA}$ ), le pic exothermique de cristallisation froide ( $T_{cc}$ ) et les pics endothermiques de fusion ( $T_{fPLA}$ ,  $T_{fPA11}$ ). Pour les mélanges PLA/PA11/Jonc, le refroidissement opéré lors de la première descente en température (2<sup>ème</sup> cycle), n'a révélé aucun changement au niveau des courbes de cristallisation affecté à l'ajout du Joncryn.

**Figure 4. 12.** *Courbes de chauffage DSC des composants PLA et PA11 et leurs mélanges PLA/PA11/Jonc à 0, 0.7 et 1% en poids de Joncryn.*

Dans le tableau 4.3, nous avons consigné les caractéristiques thermiques obtenues par DSC pour les différentes formulations étudiées.

**Tableau 4. 3.** Caractéristiques thermiques des mélanges PLA/PA11\_80/20 avec et sans Joncryl.

Echantillon	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)		ΔH <sub>f</sub> (J/g)		χ <sub>c</sub> (%)	
				PLA	PA11	PLA	PA11	PLA	PA11
PLA	54	117	19.9	152	--	23.4	--	3.7	--
PA11	--	--	--	--	180	--	43	--	21.5
PLA/PA11	48	110	16.6	148	183	19.5	7.7	3.9	19.3
PLA/PA11/Jonc_0.7	48	120	10.9	148	183	13.4	7.7	3.4	19.3
PLA/PA11/Jonc_1	48	122	3.7	148	183	5.8	7.7	2.8	19.3

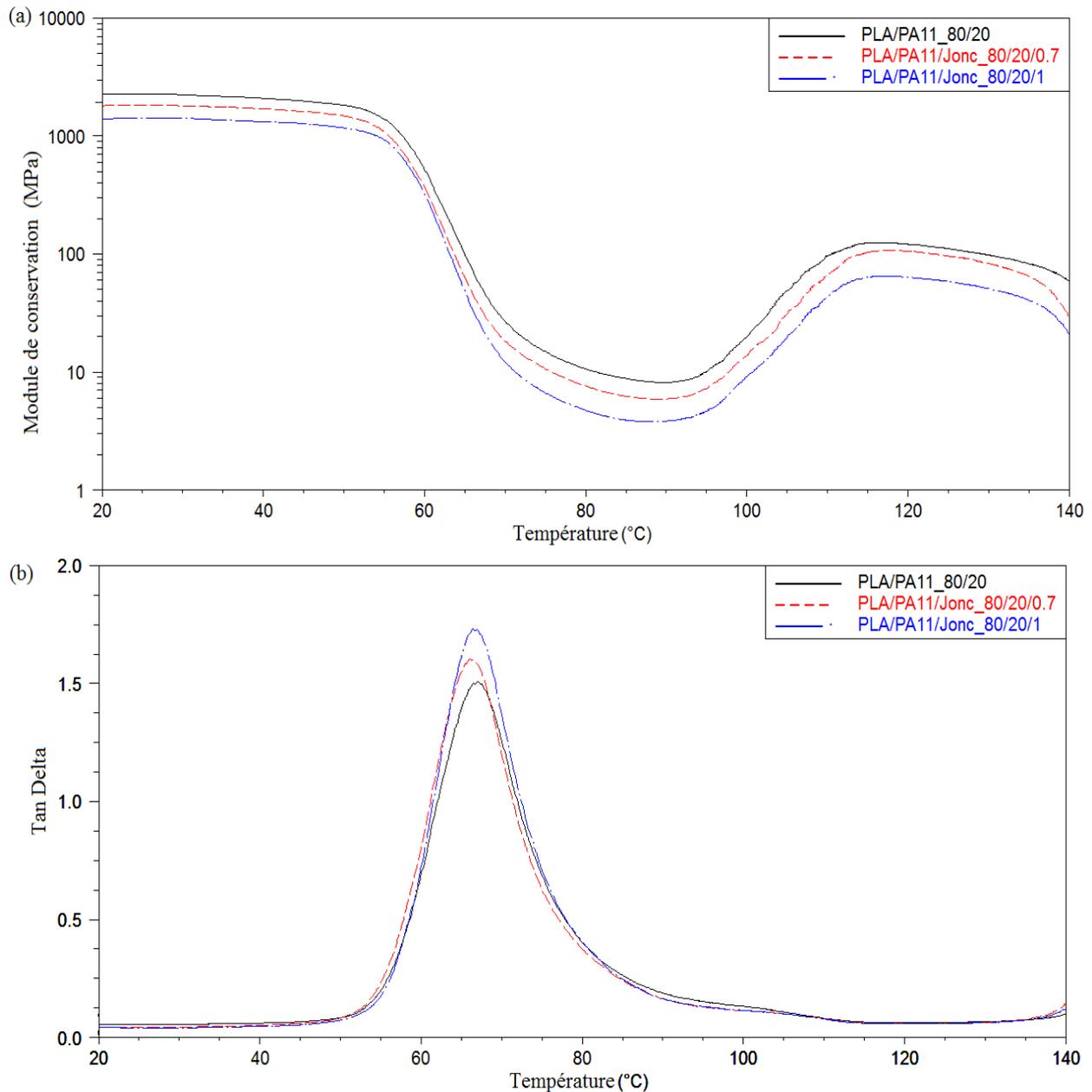
Pour tous les mélanges PLA/PA11 (80/20) étudiés (figure 4.12), on observe deux pics distincts de fusion, correspondant respectivement à la fusion du PLA et du PA11, ceci indique que les systèmes restent toujours bi-phasiques même en présence de Joncryl. L'ajout de ce dernier au mélange PLA/PA11 n'a quasiment pas d'influence sur les températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>PLA) et de fusion (T<sub>f</sub>PLA, T<sub>f</sub>PA11). Cependant, il entraîne la disparition du double pic de fusion du composant PLA, dévoilant ainsi la présence dans la matrice d'une seule population de cristallites, de structures et de tailles identiques.

Il convient aussi de noter que la présence dans le mélange, du copolymère PA11-Joncryl-PLA formé in-situ, induit un changement significatif au niveau du phénomène de cristallisation. En effet, on remarque que la température de cristallisation froide (T<sub>cc</sub>) du polymère PLA dans les mélanges PLA/PA11/Jonc\_0.7 (T<sub>cc</sub>=120°C) et PLA/PA11/Jonc\_1 (T<sub>cc</sub>=122°C), augmente substantiellement par rapport à celle du PLA dans le mélange PLA/PA11 (T<sub>cc</sub>=110°C). En revanche, l'aire du pic de cristallisation froide (ΔH<sub>cc</sub>) ainsi que le taux de cristallinité (χ<sub>c</sub>), correspondants, diminuent quant à eux, notablement avec le taux de Joncryl ajouté au mélange (tableau 4.3). Ces résultats supposent une certaine récession et une moindre aptitude à la cristallisation des chaînes PLA<sub>matrice</sub>, attribuées à la présence, dans le système, du tiers-corps PLA-Joncryl-PA11. Ainsi, cet intermédiaire, en incitant l'instauration de réseaux à fortes densités de nœuds d'enchevêtrements entre les chaînes PLA<sub>libres</sub> de la matrice et PLA<sub>greffées</sub> du copolymère, restreint manifestement la mobilité des segments PLA impliqués dans le processus de cristallisation. Ce résultat a été observé dans les mélanges PET/GMA par **Raffa et al., 2012**, PLA/PBAT/GMA par **Zhang et al., 2008** et PLA/PA6/GMA

par **Khankrua *et al.*, 2014**; qui ont confirmé par la même l'amélioration de l'adhésion interfaciale via les réactions entre les polymères et les fonctions GMA.

#### ***1.4. Etude des propriétés viscoélastiques à l'état solide***

La figure 4.13 représente les spectres thermomécaniques dynamiques obtenus pour les mélanges PLA/PA11 élaborés avec 20% en poids de PA11, aux différents taux de Joncryl (0, 0.7 et 1% en poids), en termes de module de conservation ( $E'$ ) et de la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ).



**Figure 4. 13.** Variation du module de conservation (a) et de la tangente de l'angle de perte (b) en fonction de la température pour les mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés aux différents taux de Joncryl (0, 0.7 et 1% en poids).

Sur tout le domaine de température, il apparait clairement que le mélange PLA/PA11 simple à 80/20 présente un module de conservation  $E'$  supérieur à celui des mélanges PLA/PA11 élaborés avec du Joncryl (figure 4.13 a). Ce résultat est à corrélérer avec celui

obtenu lors de l'étude thermique quant à la sensibilité de la rigidité qui se manifeste à la moindre réduction du taux de cristallinité du polymère PLA majoritaire dans le système.

Sur la figure 4.13 b, on remarque au niveau de  $\tan \delta$ , que l'intensité du pic de relaxation, associé à la transition vitreuse de la matrice PLA, augmente avec le taux de Joncryl et par voie de conséquence, avec la concentration du copolymère PLA-Joncryl-PA11 formé in-situ, dans le système. Comme l'aire du pic de relaxation est proportionnelle au pourcentage relatif du composant, il apparaît ainsi que la phase amorphe du polymère PLA se délaye au sein de la matrice au détriment des zones cristallines qui se ploient. Ainsi, le tiers-composant présent dans la structure, constituerait une véritable gêne à la cristallisation des segments de chaînes PLA. **Liu et al., 2001** et **Martin et al., 2001** ont étudié ce phénomène et l'ont associé à la restriction du degré de liberté et de la mobilité des macromolécules, notamment celles impliquées dans des réactions de greffage en présence de fonctions GMA dans le milieu.

### ***1.5. Etude des propriétés mécaniques***

Le tableau 4.4 reporte les caractéristiques mécaniques en traction uniaxiale, en termes de module d'Young (E) et d'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ) pour les différents mélanges PLA/PA11 élaborés à la composition 80/20, selon les deux stratégies, aux différents taux de Joncryl.

**Tableau 4. 4.** Caractéristiques mécaniques en traction ( $E$  et  $\varepsilon_r$ ) des mélanges PLA/PA11 avec et sans Joncryl selon les deux procédures d'élaboration.

Echantillon	Module d'Young (MPa)	Allongement à la Rupture (%)
Mélanges PLA/PA11		
100/0	2060±25	6.0±0.5
80/20	1640±30	20±4
0/100	175±10	205±26
Mélanges PLA/PA11/Jonc (1 <sup>ère</sup> procédure)		
80/20/0.7	1642±10	260±15
80/20/1	1667±28	270±30
Mélanges PLA_Jonc/PA11 (2 <sup>ème</sup> procédure)		
80_0.7/20	1328±15	355±20
80_1/20	1356±20	364±10

En comparant les résultats obtenus en traction pour les mélanges PLA/PA11 (80/20) élaborés selon la 1<sup>ère</sup> stratégie, on remarque que même par incorporation de Joncryl à 0.7 et 1% en poids, le module d'Young ( $E$ ) ne change pas pour autant et reste quasiment constant (tableau 4.4). Le copolymère PLA-Joncryl-PA11 présent dans le système, n'influence donc pas le comportement dans le domaine des faibles déformations et le matériau conserve une aussi bonne rigidité. D'une part, la variation du taux de cristallinité de la matrice PLA (tableau 4.3) et d'autre part, la confirmation de la qualité de l'interface, lesquelles, engendrées par le tiers corps, demeurent insuffisantes, pour que l'on puisse s'attendre à un changement conséquent de la rigidité.

Cependant, on remarque un net rehaussement de la ductilité dans le domaine des grandes déformations. Ainsi, l'allongement à la rupture ( $\varepsilon_r$ ) passe effectivement de 20%, pour la composition 80/20, à 260 % et 270 % pour les deux autres élaborées respectivement à 0.7 et 1% en poids de Joncryl; soit une augmentation d'au moins 13 fois supérieure. Pour le mélange PLA/PA11 exempt de Joncryl, la persistance de vides à l'interface entraîne une concentration de contraintes à la périphérie des nodules dispersés, favorisant ainsi l'amorce de craquelures qui se propagent rapidement en fissures dans la matrice et, suscitant de ce fait, une rupture prématurée du matériau. Ceci confère au mélange simple à 80/20, un

comportement plutôt fragile. On assiste ainsi à un changement évident du comportement dans le domaine plastique.

On observe, effectivement, une inversion franche au niveau de la réponse, caractérisée par un passage depuis une fragilité établie, pour le mélange simple exempt de Joncryl, vers une ductilité manifeste pour les mélanges combinant du Joncryl. La modification chimique qui se développe en phase fondue produit un copolymère, comportant des branchements à chaînes longues (LCB) de PLA et PA11 greffées au Joncryl, qui diffuserait dans le milieu en se positionnant préférentiellement à la jonction des phases, en tant qu'agent de couplage. Cet intermédiaire affermirait l'adhésion à l'interface au travers la miscibilité des chaînes ( $PLA_{\text{greffées}}$  ou  $PA11_{\text{greffées}}$ ) du Joncryl avec leurs analogues ( $PLA_{\text{libres}}$  ou  $PA11_{\text{libres}}$ ) au niveau de chacune des phases ( $PLA_{\text{matrice}}$  ou  $PA11_{\text{dispersée}}$ ). En conséquence, cet ordonnancement à l'interface pourvoirait la transmission des contraintes depuis la matrice PLA jusqu'aux particules PA11 dispersées, lesquelles à leurs tours, participeraient à la consommation de l'énergie nécessaire à la déformation de l'échantillon de mélange. De la sorte, on obtient une bonne cohésion de l'ensemble du matériau avec perfectionnement de l'allongement à la rupture. Ce résultat est similaire à celui obtenu par **Dong *et al.*, (2013)**.

Pour les mélanges PLA\_Jonc/PA11 élaborés selon la seconde stratégie, par rapport à leur homologue simple PLA/PA11, on assiste à une augmentation à la fois, de la souplesse à travers l'abaissement du module d'Young dans le domaine élastique ainsi que, de la ductilité en considération de l'accroissement de l'allongement à la rupture dans le domaine des grandes déformations, au-delà de 350%, (tableau 4.4). De ce fait, en plus de l'amélioration de l'adhésion qui s'aménage à l'interface entre les composants PLA et PA11 du mélange, le copolymère PLA-Joncryl-PLA formé dans le milieu, induirait aussi une plastification notamment de la phase matrice PLA. En effet, le tiers-corps intermédiaire, de par sa structure, se solubiliserait parfaitement dans le PLA en favorisant l'extensibilité des chaînes et donc la souplesse et la ductilité de l'échantillon de mélange.

Ces résultats paraissent en parfait accord avec l'étude morphologique réalisée au MEB quant à la meilleure uniformité du faciès de rupture et à la continuité de la structure, qui traduisent la bonne adhésion entre les phases, observée pour les mélanges élaborés avec du Joncryl.

## **II. Deuxième approche : Compatibilisation interactive par ajout d'un additif acrylique**

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour la deuxième approche, de compatibilisation par voie physique (ou interactive). Le tiers-composant choisi dans ce cas est un additif acrylique commercialisé sous le nom Paraloid (BPMS-260) ; il s'agit d'un terpolymère contenant du polystyrène (PS), du polybutadiène (PB) et du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA). Ce dernier, de masse molaire moyenne élevée, est communément mélangé au PLA dans des applications spécifiques où une certaine résistance à l'écoulement est recherchée, en l'occurrence lors de la mise en œuvre par extrusion gonflage de gaine, pour la production de films.

La stratégie d'élaboration adoptée est conventionnelle, dans laquelle les trois composants PLA, PA11 et additif acrylique, mélangés mécaniquement aux pourcentages massiques préétablis, sont introduits simultanément par la trémie d'alimentation de l'extrudeuse baxis (figure 4.2 (a)).

Nous allons donc étudier l'effet aussi bien de la présence que de la teneur de l'additif acrylique, sur les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques ainsi que de la morphologie des mélanges PLA/PA11 à la composition de 80/20, élaborés simplement ou en présence de BPMS-260, à faibles concentrations.

### ***II.1. Etude de la morphologie***

L'étude a été réalisée par microscopie électronique à transmission (MET) ; elle permet, à une échelle plus circonscrite, de mieux visualiser la structure de l'additif acrylique utilisé ainsi que d'examiner son état de dispersion dans la matrice PLA. L'observation est effectuée sur des échantillons de très faible épaisseur, afin d'avoir une meilleure résolution des images. La figure 4.14 représente la morphologie de l'additif acrylique (BPMS-260) utilisé.

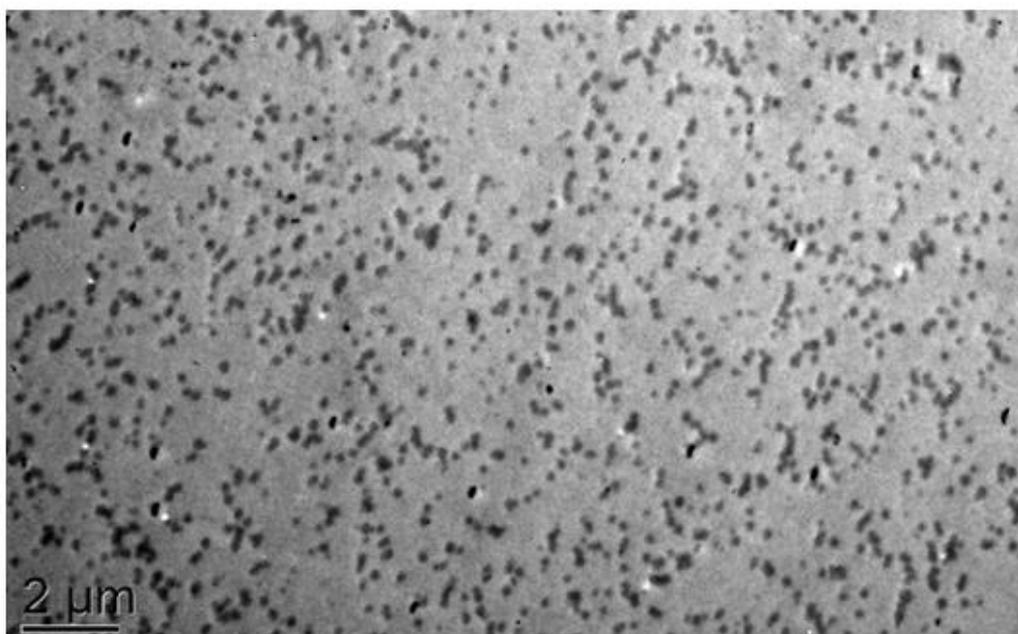
**Figure 4. 14.** Morphologie de l'additif acrylique BPS-260 observée au MET.

Au vue de ce cliché, on constate pour le BPMS-260, qu'il s'agit effectivement d'un copolymère tribloc représenté généralement par le poly[S-b-B-b-MMA]. Néanmoins, l'examen minutieux de la photo MET, fait apparaître que la composition en blocs S, B et M est hétéroclite ; ainsi, le taux des séquences poly(MMA) est le plus important et on observe également un taux élevé de séquences polybutadiène. La fraction en poids de chaque bloc est en toute vraisemblance dans l'ordre décroissant suivant :  $M > B > S$ . En outre, ce composé acrylique n'est à priori pas homogène puisque le séquençage ne paraît pas efficace à 100%. En fait l'additif BPMS-260 utilisé dans notre travail est un mélange de tribloc S-B-M, dibloc M-B et monobloc (homopolymère de MMA)

Sur la figure 4.14, le composant tribloc S-B-M est représenté par les nodules sombres de grande taille, nantis d'une structure cœur-coquille (core-shell) dans laquelle le cœur transparent est constitué par les blocs polystyrène confinés; il est encapsulé par les blocs polybutadiène (anneau foncé), alors que ceux de MMA restent circonscrits à la périphérie des nodules. Le composant dibloc M-B est représenté par les points noirs de taille nanométrique, uniformément répartis sur le faciès, ils correspondent aux séquences polybutadiène ; les blocs

MMA du copolymère M-B étant évidemment miscibles avec l'homopolymère (monobloc) PMMA matrice du système. Une morphologie similaire a été déjà reportée dans la littérature par **Reydet et al., 2003 ; Abele et al., 2003 ; Tribut, 2007**.

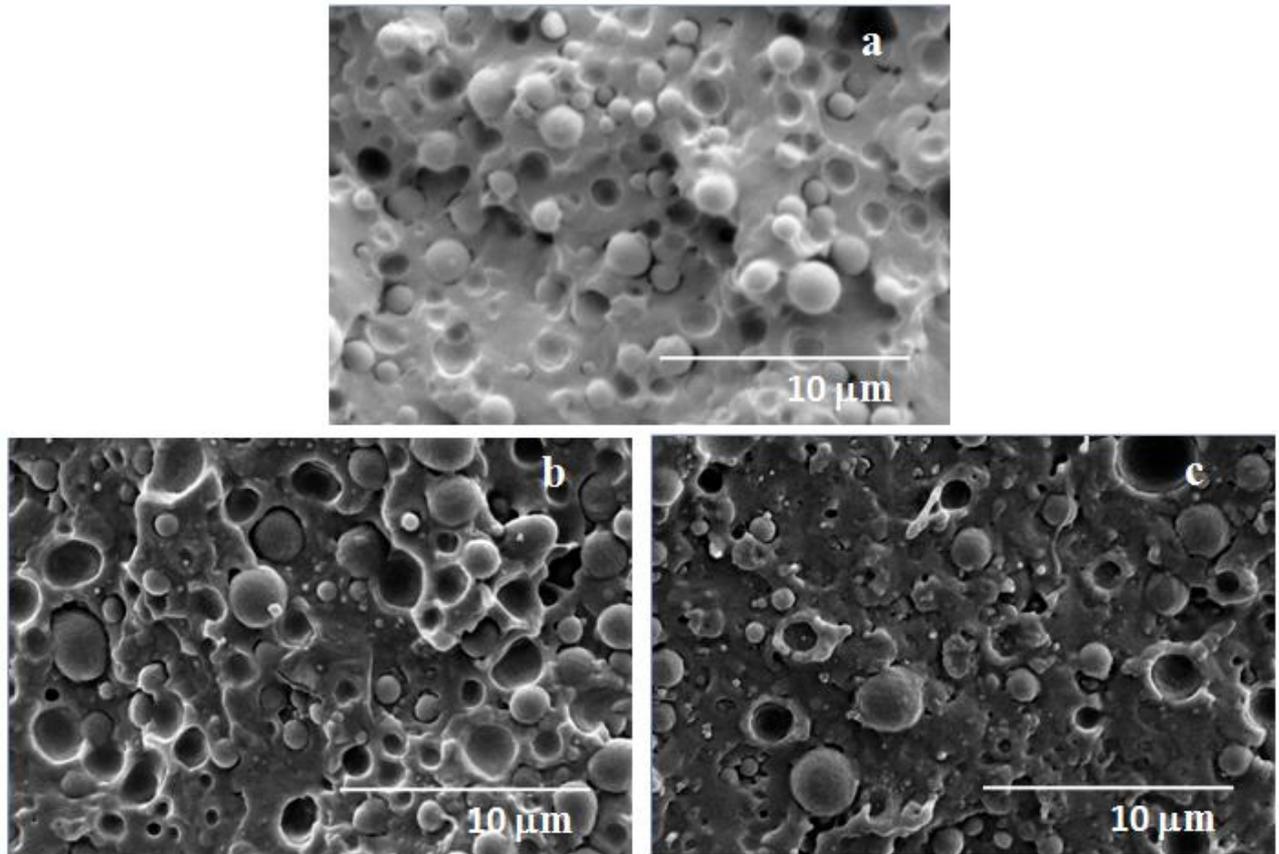
Des mélanges PLA/BPMS seuls ont été aussi élaborés afin d'apprécier, entre autres, l'état morphologique, pour ce qui concerne notamment la miscibilité des chaînes et séquences PMMA avec le PLA ainsi que la dispersion des nodules cœur-coquille tribloc et des nanoparticules PB, dans la matrice PLA. La figure 4.15 illustre la morphologie ainsi obtenue au MET pour le mélange PLA/BPMS à la composition massique 95/5.



**Figure 4. 15.**Photos MET du mélange PLA/BPMS\_5.

La morphologie obtenue est du type nodulaire constituée d'une phase continue à prédominance PLA dans laquelle, des nanoparticules de séquences PB (tribloc et dibloc), sont dispersées. La répartition de ces particules paraît comme étant plutôt homogène, avec dans plusieurs endroits des assemblages alignés de certains nodules qui leur confèrent un état de percolation. Ceci est dû à l'incorporation de séquences MMA, tribloc et dibloc, entre elles. En outre, la structure révèle aussi une bonne miscibilité entre le PLA matrice et les différents blocs MMA de l'additif acrylique.

La Figure 4.16 représente les micrographies obtenues au MEB, de surfaces fracturées de mélanges PLA/PA11 à 80/20, élaborés avec 0, 2,5 et 5 % en poids d'additif acrylique.



**Figure 4. 16.** Micrographies de mélanges PLA/PA11\_80/20 élaborés aux différentes teneurs massiques deBPMS-260: (a) 0%, (b) 2.5% et (C) 5%.

En comparant les photos a, b et c de la figure 4.16, on remarque que la morphologie nodulaire des mélanges PLA/PA11 dépend de la teneur massique de l'additif acrylique BPMS-260 contenue dans le milieu. Néanmoins en tenant compte de l'échelle, on ne note pas de changement appréciable ni dans la taille ni dans la distribution en taille des nodules PA11 dispersés, pour lesquels aussi, la forme sphérique demeure pratiquement maintenue dans les différents faciès. Par contre, le nombre de cavités vides, correspondant à l'arrachement de particules lors de la rupture, diminue avec le taux de PBMS-260 présent dans le mélange.

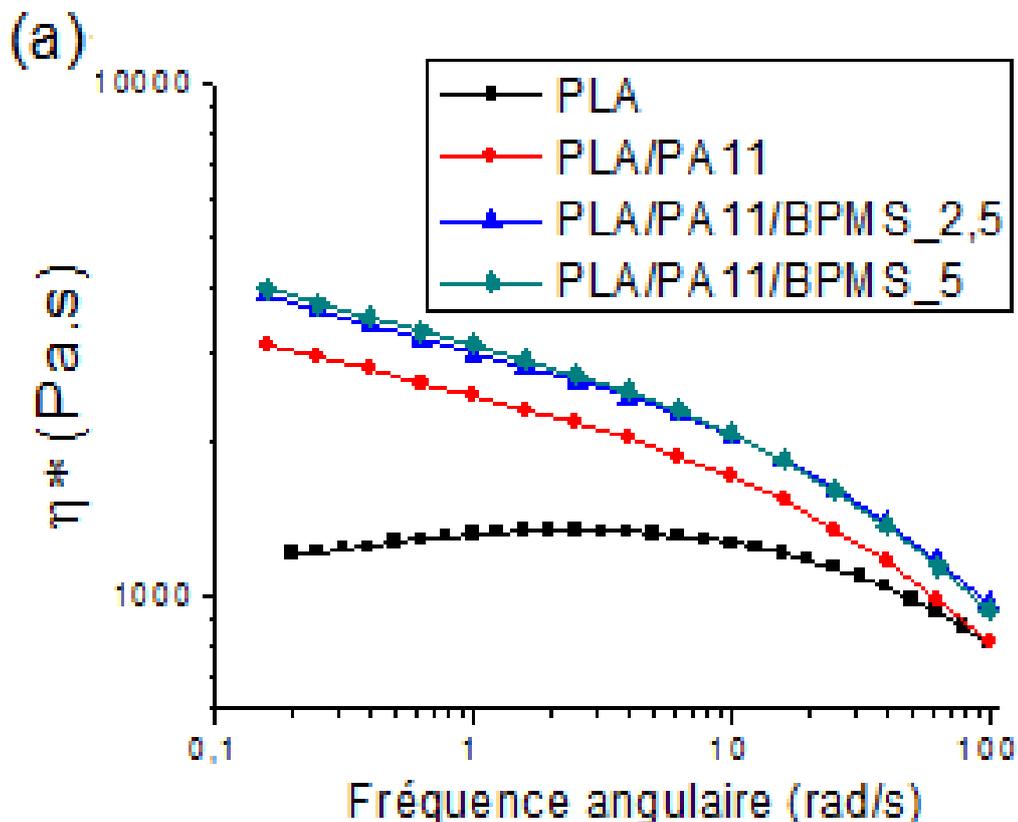
Le maintien progressif de particules PA11 au sein de la matrice PLA, indique l'atténuation de la tension interfaciale entre les deux phases et par la même, l'amélioration de l'adhésion aux contacts des composants PA11 et PLA, en présence de concentrations croissantes en additif acrylique.

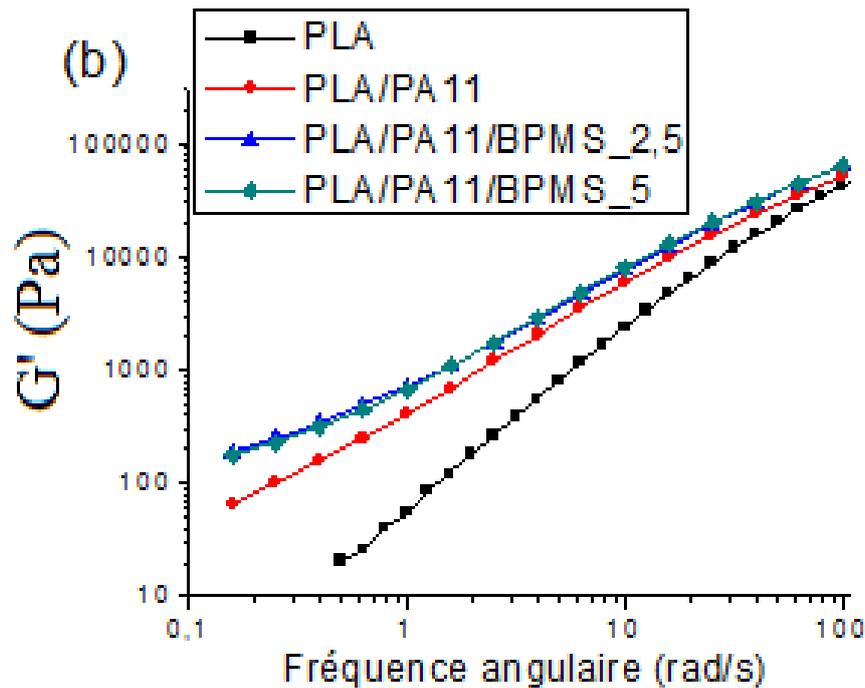
Aux limites des deux phases, l'interface paraît subir une certaine plastification au niveau des emplacements de particules extraites, notamment pour le mélange PLA/PA11

élaboré à 5% en poids de PBMS (figure 4.16, photo c). Ceci, pourrait signifier que l'additif acrylique a bien tendance à se concentrer en bordure des particules et qu'il concède, de par la miscibilité des blocs MMA avec les chaînes PLA, mais surtout du fait de la présence de blocs PB à fort taux dans le composant, une meilleure aptitude à la déformation du système. En effet, les blocs PB présentent un comportement plastique prépondérant, même aux faibles températures, vu que la transition vitreuse du PB est aux alentours de  $-100^{\circ}\text{C}$  (Makhiyanov *et al.*, 2010). Ainsi, au moment de la fracture des éprouvettes, les blocs PB peuvent bien être à l'état caoutchoutique. On pourrait donc s'attendre à ce qu'aussi bien la souplesse que la ductilité du mélange PLA/PA11/BPMS\_5, soient améliorées.

## II.2. Etude des propriétés rhéologiques à l'état fondu

La variation des caractéristiques rhéologiques à l'état fondu, en termes de viscosité dynamique complexe ( $\eta^*$ ) et de module de conservation ( $G'$ ), a été suivie en fonction de la fréquence de sollicitation (figure 4.17). Les essais ont été réalisés sur le PLA seul et les mélanges PLA/PA11 (80/20), aux différents taux d'additif acrylique (0 ; 2,5 et 5% en poids), à la température de  $190^{\circ}\text{C}$ .





**Figure 4. 17.** Variation de la viscosité dynamique complexe (a) et du module de conservation (b) en fonction de la fréquence pour le PLA seul et les mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés aux différents taux d'additif acrylique, à  $T=190^{\circ}\text{C}$ .

Par rapport au mélange PLA/PA11 (80/20) exempt d'additif, on remarque sur la figure 4.17 (a) et (b), qu'à la fois la viscosité ( $\eta^*$ ) et l'élasticité ( $G'$ ) des deux mélanges homologues élaborés respectivement à 2,5 et 5% en poids d'additif acrylique, accusent une augmentation, sur toute la gamme de fréquence. Ceci pourrait être expliqué, d'une part, par l'édification de réseaux d'interconnexion physique entre les séquences poly(MMA), notamment tribloc, dibloc du BPMS-260 et les chaînes PLA. **Hernández et al., 2015** interprètent le même résultat par la création d'un réseau physique dans lequel chaque chaîne est reliée aux autres par une séquence de nœuds pour former une seule entité macroscopique de viscosité et d'élasticité élevées à l'état fondu. D'autre part, par le phénomène d'agglomération de nodules de blocs d'élastomère PB du tiers-composant. Ces effets se manifestent particulièrement, comme nous l'avons noté lors des observations morphologiques, à l'interface PLA/PA11. De plus, on assiste à l'amorce d'un plateau de pseudo-équilibre vers les basses fréquences pour les mélanges à base d'additif acrylique (figure 4.17 (b)).

Dans le cas de l'additif acrylique, deux polybutadiènes aux structures différentes semblent constituer la phase élastomère. La répartition des tailles quoique bimodale, présente deux distributions étroites (figure 4.14). Par contre, dans le mélange PLA/BPMS\_5, la distribution monomodale mais assez large des nodules PB dispersés dans la matrice PLA

(figure 4.15), peut justifier le comportement viscoélastique des mélanges PLA/PA11/PBMS, observé aux basses fréquences (figure 4.17). En effet, le mécanisme d'agrégation des nodules PB, notamment des diblocs, est dans ce cas, fortement ménagé au sein de la matrice grâce à la faible viscosité du PLA (Aoki; 1986, 1987).

### ***II.3. Etude des propriétés thermiques***

Les courbes DSC obtenues lors des deux montées en températures (1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles) pour le BPMS-260 et les mélanges PLA/PA11 aux différents taux d'additif acrylique sont représentés sur la figure 4.18. Les caractéristiques thermiques sont consignées dans le tableau 4.5, en termes des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation froide ( $T_{cc}$ ) et de fusion ( $T_f$ ) ainsi que des enthalpies de cristallisation froide ( $\Delta H_{cc}$ ) et de fusion ( $\Delta H_f$ ). Les  $T_{cc}$ ,  $\Delta H_{cc}$ ,  $T_f$  et  $\Delta H_f$  ont été déterminées à partir du premier chauffage car lors du second, les phénomènes de cristallisation froide et de fusion du PLA disparaissent pour les mélanges à base de BPMS-260. La  $T_g$  a été déterminée à partir du 3<sup>ème</sup> cycle, car lors du 1<sup>er</sup>, un vieillissement physique peut avoir lieu près de  $T_g$ . A signaler que pendant le refroidissement, aucun changement au niveau des courbes de cristallisation n'a été observé suite à l'ajout du BPMS.

**Figure 4. 18.** Courbes DSC obtenues lors de la première (a) et de la deuxième (b) montée en température pour le BPMS-260 et les mélanges PLA/PA11 (80/20) à 0, 2.5 et 5% en poids d'additif acrylique.

**Tableau 4. 5.** Caractéristiques thermiques du BPMS-260 et des mélanges PLA/PA11 (80/20) avec et sans BPMS.

Echantillon	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>i</sub> (°C)		ΔH <sub>i</sub> (J/g)		χ <sub>c</sub> (%)	
				PLA	PA11	PLA	PA11	PLA	PA11
PLA/PA11	48	110	16.6	148	183	19.5	7.7	3.9	19.3
PLA/PA11/BPMS_2.5	50	115	15.1	148	183	18.2	7.7	2.8	19.3
PLA/PA11/BPMS_5	51	119	11.8	148	183	16.1	7.7	1.8	19.3
BPMS	85	--	--	--	--	--	--	--	--

Lors de la 1<sup>ère</sup> montée en température (figure 4.18 (a)), on observe la présence d'une seule transition vitreuse associée au PLA, qui se décale légèrement vers les hautes températures avec la teneur en BPMS contenue dans le mélange (tableau 4.5) ; alors que le BPMS seul présente une Tg à 85°C attribuée à la transition vitreuse des blocs MMA. Ceci est une indication quant à la parfaite miscibilité des séquences poly(MMA) de l'additif avec les chaînes PLA de la matrice.

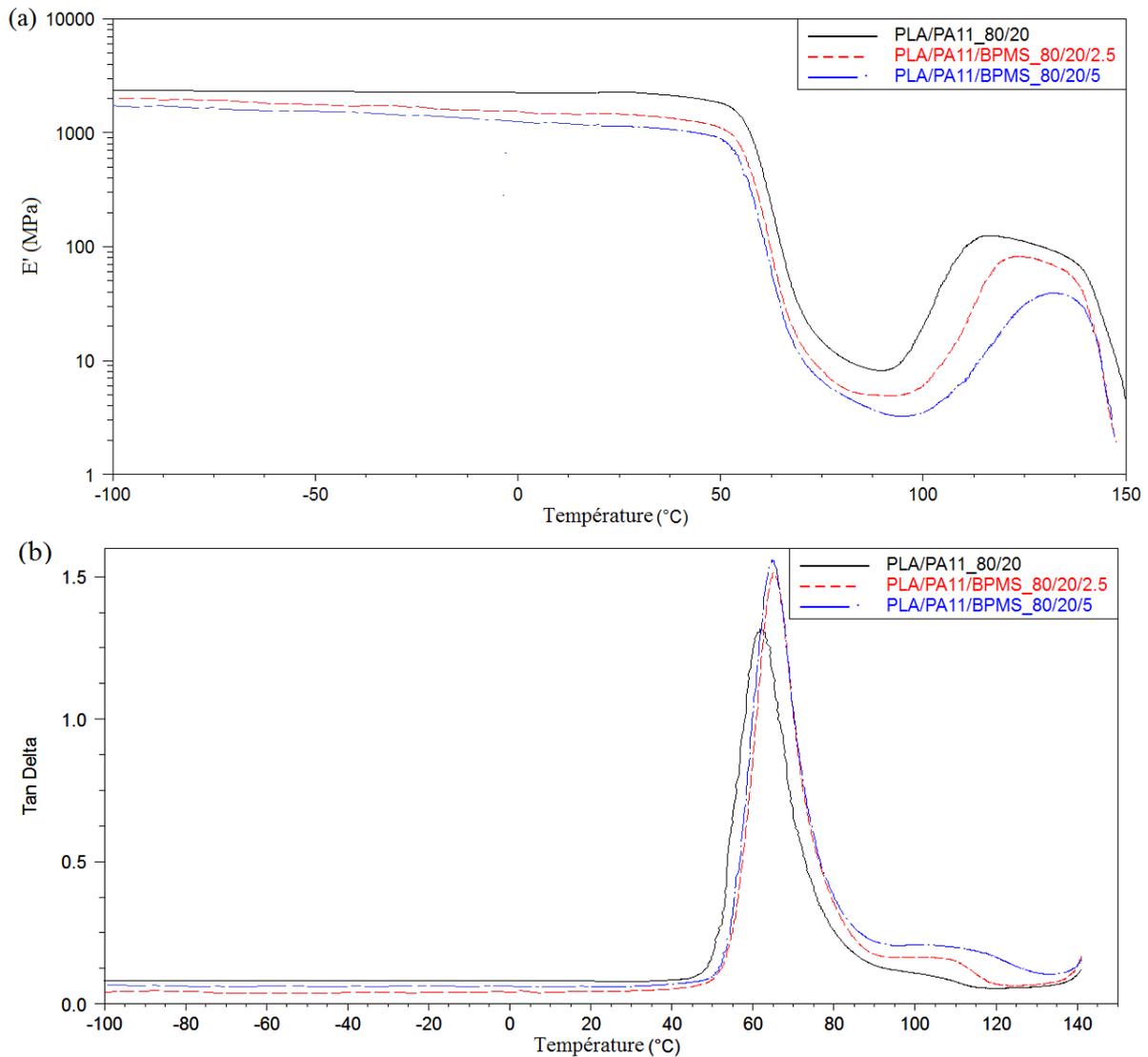
A noter que la présence du BPMS n'a provoqué aucune variation des températures de fusion des composants PLA et PA11 du mélange (tableau 4.5). Néanmoins, elle a induit la disparition du double pic de fusion du PLA (figure 4.18 (a)). De ce fait, une seule population de cristallites, de structures et de tailles identiques, constituerait la phase cristalline de la matrice ; ceci, serait une conséquence, encore une fois, de la dissolubilité des blocs MMA dans le PLA. De plus, on assiste à une duplication du pic endothermique de fusion du PA11 suite à l'ajout du BPMA dans le mélange, laquelle s'intensifie lors du 3<sup>ème</sup> cycle (figure 4.18 (b)). Ainsi, l'additif génère deux populations de cristallites, de structures ou de tailles différentes au niveau des nodules de la phase dispersée PA11. Ceci vient confirmer l'existence d'une certaine interaction entre les séquences notamment PB du copolymère dibloc et les chaînes PA11, laquelle se localiserait effectivement à l'interface PLA/PA11, comme nous l'avons signalé lors des observations morphologiques.

Le BPMS semble donc avoir un effet significatif sur le processus de cristallisation des deux composants. En effet, le taux de cristallinité du PLA diminue avec la concentration de BPMS dans le mélange. Aussi, la température de cristallisation froide, lors du 1<sup>er</sup> cycle, se déplace vers les valeurs élevées (tableau 4.5) et l'aire du pic correspondant diminue notablement (figure 4.18 (a)); alors que ce phénomène disparaît complètement lors du 3<sup>ème</sup> cycle (figure 4.18 (b)). Ces résultats suggèrent que le BPMS empêche, de par l'interposition des blocs poly(MMA) de l'additif avec les chaînes PLA, la cristallisation de la matrice. Des résultats similaires ont été trouvés par **Hernández et al., 2015**.

Ces effets ont été observés par **khemakhem et al., 2017** sur des biocomposites à matrice PLA en présence d'additif acrylique EXL 2330 à structure core-shell.

#### ***II.4. Etude des propriétés viscoélastiques à l'état solide***

Les courbes de variation du module de conservation ( $E'$ ) et de la tangente de l'angle de perte ( $\tan\delta$ ) en fonction de la température, obtenues pour les mélanges PLA/PA11 (80/20) élaborés aux différentes concentrations (0 ; 2,5 et 5% en poids) de PBMS-260, sont représentées sur la figure 4.19.



**Figure 4. 19.** Variation du module de conservation (a) et de la tangente de l'angle de perte (b) en fonction de la température, des mélanges PLA/PA11 (80/20) élaborés aux différents taux (0 ; 2,5 et 5% en masse) de BPMS-260.

On observe une baisse du module de conservation, sur toute la gamme de température étudiée, avec le taux de BPMS-260 dans le mélange (figure 4.19 a). Eu égard à sa structure, l'additif acrylique jouerait ainsi le rôle d'un agent plastifiant et confère au mélange une meilleure flexibilité. Ceci pourrait être dû à la réduction du taux de cristallinité de la matrice PLA, mais il est principalement lié à l'effet des séquences élastomères PB, dibloc et tribloc, de l'additif acrylique dans l'abaissement de la rigidité du mélange (Abeleet *al.*, 2003).

Sur la figure 4.19 b, on observe pour les mélanges à base d'additif acrylique, l'existence d'un seul pic de relaxation aux alentours de 65°C associé à la transition vitreuse du PLA. En fonction de la teneur en additif dans le mélange, le pic se déplace vers les hautes

températures, mettant en évidence l'existence d'une certaine miscibilité des chaînes PLA avec les blocs PMMA du tiers-composant. Ce résultat vient confirmer ceux obtenus lors de l'étude des propriétés thermiques.

On remarque que l'aire du pic de relaxation associée à la transition vitreuse de la matrice, augmente avec le taux de BPMS dans le système. Cet accroissement est expliqué par la forte régression de la phase cristalline PLA, laquelle est attribuée, comme nous l'avons signalé, à l'interposition des séquences poly(MMA) de l'additif.

Vers les hautes températures, on assiste à l'apparition d'un épaulement vers 110°C (figure 4.19 (b)) qui s'intensifie en fonction de la concentration du BPMS dans le système. Cet effet est associé à la transition sur vitreuse du PLA dû à sa cristallisation froide.

Les relaxations relatives aux transitions vitreuses des blocs PB et du PS n'ont pas été détectées ; ceci pourrait être dû à leurs taux respectifs très réduits dans le système.

### II.5. Etude des propriétés mécaniques

Les caractéristiques mécaniques ont été déterminées, en traction uniaxiale, aussi bien dans le domaine des petites déformations (zone élastique) que dans le domaine des grandes déformations (zone de rupture) pour les mélanges PLA/PA11 (80/20) élaborés en présence d'additif acrylique. Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus, en termes de module d'Young, de résistance à la traction et d'allongement à la rupture.

**Tableau 4. 6.** *Caractéristiques mécaniques en traction ( $E$ ,  $\varepsilon_r$  et  $\sigma_r$ ) des mélanges PLA/PA11 avec et sans additif acrylique .*

Echantillon	Module de Young E(MPa)	Allongement à la rupture (%)	contrainte à la rupture (MPa)
PLA/PA11	1640±30	20±4	53 ± 2
PLA/PA11/BPMS_2.5	1632±20	87±5	47±3
PLA/PA11/BPMS_5	1629±25	95±3	43±4

Dans le domaine élastique, on remarque une amélioration, bien que légère, de la souplesse en fonction du taux de PBMS-260 contenu dans le mélange, à travers la faible diminution enregistrée de la résistance à la déformation. En effet, le module d'Yong passe de

1640 MPa pour le mélange PLA/PA11 à 1629 MPa pour son homologue PLA/PA11/PBMS\_5 (tableau 4.6). Ce résultat relate la qualité de l'interface entre les composants PA11 et PLA, au niveau de laquelle nous avons discerné une forte concentration d'élastomère PB, lors des observations morphologiques, issu notamment des séquences dibloc de l'additif acrylique. Ainsi, le copolymère M-B, en tant qu'agent de couplage, serait parfaitement capable d'assurer une adhésion entre les phases (matrice/dispersée), grâce à la miscibilité des blocs poly(MMA) avec les PLA<sub>matrice</sub> et aux interactions des blocs PB avec les PA11<sub>dispersés</sub>. De plus, le caractère caoutchoutique (souplesse, déformabilité et élasticité) du PB contribue certainement à la réduction de la rigidité du mélange PLA/PA11.

Dans le domaine de grandes déformations, on observe qu'avec le taux d'additif acrylique, la ductilité du mélange accuse une hausse qui se traduit par un accroissement ostensible de l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ). En effet,  $\epsilon_r$  passe de 20% pour le mélange affranchi d'additif à 87 et 95 % respectivement pour ses homologues refermant 2,5 et 5% en poids de PBMS. Cette amélioration manifeste de la ductilité est appariée aux particules core-shell, du copolymère tribloc M-B-S, dispersées dans la matrice et maintenues dans la structure au travers une interphase cohésive, de chaînes PLA<sub>matrice</sub> combinées aux poly(MMA)<sub>core-shell</sub>. Les nodules cœur-coquille acquièrent ainsi au mélange une plus grande aptitude à l'allongement et convertissent son comportement, dans le domaine plastique, de fragile à ductile. D'ailleurs, il en est de même pour la contrainte à la rupture, qui décroît de 53 MPa à 43 MPa lorsqu'on passe de 0 à 5% en poids de PBMS-260 dans le mélange (tableau 4.6). Ceci témoigne de la moindre résistance du matériau suite à l'ajout de l'additif acrylique.

Ces résultats mettent en évidence l'habileté du tiers corps à concéder aussi bien une meilleure souplesse qu'une excellente ductilité aux mélanges PLA/PA11 étudiés. En effet, l'additif acrylique se répartit différemment dans le système ; on le retrouve à la fois dispersé dans la matrice pour les monoblocs poly(MMA) et triblocs M-B-S (core-shell) et localisé à l'interface PLA/PA11 pour les diblocs M-B. Au niveau de la matrice, il engendre un gain constructif de la ductilité grâce notamment aux particules core-shell, alors qu'à l'interface, il améliore l'adhésion PLA/PA11 avec le copolymère dibloc M-B, comme agent de couplage. Les contraintes peuvent ainsi se transmettre aisément entre les différents constituants du mélange PLA/PA11/PBMS-260. Ces résultats paraissent corroborer parfaitement les observations morphologiques.

## **Conclusion**

Dans le but d'améliorer les propriétés du mélange PLA/PA11, à la composition 80/20 retenue, il nous a paru judicieux de promouvoir la compatibilité entre les deux composants. Nous avons opté, dans une première démarche, à l'adjonction d'un tiers corps, le Joncryl, à de taux différents dans le mélange, suivant deux procédures d'élaboration: (i) introduction simultanée des trois composants dans l'extrudeuse, (ii) modification du PLA avec le Joncryl puis addition du PA11.

La 1<sup>ère</sup> procédure, entrainerait la formation in-situ d'un copolymère PA11-Joncryl-PLA, qui joue le rôle d'agent de couplage, exhortant à la fois l'adhésion entre les composants du mélange et la diminution de la tension interfaciale. Les propriétés rhéologiques, à l'état fondu, révèlent une augmentation notable de la viscosité ainsi que du module de conservation. Les analyses thermiques ainsi que les propriétés viscoélastiques à l'état solide indiquent une moindre aptitude à la cristallisation des chaînes PLA, suite à l'instauration de réseaux d'enchevêtrements entre les chaînes PLA et le copolymère formé. Les propriétés mécaniques sont également rehaussées, avec gain remarquable de la ductilité et conservation d'une bonne rigidité.

La 2<sup>ème</sup> procédure, produirait in-situ un copolymère PLA-Joncryl-PLA, qui au vue des faciès de rupture au MEB, promeut aussi l'adhésion entre les phases PA11 et PLA du mélange. Cet intermédiaire, de par sa structure, parait parfaitement miscible dans le système et provoque une plastification du composant PLA. L'extensibilité notamment des chaînes de la matrice s'est fortement améliorée et par conséquent aussi bien la souplesse que la ductilité du mélange se sont accrues.

Dans une deuxième démarche, nous avons consenti l'incorporation d'un additif acrylique, le BPMS-206 à structure core-shell. Les observations MEB révèlent une miscibilité des séquences poly(MMA), monoblocs et triblocs (core-shell) de l'additif, avec les chaînes PLA de la matrice ainsi que la présence à l'interface PLA/PA11, de séquences élastomères PB, diblocs, de l'additif. Une amélioration effective de la viscosité et de l'élasticité du mélange, à l'état fondu, a été observée. Un gain substantiel de la ductilité et une amélioration de l'adhésion aux limites des composants PLA et PA11 du mélange, ont été aussi constatés.



## *Chapitre 5*

# *Fabrication de films à base de PLA/PA11 par extrusion-gonflage de gaine*

## **Introduction**

Dans le présent chapitre, nous étions conduits à étudier la possibilité de produire des films par le procédé d'extrusion gonflage de gaine. Les deux mélanges à base de PLA/PA11 à la composition 80/20 auxquels nous nous sommes principalement intéressés sont ceux qui ont été élaborés d'une part, en présence de Joncryl à raison de 0.7% en poids selon le premier protocole (*cf.* chap. 4, p. 84) et d'autre part, par ajout de 5% en poids d'additif acrylique (BPMS). En effet, au vue des performances obtenues notamment au niveau des propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques de ces deux types de mélanges élaborés par voies de compatibilisation respectivement chimique (ou réactive) et physique (ou interactive), il serait judicieux de les orienter vers des applications commodes telles que leurs utilisation en films destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires ; ceci, en raison du caractère bio des composants PLA et PA11 des mélanges. De ce fait, l'influence de chacune des deux voies de compatibilisation sur le comportement en élongation en phase plastique au niveau de la hauteur de givrage (distance entre la sortie de filière et la ligne de figeage), qui a un ascendant sur la stabilité de la gaine, sera mise en évidence. Aussi, la cristallisation induite par le procédé extrusion gonflage sera développée de manière exhaustive.

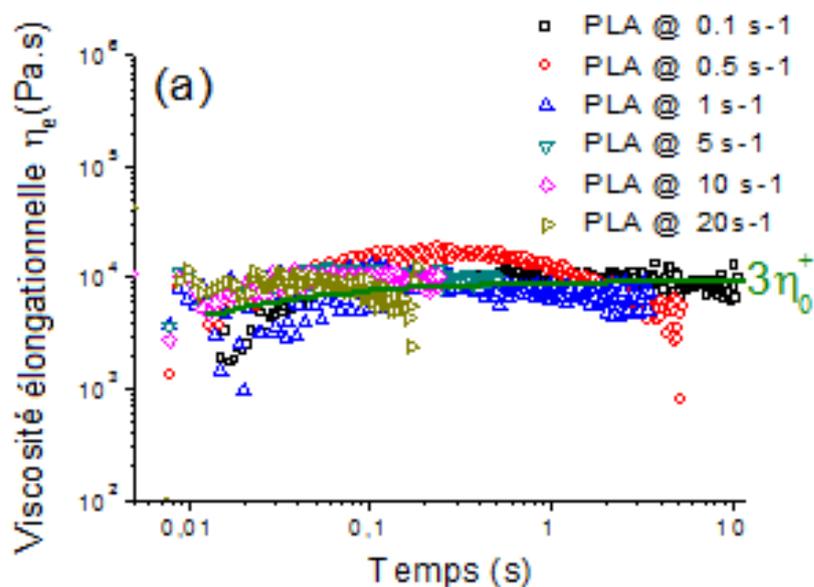
Au préalable, dans une première étape, nous allons présenter une étude des propriétés rhéologiques en élongation des deux mélanges (PLA/PA11/Jonc\_0.7 et PLA/PA11/BPMS\_5) dans le but d'appréhender leurs aptitudes à la mise en œuvre par extrusion gonflage.

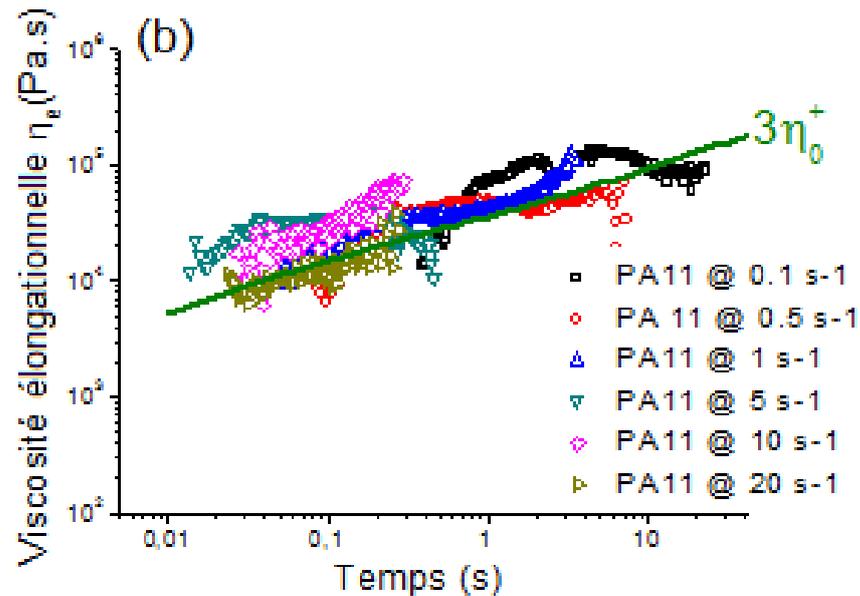
### **I. Rhéologie élongationnelle**

Dans la perspective de supputer la stabilité des mélanges PLA/PA11 (80/20), élaborés avec et sans agents de couplage, et apprêtés à la production de films par gonflage de gaine, une étude rhéologique en élongation sur ces formulations, a été menée. Effectivement, cette façon de procéder est très appropriée pour bien apprécier le comportement élongationnel, en phase plastique, des matériaux testés. Ainsi, l'étirage mécanique reproduirait des conditions de déformations similaires à celles engendrées par le procédé d'extrusion gonflage de gaine. Notons que l'objectif final vise l'obtention de bulles stables avec des rapports de taux, gonflage/étirage (BUR/TUR), qui soient les plus élevés possibles.

### I.1. Mesures en élongation des polymères purs PLA et PA11

L'étude rhéologique élongationnelle a été effectuée au moyen d'un système de type SER2 (Sentmanat Extensional Rheometer) monté sur un rhéomètre rotatif à contrainte imposée, DHR-2 (cf. chap. 2, p. 56). La Figure 5.1 représente la variation de la viscosité élongationnelle  $\eta_e$  en fonction du temps, à la température d'essai  $T=190^\circ\text{C}$ , pour les composants PLA et PA11 seuls, aux différents taux d'élongation de  $0.1$  à  $20\text{ s}^{-1}$ . Les traits continus  $3\eta_0^+(t)$  qui représentent l'enveloppe viscoélastique linéaire (LVE) ont été obtenues à partir des spectres de relaxation des composants PLA et PA11. Ainsi, le rapport de Trouton ( $\text{TR} = \eta_e/\eta_0$ ) est égal à 3, dans le cas d'un polymère purement visqueux (newtonien).





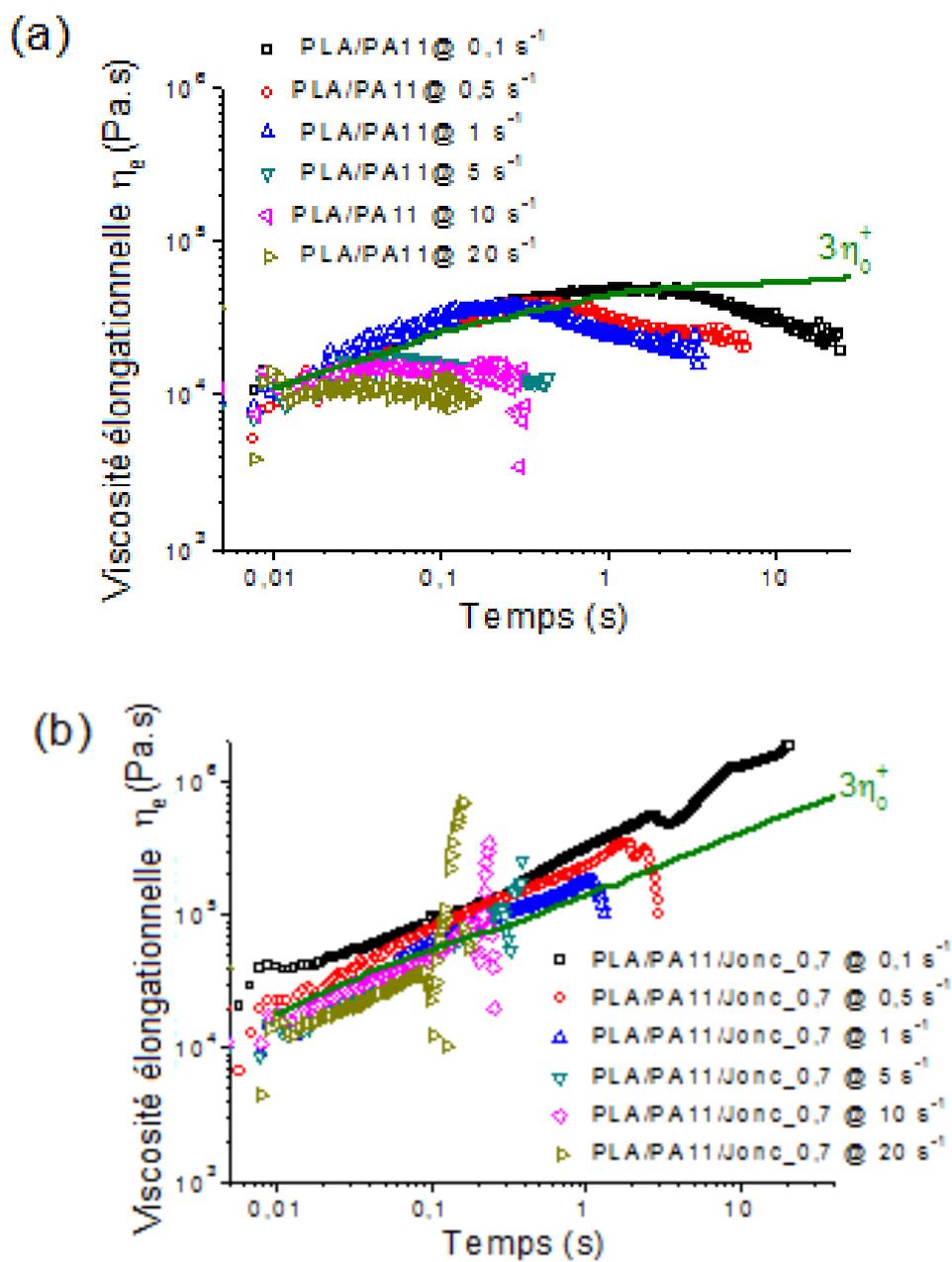
**Figure 5. 1.** Variation de la viscosité élongationnelle en fonction du temps pour les composants PLA (a) et PA11(b) aux différentes vitesses de déformations, à 190°C. (Le trait vert continu représente le LVE [ $3\eta_0^+(t)$ ], déterminé à partir du spectre de relaxation [

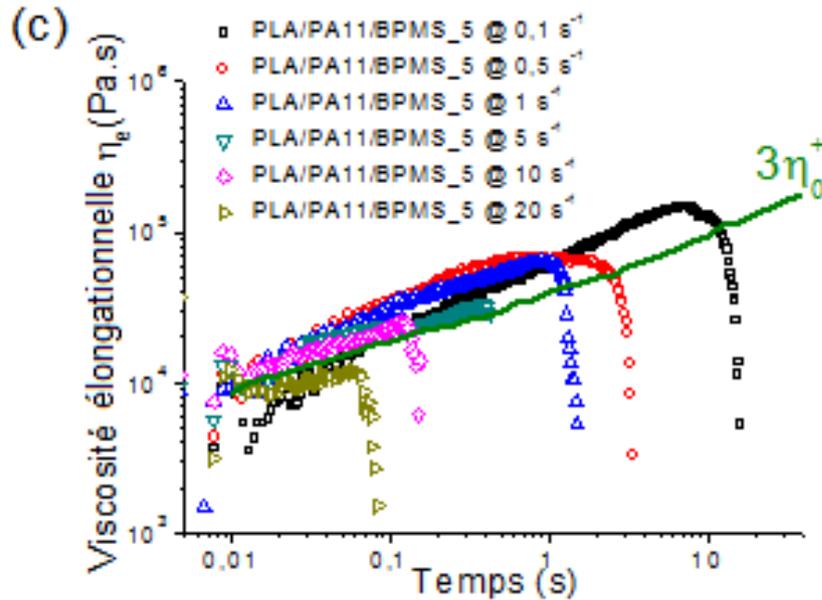
$$3\eta_0^+(t) = 3 \int_0^t G(s) ds ]).$$

Les courbes de variation des viscosités élongationnelles des deux composants polymères purs PLA et PA11 (figure 5.1 (a) et (b)) orbitent autour de l'enveloppe viscoélastique linéaire, en jouxtant la viscosité Troutonienne. Aucun comportement de durcissement sous élongation n'est observé. Il s'agit d'un comportement commun aux polymères linéaires et connu comme étant un phénomène de «strain softening» (Liu *et al.*, 2010). Ce résultat suggère que les deux composants polymères PLA et PA11 présentent une moindre aptitude au procédé d'extrusion gonflage de gaine et donc difficilement filmogènes.

## I.2. Mesures en élongation des mélanges PLA/PA11

Les essais réalisés en rhéologie élongationnelle sur les mélanges PLA/PA11 (80/20) compatibilisés ou non avec 0.7% en poids de Joncryl et 5% en poids de BPMS-260, aux différentes vitesses de déformations, sont représentés sur la figure 5.2.





**Figure 5. 2.** Variation de la viscosité élongationnelle en fonction du temps des mélanges PLA/PA11(a), PLA/PA11/Jonc\_0.7 (b) et PLA/PA11/BPMS\_5(c) aux différentes vitesses de déformations, à 190°C.

(Le trait vert continu représente le LVE [ $3\eta_0^+(t)$ ], déterminé à partir du spectre de relaxation [ $3\eta_0^+(t) = 3\int_0^t G(s)ds$ ]).

Comme on peut l'observer sur la figure 5.2 (a), les courbes obtenues pour le mélange PLA/PA11 (80/20) simple, aux différentes vitesses de déformation, tendent rapidement vers le plateau Troutonien. Aucune augmentation de la viscosité élongationnelle en fonction du temps n'a été notée. Au contraire, on remarque l'apparition d'un phénomène de «strain softening», qui devient plus prononcé aux vitesses élevées de déformation. Ceci est une indication quant à l'inaptitude du mélange à la transformation par extrusion gonflage de gaine. Ceci, est vraisemblablement attribué à la carence de miscibilité entre les phases PLA et PA11 constitutives du système.

La présence de 0.7% en poids de Joncryl dans le mélange PLA/PA11 (80/20) induit une variation significative du comportement rhéologique en élongation (figure 5.2 (b)). En effet, on observe aussi bien un accroissement notable de l'enveloppe viscoélastique linéaire qu'une augmentation ostensible des viscosités élongationnelles. Signalons aussi l'apparition d'un comportement rhéodurcissant appelé «strain hardening» qui s'amplifie avec la vitesse de déformation. Ces résultats confirment l'effet du Joncryl dans le rehaussement de la viscosité élongationnelle à travers les allongements de chaînes notamment de la matrice PLA. Ainsi, les branchements longs chaînes (LCB) formés vont favoriser la génération d'un réseau de nœuds

d'enchevêtrements inter-macromolécules, avec une densité telle que le système résiste mieux à l'élongation.

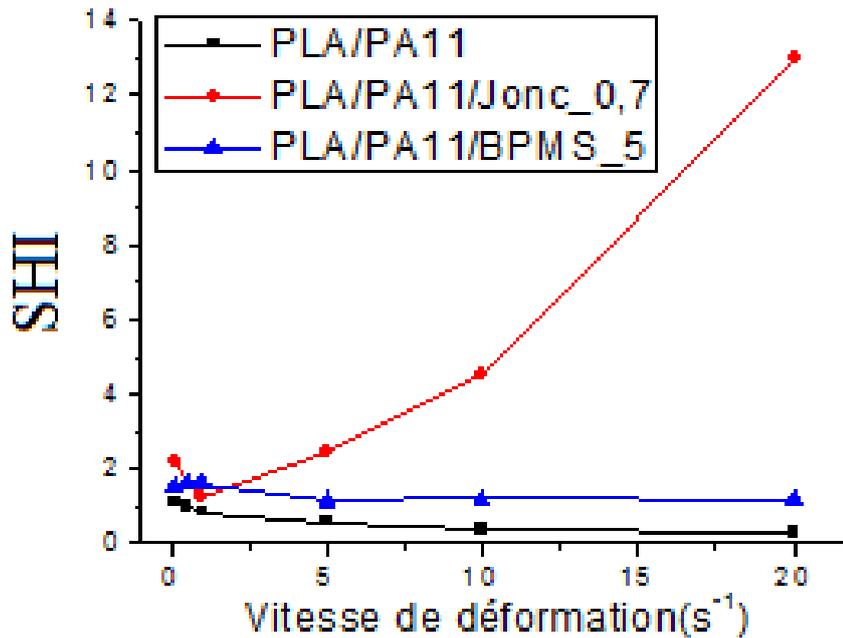
Pour les mélanges PLA/PA11 contenant 5% en poids d'additif acrylique, les courbes de viscosité élongationnelle accusent une hausse notable par rapport à l'enveloppe viscoélastique linéaire (figure 5.2 (c)); ceci met en évidence le rôle du BPMS-260 en tant qu'agent rehaussant la résistance à l'élongation. En effet, la création de réseaux d'interconnexion physique entre les chaînes PLA et les séquences poly(MMA), notamment tribloc, dibloc du BPMS, détaillé dans le chapitre 4, favoriserait l'accroissement de la viscosité élongationnelle. Cependant, on remarque l'apparition d'un phénomène de «strain softening» qui serait associé aux blocs élastomères PB, du tiers-corps, conférant une meilleure aptitude à la déformation du système.

Les résultats de l'étude rhéologique en élongation suggèrent une amélioration de la résistance des mélanges PLA/PA11 (80/20) compatibilisés au Joncryl ou au BPMS, vis-à-vis de l'étirage en phase plastique ; ceci, les rendraient plus stables en cours de transformation en films par extrusion gonflage.

Nous avons essayé de quantifier le caractère rhéodurcissant (SHI) des mélanges PLA/PA11, avec et sans agents de couplage, en mesurant le début de la déviation par rapport au comportement linéaire. Ce paramètre sera calculé en utilisant l'équation suivante :

$$SHI(t) = \frac{\eta_e^+(t)}{3\eta_0^+(t)} \quad (5.1)$$

La figure 5.3 représente la variation du caractère rhéodurcissant (SHI) en fonction de la vitesse de déformation pour les mélanges PLA/PA11 étudiés.



**Figure 5. 3.** Variation de la déformation en fin de rhéodurcissement en fonction du taux d'élongation pour les mélanges PLA/PA11 avec et sans agents de couplage, à 190°C.

En comparant le caractère rhéodurcissant du mélange PLA/PA11 (80/20) simple par rapport à ses homologues compatibilisés (figure 5.3), on remarque que le comportement rhéologique en élongation s'améliore pour les mélanges élaborés par ajout de tiers corps. Cependant, cette amélioration paraît beaucoup plus confirmée pour le mélange PLA/PA11/Jonc\_0.7, notamment aux forts gradients de vitesses de déformation.

## II. Procédé extrusion-gonflage de gaine

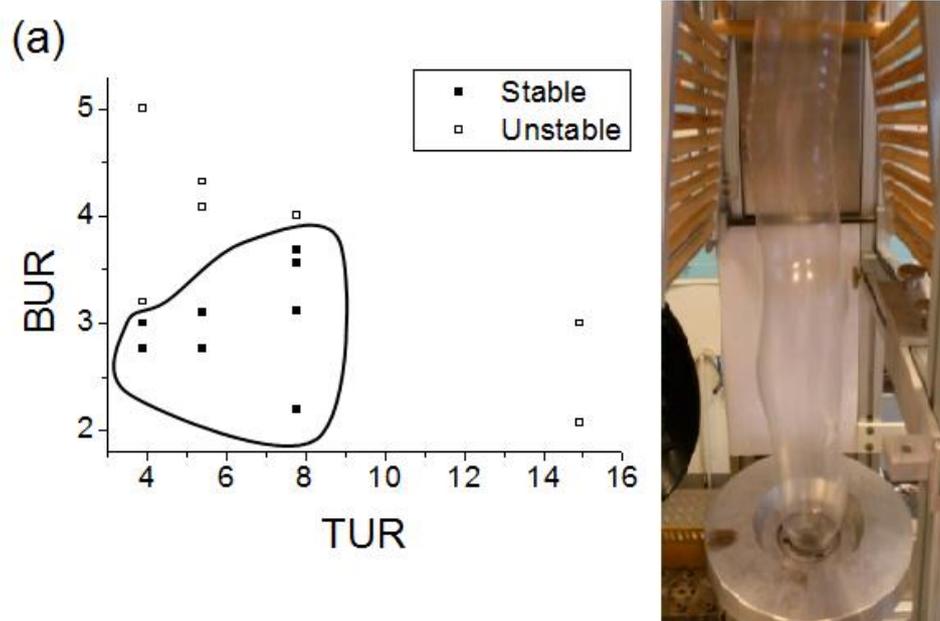
L'un des problèmes majeurs de l'extrusion gonflage de gaine consiste à maintenir une bulle stable. En effet, les paramètres du procédé ainsi que les propriétés rhéologiques du matériau ont un rôle prépondérant sur la stabilité de la bulle formée avec des répercussions sur les propriétés finales des films obtenus. Une multitude de défauts d'instabilité peuvent être rencontrés au cours du processus de transformation comme nous l'avons détaillé dans la partie bibliographique. Les instabilités les plus connues sont : le phénomène de résonance d'étirage

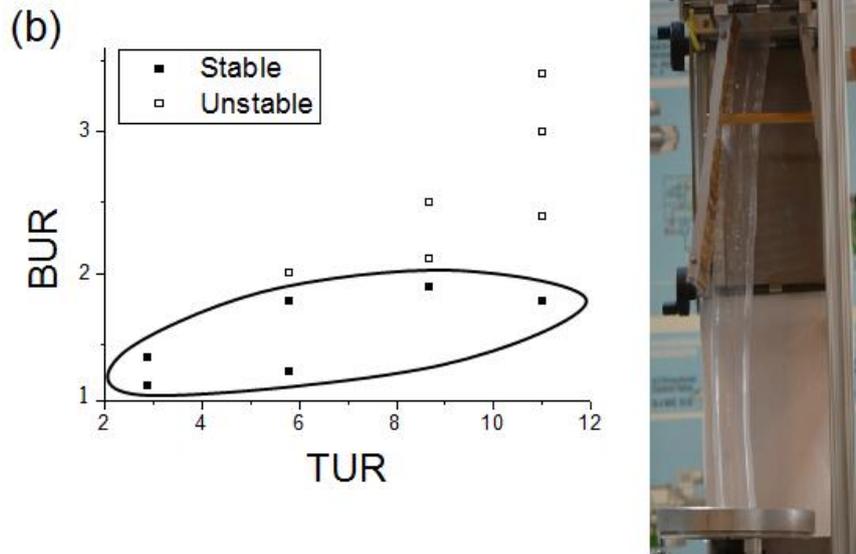
« drawresonance », l'instabilité hélicoïdale, les étranglements de la bulle... Ces instabilités peuvent même conduire à la rupture de la gaine.

Dans notre cas, le suivi de la production des films tubulaires, en PLA/PA11, a été réalisé au moyen des cartes de stabilité qui permettent d'établir la variation du taux de gonflage (BUR) en fonction du taux d'étirage (TUR) des gaines. Ainsi, nous avons examiné l'influence de l'évolution de ces deux principaux paramètres sur l'uniformité des bulles obtenues. En effet, une résultante d'efforts aérodynamiques non nulle, fait que la gaine se balance, ne monte pas droit et s'enroule avec des plis. Le taux de gonflage (BUR) varie en fonction du flux d'air soufflé dans la gaine, alors que le taux d'étirage (TUR), à vitesse d'extrusion donnée, est fonction de la vitesse d'étirage. La bulle en cours de production est prétendue comme stable lorsqu'aucun défaut ne se manifeste pour un couple BUR-TUR considéré et ce pendant au moins 5 min.

### II.1. Investigation de la stabilité du PLA et du PA11 au procédé d'extrusion gonflage

La figure 5.4 (a) et (b) représente aussi bien les cartes de stabilité (*BUR en fonction de TUR*) que les clichés des bulles formées, d'une part pour PLA (a) et d'autre part pour le PA11 (b). Les températures en sortie de filière ont été fixées à 170°C pour le PLA et à 190°C pour le PA11. Le choix de ces températures dépend de la viscosité relative à chaque polymère.





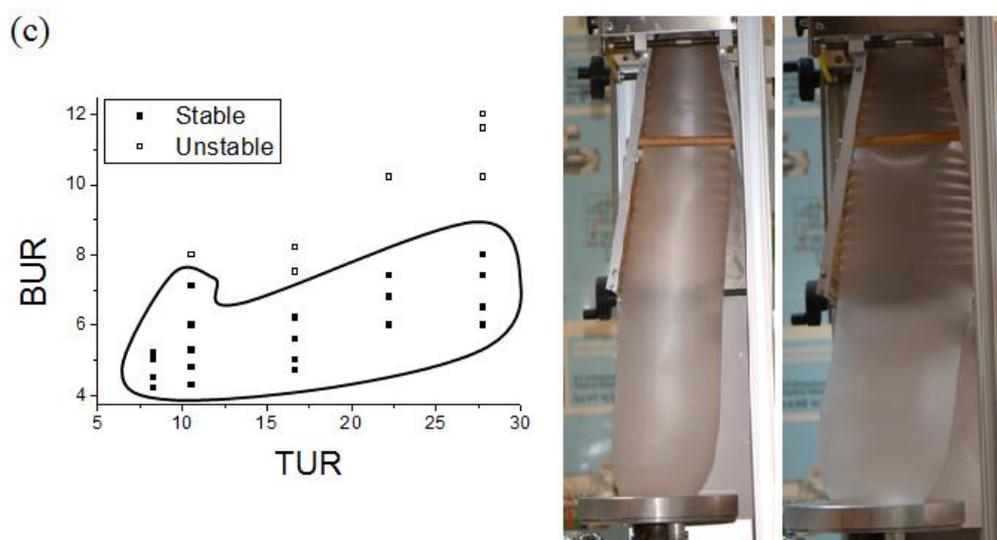
**Figure 5. 4.** Cartes de stabilité (BUR en fonction de TUR) et clichés des bulles, obtenus pour le PLA ( $T_{\text{filière}}=170^{\circ}\text{C}$ )(a) et le PA11( $T_{\text{filière}}=190^{\circ}\text{C}$ )(b).

La carte de stabilité du PLA (figure 5.4 (a)), montre un nombre limité de bulles stables établies à des valeurs BUR-TUR relativement faibles ; ainsi, les taux de gonflage sont en deçà de 4 et les taux d'étirage ne dépassent pas 8. Une abondance de défauts d'instabilité des bulles formées a été aussi aperçue. Certains travaux ont reporté des effets ressemblants produits lors de l'extrusion gonflage du PLA (Al Itry *et al.*, 2015 ; Mallet *et al.*, 2014). Le PA11 présente quant à lui une pénurie de bulles stables avec des diamètres très réduits (figure 5.4 (b)) ; effectivement, les valeurs des taux de gonflage de bulles stables obtenues ne dépassent pas 2.

Ces résultats révèlent que ces deux polymères ne se prêtent pas à la mise en forme par le procédé d'extrusion gonflage de gaine. Ceci, vient corroborer les propriétés en rhéologie élongationnelle perçues pour le PLA et le PA11.

## II.2. Etude de la stabilité des mélanges PLA/PA11 au procédé extrusion gonflage

La figure 5.5 présente les cartes de stabilité établies ainsi que les profils des bulles obtenues lors de l'extrusion gonflage pour les mélanges PLA/PA11, PLA/PA11/Jon\_0.7 et PLA/PA11/BPMS\_5 à la température de production,  $T_{\text{filière}}=190^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 5.** Cartes de stabilité ( $BUR$  en fonction de  $TUR$ ) et profils de bulles obtenues pour les mélanges PLA/PA11 (a), PLA/PA11/Jon\_0.7 (b) et PLA/PA11/BPMS\_5 (c),

A  $T_{\text{filière}} = 190^{\circ}\text{C}$ .

La carte de stabilité de la figure 5.5 (a) montre clairement que la présence du PA11 sous forme de nodules dispersés au sein de la matrice PLA, à la composition massique de 80/20, induit un élargissement du domaine de stabilité des gaines élaborées par extrusion gonflage du mélange. En effet, comparativement aux composants polymères purs (figure 5.4 (a) et (b)), la transformation du PLA/PA11, en films tubulaires, devient beaucoup plus aisée. De ce fait, un nombre plus important de bulles stables a été obtenu, avec extension des valeurs BUR-TUR limites, qui deviennent assez élevées, en dépassant 7 pour le BUR et 25 pour le TUR. Toutefois, certains défauts subsistent toujours, mais qui ont tendance à resurgir aux forts taux de gonflage (BUR). Ceci est attribué vraisemblablement à la défaillance de l'adhésion interfaciale entre les deux composants PLA et PA11.

L'addition du Joncryl au mélange PLA/PA11, à raison de 0.7% en poids (figure 5.5 (b)), provoque une réduction palpable du nombre de défauts liés à l'instabilité de la gaine. Une aire plus étendue couvrant la zone correspondante à la stabilité des gaines est ainsi aménagée ; les valeurs limites sont encore plus repoussées avec une amplitude de 8 pour le taux de gonflage (BUR) et en dépassant 45 pour le taux d'étirage (TUR). Ainsi, l'action du Joncryl est prépondérante dans l'élimination des défauts de «draw resonance» et de l'instabilité hélicoïdale des bulles. En effet, le copolymère intermédiaire PA11-Joncryl-PLA formé in-situ, lors de l'élaboration en phase fondue du mélange PLA/PA11/Jonc\_0.7 (cf. Chap.4, p.87), joue le rôle d'un agent de couplage, en conférant une certaine cohésion au système. En conséquence, il favorise la formation des bulles stables par extrusion gonflage à des rapports TUR/BUR assez élevés. Ces résultats sont en parfait accord avec l'étude des propriétés rhéologiques en élongation, au travers l'augmentation, que nous avons bien notée, de la viscosité élongationnelle aux forts gradients de vitesses de déformation.

Pareillement, pour le mélange PLA/PA11 contenant 5% en poids de BPMS-260, on note une amélioration significative de la stabilité des gaines en cours de production (figure 5.6 (c)). En effet, on arrive à réaliser des bulles de plus grands diamètres ayant des taux de gonflage très élevés qui atteignent des BUR égales à 12.

Nous pouvons donc conclure que le procédé d'extrusion gonflage des mélanges PLA/PA11 a été amélioré grâce à l'adjonction de copolymères tiers corps, jouant le rôle d'agents inter-faciaux, qui promeuvent l'adhésion entre les composants PLA et PA11 du système que ce soit par voie chimique pour le Joncryl ou physique pour le BPMS-260. Cependant, cette performance est plus soutenue pour le mélange PLA/PA11/Joncryl\_0.7. Ce résultat est escompté, au vue du durcissement élevé sous déformation (strain hardening)

décéléré pour ce mélange, en comparaison à celui observé pour son homologue le PLA/PA11/BPMS\_5. Ceci peut être expliqué à la fois par la plus forte cohésion du système PLA/PA11 et par, les allongements et branchements longs, de chaînes, ayant lieu notamment dans matrice PLA, en présence de Joncyl.

### II.3. Etude des propriétés thermiques des films stables obtenus

Afin d'étudier l'effet de la mise en œuvre par le procédé d'extrusion gonflage de gaine sur la cristallinité des différents mélanges élaborés, une série d'analyses calorimétriques différentielles (DSC), avant et après transformation, a été menée. Dans le tableau 5.1, nous avons reporté les résultats obtenus, en termes de températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation froide ( $T_{cc}$ ) et de fusion ( $T_f$ ), d'enthalpies de cristallisation froide ( $\Delta H_{cc}$ ) et de fusion ( $\Delta H_f$ ) ainsi que de taux de cristallinité ( $\chi_c$ ), pour le PLA seul et les mélanges PLA/PA11 compatibilisés ou non.

**Tableau 5. 1.** Caractéristiques thermiques avant et après transformation en films, du PLA et des mélanges PLA/PA11, PLA/PA11/Jonc\_0.7 et PLA/PA11/BPMS\_5.

Echantillon	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
<b>Avant mise en œuvre</b>						
PLA	53	117	19.9	152	23.4	3.8
PLA/PA11	48	110	16.6	148	19.5	3.9
PLA/PA11/Jonc_0.7	48	120	10.9	148	13.4	3.4
PLA/PA11/BPMS_5	51	119	11.8	148	16.1	1.8
<b>Après mise en œuvre</b>						
PLA	54	116	10.1	151	14.7	5
PLA/PA11	48	111	9.9	148	15.9	8.1
PLA/PA11/Jonc_0.7	48	104	13.7	146	17.5	5.14
PLA/PA11/BPMS_5	51	105	11.8	146	17.4	7.9

Il convient de noter que la transformation en films par le procédé d'extrusion gonflage de gaine, n'a pas d'influence significative sur les températures aussi bien de transition vitreuse et de fusion ; en revanche, elle entraîne une variation substantielle des autres caractéristiques liées à la cristallisation ( $T_{cc}$ ,  $\Delta H_{cc}$ ,  $\Delta H_f$  et  $\chi_c$ ) notamment pour les mélanges PLA/PA11 élaborés en présence de Joncyl ou de BPMS. En effet, la température de cristallisation froide ( $T_{cc}$ ) se décale vers des valeurs plus basses essentiellement pour le PLA/PA11/Jonc\_0.7 et son homologue le PLA/PA11/BPMS\_5 ; par contre, leurs taux de cristallinité respectifs accusent une forte augmentation. En générale, la cristallisation du PLA et des mélanges à base de PLA étudiés, est devenue beaucoup plus aisée suite au gonflage. La

déformation bi-axiale induite par l'extrusion gonflage oriente les chaînes dans la direction de l'étirage. En conséquence, les chaînes macromoléculaires s'organisent mieux et deviennent davantage capables de se cristalliser.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement élongationnel, à l'état fondu, des mélanges PLA/PA11 (80/20) avec et sans agents de couplage ; ceci, en vue de percevoir leurs aptitudes à la transformation par le procédé d'extrusion en l'occurrence leurs dispositions au bi-étirage par gonflage de gaine pour la production de films.

Nous avons noté une augmentation significative des viscosités élongationnelles des mélanges PLA/PA11/Jonc\_0.7 et PLA/PA11/BPMS\_5 comparativement à leur homologue simple et aux composants PLA et PA11 seuls. Un comportement rhéodurcissant a été observé pour le mélange PLA/PA11/Jonc\_0.7.

Nous avons examiné, par la suite, la faisabilité de transformation en films, des différentes formulations, par extrusion gonflage de gaine, à travers le suivi de la fixation des bulles formées. Ainsi, des cartes de stabilité transcrivant la variation du taux de gonflage (BUR) en fonction du taux d'étirage (TUR) ont été relevées. Nous avons remarqué que le comportement en élongation des mélanges PLA/PA11, en phase plastique, lors de l'extrusion gonflage a été fortement amélioré en présence de copolymères promoteurs d'adhésion dans le système. En effet, nous avons obtenu, aussi bien pour le PLA/PA11/Jonc\_0.7 que le PLA/PA11/BPMS\_5, des bulles stables avec des taux BUR/TUR très élevés.

Nous avons aussi étudié l'effet de la mise en œuvre par extrusion gonflage de gaine sur le phénomène de cristallisation des films produits. Nous avons noté une amélioration de l'habilité des chaînes à se cristalliser suite à la déformation bi-axiale induite par l'action de soufflage/étirage qui privilégie l'orientation des chaînes dans une certaine direction et favorise l'organisation des chaînes moléculaires.

# *Conclusion générale*

Ce travail constitue une contribution à l'élaboration d'un nouveau matériau filmogène multiphasique originaire de ressources naturelles qui soit destiné à l'emballage alimentaire. Nous nous sommes intéressés alors à la préparation par voie fondue des mélanges de polymères bio-sourcés [poly (acide lactique) (PLA) / polyamide11 (PA11)]. Une corrélation entre structure, propriétés et procédé de transformation a été présentée.

Nous avons réalisé, en premier lieu, une recherche bibliographique, dans laquelle nous avons pris connaissance des travaux jusqu'alors accomplis dans le domaine des mélanges de polymères en général et des mélanges de bio-polymères en particulier ainsi que les procédés de mise en œuvre notamment par extrusion gonflage de gaine.

Dans la première partie expérimentale de cette étude nous nous sommes donné pour objectif de préparer par voie fondue, au moyen d'une extrudeuse bivi, des mélanges de bio-polymères PLA/PA11 aux différentes compositions (0, 20, 40, 60, 80 et 100% en poids de PA11). Le but était d'étudier la variation de différentes propriétés en fonction des taux massiques des phases en présence ; ceci, en vue de déterminer la composition qui se prête le mieux à la transformation en films destinés à l'emballage alimentaire. L'étude morphologique réalisée au MEB a montré une adhésion mineure à l'interface entre les deux polymères notamment pour les mélanges de compositions 80/20 et 60/40 dans lesquels, le PA11 constitue la phase minoritaire dispersée. Par ailleurs, les faciès de rupture, révèlent bien que les particules de la phase dispersées, n'ayant pas été arrachées, ne paraissent pas entièrement désolidarisées de la matrice continue ; ainsi, l'espace vide, quand il existe, n'occupe qu'en partie l'interface entre les deux composants. En outre, pour les compositions 40/60 et 20/80 dans lesquels, le PA11 forme la matrice continue, nous avons remarqué une amélioration de l'adhésion à l'interface, susceptible d'assurer une certaine transmission de contraintes entre les deux phases du système. L'analyse thermique par DSC a révélé une diminution des températures aussi bien de transition vitreuse que de cristallisation froide du PLA d'autant plus importante que la fraction massique de PA11 dans le mélange est élevée. Ces conséquences indiquent l'existence respectivement, d'une compatibilité partielle entre les deux composants polymères et d'un effet nucléant de la phase polyamide. L'étude des propriétés rhéologiques, en régime dynamique à l'état fondu, montre que le comportement rhéofluidifiant des mélanges PLA/PA11 est plus présumé que celui du PLA seul. La présence du PA11, même à moindre teneur massique (20% en poids) dans le mélange, semble régir le

comportement rhéologique, notamment aux basses fréquences. La déviation positive de  $\eta^*_{ex}$  par rapport à  $\eta^*_{th}$ , pour l'ensemble des mélanges, a mis en évidence l'existence d'une compatibilité potentielle entre les phases, surtout pour les compositions à matrice PA11. L'étude des propriétés rhéologiques, en régime dynamique à l'état solide, montre que les valeurs des modules de conservation  $E'$  des différents mélanges PLA/PA11 s'arrangent, en fonction de leur composition, entre celles des composants PLA et PA11 purs. Le plateau vitreux diminue en fonction du taux de PA11 contenu dans le mélange, alors que celui caoutchoutique augmente. Ceci, est une indication quant à la moindre rigidité apportée par le PA11 au mélange, tout en améliorant par la même son élasticité. Les propriétés mécaniques en traction des mélanges élaborés, indiquent que la présence de PA11, conduit à une perte de la rigidité et de la résistance à la rupture mais en contrepartie, induit un gain très important de la ductilité. Le comportement des mélanges PLA/PA11 paraît en toute évidence régi par le composant matrice majoritaire. En effet, les compositions à matrice PLA, arborent une certaine fragilité avec des allongements à la rupture ne dépassant pas les 25% alors que celles à matrice PA11 font apparaître une très grande déformation plastique avec des allongements à la rupture dépassant les 150%. De ce fait, on assiste à une transition dans le comportement du type fragile-ductile, dans le domaine de composition 40-60% en poids de PLA ou PA11.

La seconde partie expérimentale du travail consiste à promouvoir la compatibilité entre les deux composants du mélange PLA/PA11, à la composition 80/20 retenue. Nous avons opté, dans une première démarche, à l'adjonction d'un tiers corps, le Joncryl, à de taux différents dans le mélange (0.5; 0.7 et 1% en poids), suivant deux procédures d'élaboration: (i) introduction simultanée des trois composants dans l'extrudeuse, (ii) modification du PLA avec le Joncryl puis addition du PA11. La 1<sup>ère</sup> procédure, entrainerait la formation in-situ d'un copolymère PA11-Joncryl-PLA, qui joue le rôle d'agent de couplage, exhortant à la fois l'adhésion entre les composants du mélange et la diminution de la tension interfaciale. Les propriétés rhéologiques, à l'état fondu, révèlent une augmentation notable de la viscosité ainsi que du module de conservation. Les analyses thermiques ainsi que les propriétés viscoélastiques à l'état solide indiquent une moindre aptitude à la cristallisation des chaînes PLA, suite à l'instauration de réseaux d'enchevêtrements entre les chaînes PLA et le copolymère formé. Les propriétés mécaniques sont également rehaussées, avec gain remarquable de la ductilité et conservation d'une bonne rigidité. A la lumière des observations morphologiques, la deuxième procédure paraît beaucoup plus efficace dans l'amélioration de l'adhésion à l'interface entre PLA\_Joncryl et le PA11. Ainsi, la modification chimique qui

s'opère à l'état fondu, lors de la première étape de mixtion, essentiellement entre les GMA du Joncryl et les fonctions –COOH en bouts des chaînes PLA, produit in-situ un copolymère intermédiaire, avec une structure telle, qu'il promeut, à priori, mieux l'adhésion entre les phases PA11 et PLA dans le mélange. Cet intermédiaire, de par sa structure, paraît parfaitement miscible dans le système et provoque une plastification du composant PLA. L'extensibilité notamment des chaînes de la matrice s'est fortement améliorée et par conséquent aussi bien la souplesse que la ductilité du mélange se sont accrues.

Dans une deuxième démarche, nous avons consenti l'incorporation d'un additif acrylique, le BPMS-206 à structure core-shell à faibles concentrations (2.5 et 5% en poids). Les observations MEB révèlent une miscibilité des séquences poly(MMA), monoblocs et triblocs (core-shell) de l'additif, avec les chaînes PLA de la matrice ainsi que la présence à l'interface PLA/PA11, de séquences élastomères PB, diblocs, de l'additif. Une amélioration effective de la viscosité et de l'élasticité du mélange, à l'état fondu, a été observée. Un gain substantiel de la ductilité et une amélioration de l'adhésion aux limites des composants PLA et PA11 du mélange, ont été aussi constatés.

La dernière partie de la thèse a donc porté sur transposition de l'étude à la réalisation des films d'emballage destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires par le procédé extrusion gonflage de gaines.

L'ensemble de ce travail a mis en évidence l'effet bénéfique des deux stratégies de compatibilisation physique en présence de Joncryl et chimique avec le BPMS-260 pour en améliorer le procédé extrusion gonflage de gaine pour les mélanges PLA/PA11.

Les perspectives ouvertes par ce travail de recherche sont nombreuses. A court terme, il reste de nombreux verrous à lever, notamment en ce qui concerne l'étude des propriétés barrières des films réalisés.

On peut aussi envisager de remplacer les matériaux à base de mélanges par des multicouches mis en œuvre par des procédés comme la co-extrusion; l'intérêt d'un tel procédé est qu'il permet de conférer au produit des propriétés meilleures et spécifiques de chacune des couches qui le composent (propriétés barrières, mécaniques, aspect esthétique).

# *Références bibliographiques*

[A]

Abdelwahab M. A., Flynn A., Chiou B. S., Imam S., Orts W. « Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, 2012, p. 1822 - 1828.

Abdelwahab M. A., Flynn A., Chiou B. S., Imam S., Orts W., Chiellini, E. « Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, 2012, p. 1822-1828.

Abgrall F, Elaboration de mélanges ternaires à matrice polypropylène renforcés par les contributions combinées de dispersions indépendantes de polyéthylène et polyamide, thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2013.

Abgrall F., Elaboration de mélanges ternaires a matrice polypropylene renforcés par les contributions combinées de dispersions indépendantes de polyéthylène et polyamide, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2013.

Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. « Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends », *Rheologica Acta*, vol.53, 2014, p. 501 – 517.

Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. « Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT, and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, 2012, p.1898 - 1914.

Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. « Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: physico-chemical and rheological properties », *European Polymer Journal*, vol.58, 2014, p.90–102.

Al-Itry R., Mélanges de polymères à base de poly(Acide lactique) : relation structure/rhéologie/procédés de mise en forme, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2012.

Andrianarahinjaka H. Etude des instabilités lors de la fabrication des films thermoplastiques biétirés par le procédé de soufflage de gaine, Thèse de doctorat, Université de Lille. 1992.

Aoki Y. « Dynamic viscoelastic properties of ABS polymers in the molten state V. Effect of grafting degree », *Macromolecules*, vol. 20, 1987, p. 2208–2213.

Aoki Y. « Rheological properties of ABS polymer melts having a good dispersion of rubber particles », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 22, 1986, p. 91- 99.

Auras R.A., Harte B., Selke S. « An overview polylactides as packaging materials », *Macromolecular Bioscience*, vol. 4, 2004, p. 835-864.

Auras R.A., Singh S.P., Singh J.J. « Evaluation of oriented Poly(lactide) Polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food containers», *Packaging Technology and Science*, vol. 18, 2005, p. 207-216.

Avérous L. « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch », *Journal of macromolecular science Part C*, vol. 44, 2004, p. 231-274.

Avérous L. « Cellulose-based biocomposites: comparison of different multiphasic systems », *Composite Interfaces*, vol. 14, 2007, p. 787-805.

[B]

Barq P., Haudin J.M., Agassant J.F. « Instability phenomena in film casting process », *International Polymer Processing*, vol.5, 1990, p. 264 - 271.

Bordereau V., Shi Z. H., Utracki L. A., Sammut P., Carrega M. « Development of polymer blend morphology during compounding in twin screw extruder. Part III: experimental procedure and preliminary results », *Polymer Engineering Science*, vol. 32, 1992, p. 1846 – 1856.

Brostow W., Grguric T.H., Olea-Mejia O., Rek V., Unni J. « Polypropylene polystyrene blends with a compatibilizer. Part 1. Morphology and thermo-physical properties », *Polymer*, vol. 8, 2008, p. 355 – 363.

Broz M.E., Vander Hart D.L., Washburn N.R. « Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends », *Biomaterials*, vol. 24, 2003, p. 4181-4190.

Bu W., He J. « Effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, 1996, p. 1445-1456.

[C]

Canto L.B., Mantovani G.L., Covas J.A, Hage E.Jr., Pessan L.A. « Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends », *Journal of Applied Polymer and Science*, vol. 104, 2007, p. 102 – 110.

Canto, L.B. « On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder », *Polymer Testing*, vol. 34, 2014, p. 175 – 182.

Chanprateep S. « Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates », *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 110, 2010, p. 621-632.

Chen G.X., Yoon J.S. « Morphology and thermal properties of poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) compounded with twice functionalized clay », *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, 2005, p. 478 - 487.

Copinet A. « Biodégradation et protection de l'environnement : les matériaux biodégradables », Etat des lieux des solutions sur le marché 2006.

Copinet A. « Biodégradation et protection de l'environnement : les matériaux biodégradables. Etat des lieux des solutions sur le marché. », 2006.

Cox R.G. « The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 37, 1969, p. 601 – 623.

[D]

De Loor A., Cassagnau P., Michel A., Vergnes B. « Morphological changes of a polymer blend into a twin-screw extruder », *International Polymer Processing*, vol. 9, 1994, p. 211 - 218.

Delaby I., Ernst B., Muller R. « Drop deformation during elongation flow in blends of viscoelastic fluids. Small deformation theory and comparison with experimental results », *Rheologica Acta*, vol. 34, 1995, p. 525 - 533.

Deyrail Y., Michel A., Cassagnau P. « Morphology in immiscible polymer blends during solidification of an amorphous dispersed phase under shearing », *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 80, 2002, p. 1017-1027.

Dong W., Cao X., Li Y. « High-performance biosourced poly(lactic acid)/polyamide 11 blends with controlled salami structure », *Polymer International*, vol. 63, 2014, p. 1094 –1100.

Dorgan J.R., Williams J.S., Lewis D.N. « Melt Rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture affects », *Journal of Rheology*, vol. 43, 1999, p. 1141–1155.

Dorgan J.R., Williams J.S., Lewis D.N. « Melt rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture effects », *Journal of Rheology*, vol.43, 1999, p. 1141 – 1155.

[E]

Elias L., Fenouillot F., Majeste J. C., Cassagnau Ph. « Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles », *Polymer*, vol. 48, 2007, p. 6029-6040.

Elias L., Fenouillot F., Majesté J.C., Alcouffe P., Cassagnau P. « Rheology and effective polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension », *Polymer*, vol. 49, 2008, p. 4378-4385.

Elmendorf J. J., Van Der Vegt A. K. « A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination », *Polymer Engineering and Science*, vol. 26, 1986, p.1332 - 1338.

[F]

Fabien T., Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011.

Feng F., Ye Y. « Structure and Property of Polylactide/Polyamide Blends », *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 49, 2010, p.1117–1127.

Freier T., Kunze C., Nishan C., Kramer S., Sternberg K., Sab M., Hopt U.T, Shmitz K.P. « In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate) », *Biomaterials*, vol. 23, 2002, p. 2649-2657.

Frensch H., Harnischfeger P., Jungnickel B.J. « Fractionated Crystallization in Incompatible Polymer Blends », ACS Symposium Series, vol. 395, 7989, p. 101 – 125.

[G]

Garlotta D. « A Literature Review of Poly (Lactic Acid) », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, 2001, p. 63-84.

Girard-Reydet E., Pascault J. P., Bonnet A., Court F., Leibler L. «A new class of epoxy thermosets», In *Macromolecular Symposia*, vol. 198, 2003, p 309-322.

Grace H.P. « Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems », *Chemical Engineering Communications*, vol. 14, 1982, p. 225 - 277.

Graebling D., Muller R., Paliarne J. F. « Linear viscoelastic behavior of some incompatible blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids»,*Macromoleculs*, vol. 26, 1993, p. 320-329.

Grijpma D.W., Penning J.P., Penninngs A.J. « Chain entanglement, mechanical properties and drawability of poly(lactide) », *Colloid Polymer and Science*, vol. 272, 1994, p. 1068-1081.

Gu S.Y., Zhang K., Ren J., Zhan H. « Melt rheology of polylactide/ poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends », *Carbohydrate Polymers*, vol.. 74, 2008, p. 79–85.

Gupta A. P., Kumar V. « New emerging trends in synthetic biodegradable polymers polylactide: a critique », *European Polymer Journal*, vol. 43, 2007, p. 4053-4074.

[H]

Han C. D., Kim J. « Rheological technique for determining the order–disorder transition of block copolymers », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, 1987, p. 1741–1764.

Han C.D., Park J.Y. « Studies on blown film extrusion. III. Bubble instability », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 19, 1975, p. 3291 – 3297.

Han C.D., Shetty R. « Flow Instability in Tubular Film Blowing. 1. Experimental Study », *Industrial and Engineering chemistry Fundamentals*. vol. 16, 1977, p. 49 – 56.

Hernández M., Valadez Gonzalez A. « The effect of two commercial melt strength enhancer additives on the thermal, rheological and morphological properties of polylactide », *Journal of Polymer Engineering*, vol. 36, 2015, p. 31 – 41.

Houichi H., Maazouz A., Elleuch B. « Crystallization Behavior and Spherulitic Morphology of Poly(lactic acid) Films Induced by Casting Process », *Polymer Engineering and Science*, vol. 55, 2015, p. 1881–1888.

Huang J., Lisowski M.S., Runt J., Hall E.S., Kea, R.T., Buehler N., Lin J.S. «Crystallization and microstructure of poly (l-lactide-co-meso-lactide) copolymers», *Macromolecules*, vol. 31,1998, p. 2593-2599.

[J]

Janssen J.M.H, Meijer H.E.H. « Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient dispersion », *Journal of Rheology*, vol. 37, 1993, p. 597 - 608.

Japon S., Luciani A., Nguyen Q.T., Leterrier, Y., Manson J.A. « Molecular characterization and rheological properties of modified poly(ethylene terephthalate) obtained by reactive extrusion », *Polymer Engineering and Science*, vol. 41, 2001, p 1299–1309.

Jiang L., Wolcott M.P., Zhang J. « Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-coterephthalate) blends », *Biomacromolecules*, vol. 7, 2006, p. 199-207.

Jin Y., Hiltner A., Baer E., « Fractionated crystallization of polypropylene droplets produced by nanolayer breakup », *Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 45, 2007, p. 1138 – 1151.

[K]

Kanai T., White J.L. « Kinematics, Dynamics and stability of tubular film extrusion of various polyethylenes », *Polymer Engineering and Science*, vol. 24, 1984, p. 1185 - 1201.

Khankruea R., Pivsa Art S., Hiroyuki H., Suttiruengwong S. « Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, 2014, p. 232 – 240.

Khemakhem M., Valorisation du grignon d'Olives : Utilisation comme charge dans des mélanges à matrice polymère, thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2016.

Kohan M.I. « Nylon plastics, *Journal of Polymer Science* », *Polymer Letters Edition*, vol. 13, 1973, p. 11 – 64.

Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., Jerome R. « Strategies for compatibilization of polymer blends », *Progress in Polymer Science*, vol. 23, 1998, p. 707 – 757.

[L]

Labour T., Gauthier C., Séguéla R., Vigier G., Bomal Y., Orange G. « Influence of the crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO<sub>3</sub>-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterization », *Polymer*, vol. 42, 2001, p. 7127-7135.

Lamnawar K., Baudouin A., Maazouz A. « Interdiffusion/reaction at the polymer/polymer interface in multilayer systems probed by linear viscoelasticity coupled to FTIR and NMR measurements », *European Polymer Journal*, vol. 46, 2010, p. 1604–1622.

Lamnawar K., Maazouz A. « Rheological study of multilayer functionalized polymers: Characterization of interdiffusion and reaction at polymer/polymer interface », *Rheologica Acta*, vol. 45, 2006, p. 411–424.

Lamnawar K., Maazouz A. « Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: Effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena », *Rheologica Acta*, vol. 47, 2008, p. 383 – 397.

Lee J.K., Han C.D. « Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer », *Polymer*, vol. 40, 1999, p. 6277 - 6296.

Lima L.T., Auras R., Rubino M. « Processing technologies for poly(lactic acid) », *Progress in polymer science*, vol. 33, 2008, p. 820 - 852.

Lin Y., Yakovlena V., Chen H., Hiltner A., Baer E. « Comparaison of olefin copolymers as compatibilizers for polypropylene and high-density polyethylene », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, 2009, p 1945 - 1952.

Liu J., Jian H., Chen L. « Grafting of glycidyl methacrylate onto poly(lactide) and properties of PLA/Starch blends compatibilized by the grafted copolymer », *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 20, 2012, p. 810 - 816.

Liu J., Lou L., Yu W., Liao R., Li R., Zhou C. « Long chain branching polylactide: Structures and properties », *Polymer*, vol. 51, 2010, p. 5186–5197.

Liu N. C., Xie H. Q., Baker W. E. « Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends », *Polymer*, vol. 34, 1993, p. 4680 - 4687.

Liu X., Dever M., Fai N., Benson R. S. « Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) and poly (ethylene/butylene succinate) blends», *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 5, 1997, p 225-235.

Lopez Rodriguez N., Lopez Arraiza A., Meaurio E., Sarasua J.R. « Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends », *Polymer Engineering and Science*, vol. 46, 2006, p. 1299 - 1308.

Louizi M., Massardier V., Cassagnau Ph. « Contribution of high-shear processing to the compatibilization of (PP/EPR)/PE ternary blends », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 299, 2014, p. 674 - 688.

Louizi, M., Formulation de mélanges de polyoléfines à l'aide d'une extrudeuse à très haute vitesse. Application à la dispersion de particules de traceurs, détectables par fluorescence X ou UV, en vue du tri de déchets polymères post-consommation, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2013.

Lunt J. «Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, 1998, p. 145-152.

Lyu S., Jones T. D., Bates F. S., Macosko C. W. « Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence », *Macromolecules*, vol. 35, 2002, p. 7845 - 7855.

[M]

Maiez-Tribut S., Relations entre la structure d'un copolymère à blocs et la nanostructuration d'un polymère réticulé, thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2007.

Makhiyanov N., Temnikova, E.V. « Glass-transition temperature and microstructure of polybutadienes », *Polymer Science Series A*, vol. 52, 2010, p. 1292-1300.

Mallet B., Lamnawar K., Maazouz A. « Improvement of blown film extrusion of poly(lactic acid): Structure-processing-properties relationships », *Polymer Engineering and Science*, vol. 54, 2014, p. 840–857.

Mannien M.J., Paivarinta U., Rokkanen P., Taurio R., Tamminmaki M. « Shear strength of cancellous bone after osteotomy fixed with absorbable self reinforced polyglycolic acid and poly lactic acid rods », *Journal of Materials Science*, vol. 3, 1992, p. 245-251.

Martin O., Averous L. « Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems », *Polymer*, vol. 42, 2001, p. 6209 – 6219.

Meng Q., Heuzey M.C., Carreau P.J. « Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, 2012, p. 2010-2020.

Minoshima W., White J.L. « Instability phenomena in tubular film and melt spinning of rheologically characterized high density, low density and linear low density polyethylenes », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 19, 1986, p. 275 - 302.

Muller R. « Biodegradability of polymers: Regulations and methods of testing, Biopolymers, General Aspects and Special Applications », Wiley Publishers, vol. 10, 2008, p. 366-388.

Murayama T. « Dynamic Mechanical analysis of polymer material », Elsevier, New York, 1978.

[N]

Najafi N., Heuzey M.C., Carreau P.J. Wood-Adams P. M. « Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, 2012, p. 554-565.

Nampoothiri K. M., Nair N. R., John R. P. « An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research », *Bioresource Technology*, vol. 101, 2010, p. 8493-8501.

Nuzzo A., Acierno D., Filippone G. « Clay-filled biobased blends of poly (lactic acid) and polyamide 11 », *AIP Conference Proceedings*, vol. 1459, 2012, p. 208–210.

Nuzzo A., Bilotti E., Peijs T., Acierno D., Filippone G. « Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends e A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes », *Polymer*, vol. 55, 2014, p. 4908 - 4919.

[O]

Orr C.A., Cernohous J.J., Guegan P., Hira A., Jeon H.K., Macosko C.W. « Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers », *Polymer*, vol. 42, 2001, p. 8171–8178.

[P]

Palabiyik M., Bahadur S. « Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer », *Wear*, vol. 246, 2000, p. 149–158.

Palierne J. F., Lequeux F., « Sausage instability of a thread in matrix; linear theory for viscoelastic fluids and interface », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 40, 1991, p. 289 - 306.

Pang Y.X., Jia D.M., Hu H.J., Hourston D.J., Song M. « Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends », *Polymer*, vol. 41, 2000, p. 357-365.

Panga Y.X., Jia D.M., Hu H.J., Hourston D.J., Song M. « Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends », *Polymer*, vol. 41, 2000, p. 357 – 365.

Patel R., Ruehle D.A., Dorgan J.R., Martin D. « Biorenewable blends of polyamide-11 and polylactide », *Polymer Engineering and Science*, vol. 54, 2013, p. 1523–1532.

Potschke P., Paul D. R. « Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends », *Polymer Reviews*, vol. 43, 2003, p. 87-141.

Puyvelde P. V., Velankar S., Moldenaers P. « Rheology and morphology of compatibilized polymer blends », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, 2001, p. 457-463.

[R]

Raffa P., Coltelli M.B., Savi S., Bianchi S., Castelvetro V. « Chain extension and branching of poly (ethylene terephthalate)(PET) with di-and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study », *Reactive and Functional Polymers*, vol. 72, 2012, p 50-60.

Rashmi B. J., Prashantha K., Lacrampe M. F., Krawczak P. « Toughening of poly(lactic acid) without sacrificing stiffness and strength by melt-blending with polyamide 11 and selective localization of halloysite nanotubes », *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 9, 2015, p. 721 – 735.

Roland C. M., Bohm G. G. A. « Shear-Induced coalescence in two-phase polymeric systems. I. Determination from small-angle neutron scattering measurements », *Journal of Polymer Science*, vol. 22, 1984, p. 79 - 93.

Rumscheidt F.D., Mason S.G. « Break-up of stationary liquid threads », *Journal of Colloid Science*, vol. 17, 1962, p. 260 - 269.

Rumscheidt F.D., Mason S.G. « Particle motions in sheared suspensions. XI. Internal circulation in fluid droplets (experimental) », *Journal of Colloid Science*, vol. 16, 1961, p. 210 - 237.

Rumscheidt F.D., Mason S.G. « Particle motions in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow », *Journal of Colloid Science*, vol. 16, 1961, p. 238 - 261.

[S]

Abele S., Bensarsa D., L. Leibler L., Hidalgo M. « Ductilité et transparence de copolymères amorphes modifiés par des triblocs ABC : Stratégies de mélange et étude de la compatibilité des composants », 2003.

Sanchez M. S., Mathot V., Poel G.V., Groeninckx G., Bruls W. « Crystallization of polyamide confined in sub-micrometer droplets dispersed in a molten polyethylene matrix », *Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 44, 2006, p. 815-25.

Scott C. E., Macosko C. W. « Morphology development during the initial stage of polymer-polymer blending », *Polymer*, vol. 36, 1995, p. 461- 470.

Scott C.E., Macosko C.W. « Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending », *Polymer Bulletin*, vol. 26, 1991, p. 341-348.

Semba T., Kitagawa K., Ishiaku U.S., Kotaki M., Hamada H., « Effect of compounding procedure on mechanical properties and dispersed phase morphology of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends containing peroxide », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103,2007, p. 1066 - 1074.

Shen L., Haufe J., Patel M. K. « Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009 ». *Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics*, vol. 243, 2009.

Shonaike G.O., Simon G.P. « *Polymer Alloys and Blends*», *Materials Science and Engineering*, vol. 52, 1999, p. 745.

Signori F., Coltelli M.B., Bronco S. « Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, 2009, p. 74 - 82.

Simoës C.L., Viana J.C., Cunha A.M. « Mechanical properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(lactic acid) blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, 2009, p. 345 - 352.

Sinha Ray S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K. « New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties », *Macromolecules*, vol. 35, 2002, p. 3104-3110.

Siracusa V., Rocculi P., Romani S. Dalla Rosa M. « Biodegradable polymers for food packaging: a review », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 19, 2008, p.634- 643.

Stoclet G., Etude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide Poly(lactique), Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2009.

Stoclet G., Seguela R., Lefebvre J. M. « Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: polylactide/polyamide11 », *Polymer*, vol. 52, 2011, p. 1417 - 1425.

Sundararaj U., Macosko C.W. « Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends - the Effects of Concentration and Compatibilization », *Macromolecules*, vol. 28, 1995, p.2647-2657.

Sweet G.E., Bell J.P. « Multiple endotherm melting behavior in relation to polymer morphology », *Journal of Polymer Science, Part A-2: Polymer Physics*, vol.10, 1972, p.1273-1283.

#### [T]

Tabatabaei S.H., Carreau P.J., Ajji A. « Rheological properties of blends of linear and long-chain branched polypropylenes », *Polymer Engineering and Science*, vol. 50, 2010, p. 191 - 199.

Taylor G. I. « The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 146, 1934, p. 501 – 523.

Taylor G. I. « The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. vol. 138, 1932, p. 41- 48.

Terzopoulou Z.N., Papageorgiou G.Z., Papadopoulou E., Athanassiadou E., Alexopoulou E., Bikiaris D.N. « Green composites prepared from aliphatic polyesters and bast fibers », *Industrial Crops and Products*, vol. 68, 2015, p. 60–79.

Teysandier F. Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2011.

Thomas S., Coerge A. « Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from blends polypropylene with copolymers of ethylene with vinyl acetate », *European Polymer Journal*, vol. 28, 1992, p. 1451-1458.

#### [U]

Utracki L. A. « Compatibilization of Polymer Blends », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 80, 2002, p. 1008 – 1016.

[V]

Vergnes B., Chapet M., « Procédés d'extrusion baxis », *Techniques de l'ingénieur*, traités Plastiques et Composites, AM 3 653, 2000, p. 1-26.

Villalobos M., Awojulu A., Greeley T., Turco G., Deeter G. « Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics », *Energy*, vol. 31, 2006, p. 3227 – 3234.

[W]

White J.L., Yamane H. « A collaborative study of the stability of Extrusion, Melt spinning and tubular film Extrusion of Three high Density, Two Low Density and a Linear Density Polyethylene Samples », *Pure and Applied Chemistry*, vol.59, 1987, p. 193 - 216.

Wu S. « Predicting chain conformation and entanglement of polymers from chemical structure », *Polymer Engineering and Science*, vol. 32, 1992, p. 823–830.

Wu T. M., Wu C. Y. « Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 2006, p. 2198 – 2204.

Wu Y., Jing S., Gu Q., Li B., « Morphological evolution of polypropylene/polystyrene blends in a twin screw extruder », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, 2010, p 1970 – 1977.

[X]

Xanthos M. « Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems - Recent Advances », *Polymer Engineering and Science*, vol. 28, 1988, p. 1392 - 1400.

Xanthos M., Dagli S.S. « Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing », *Polymer Engineering and Science*, vol. 31, 1991, p. 929 - 935.

[Y]

Yeh J.T., Runt J. « Multiple melting in annealed poly(butylene terephthalate) », *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol.27, 1989, p. 1543-1550.

Yeh J.T., Tsou C.H., Huang C.Y., Chen K.N., Wu C.S., Chai W.L. « Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116,2010, p. 680 - 687.

Yuan H., Liu Z., Ren J. « Preparation, Characterization, and Foaming Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) Blend », *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49, 2009, p. 1004–1012.

[Z]

Zhang M., Sundararaj U. « Thermal, rheological and mechanical behaviours of LLDPE/PEMA/Clay nanocomposites: effects of interaction between polymer, compatibilizer and nanofiller », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, 2006, p 697 – 706.

Zhang N., Wang Q., Ren J., Wang L. « Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent », *Journal of Materials Science*, vol. 44, 2009, p.250–256.

Zhang Q., Mo Z., Liu S., Zhang H. «Influence of annealing on structure of Nylon 11», *Macromolecules*, vol. 33, 2000, p. 5999-6005.

Zhang W., Chen L., Zhang Y. « Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer », *Polymer*, vol. 50, 2009, p. 1311 – 1315.

# *Liste des articles et des communications*

## **I. Liste des articles publiés dans des revues scientifiques**

[A1] **Fatma Walha**, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz, MohamedJaziri « Rheological, morphological and mechanical studies of sustainably sourced polymer blends based on Poly (lactic acid) and Polyamide11», *Journal Polymers*, 8(3), 61(2016).

doi:[10.3390/polym8030061](https://doi.org/10.3390/polym8030061)

[A2] **Walha Fatma**, Lamnawar Khalid, Maazouz Abderrahim, Jaziri Mohamed, “Bio-sourced Blends based on Poly (lactic acid) and Polyamide 11: Structure-properties relationships and Enhancement of film blowing processability”. Journal ‘Advances in Polymer Technology’, Volume .., Issue .., Pages .., 2017

## **II. Liste des communications**

[1] **Fatma Walha**, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz, MohamedJaziri « Reactive extrusion of PLA, PA11 with a multifunctional epoxide: Rheological, Morphological and Interfacial properties», 18<sup>th</sup> Journées Nationales de Chimie (JNC), Monastir-Tunisie, 21 - 23 Décembre 2014.(Poster)

[2] **Fatma Walha**, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz, MohamedJaziri, « Morphological, Rheological and Mechanical studies of Bio-Sourced polymer blends based on Pylactide-Acid and Polyamide 11», Science & Engineering of Polymeric Materials (SEPM), Hammamet-Tunisie, 17 - 19 Mars 2014. (Communication Orale)

[3]**Fatma Walha**, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz, MohamedJaziri, « Toughening Modification of poly(lactic acid)/polyamide11 blends via In Situ Reactive Compatibilization», 17<sup>th</sup> Arab Chemistry Conference(ACC), Hammamet-Tunisie, 16 - 18 Mars 2015.(Communication Orale)

[4] **Walha Fatma Walha**, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz, MohamedJaziri, «The effect of a commercial melt strenght enhancer additif on the physical and rheological properties of poly(lactic acid)». Sciences and Engineering for Polymeric Materials (SEPM), Skanes, Tunisia, 24-27Mars 2016.(Communication Orale)

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : WALHA

DATE de SOUTENANCE : Lundi 11 Septembre 2017

Prénoms : Fatma

TITRE : Elaboration de Mélanges à base de Bio-polymères : Etude des Corrélations entre Structure, Propriétés et Transformation

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2017LYSEI075

Ecole doctorale : Ecole doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères

RESUME : Cette étude est une contribution à la mise au point d'un nouveau matériau filmogène multiphasique, originaire de ressources naturelles et destiné à l'emballage alimentaire. La voie proposée consiste à élaborer un mélange poly (acide lactique) [PLA]/ polyamide 11 [PA11] à différentes compositions ; le principal avantage étant d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur un même polymère. Les différentes formulations, PLA/PA11, élaborées à l'état fondu dans une extrudeuse bivis ont été étudiés du point de vue des propriétés rhéologiques, thermique, mécanique et de la morphologie. La composition dans laquelle le PLA constitue la phase matrice majoritaire et le PA11 la phase dispersée minoritaire, dans une proportion de 80/20, est celle qui a été retenue. Différents tiers-corps copolymères de structures diverses ont été utilisés, à différents taux, dans le but de promouvoir l'adhésion à l'interface des composants et améliorer les performances des mélanges ainsi conçus, que ce soit par voie, chimique au moyen du Joncryl ou physique par un additif acrylique « le BPMS-260 ». L'ensemble de ce travail a mis en évidence l'effet consécutif à l'ajout de copolymères tiers corps au système PLA/PA11, au travers leurs rôles en tant qu'agents inter-faciaux, qui promeuvent les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques. La finalité est d'appréhender une formulation qui soit filmogène, tout en ayant un comportement en élongation, à l'état fondu, parfaitement compatible avec les conditions de transformation par extrusion gonflage de gaine.

MOTS-CLÉS : Poly (acide lactique), Mélange de polymères, Compatibilisation, Morphologie, Rhéologie, Extrusion gonflage

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux polymères (IMP@INSA), Electrochimie et Environnement (LEE@ENIS)

Directeur de thèse : MAAZOUZ Abderrahim

Président de jury :

Composition du jury :

BOUAZIZ Jamel, Professeur à l'ENI de Sfax  
BEN ROMDHANE Hatem, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis  
GROHENS Yves, Professeur à l'Université de Bretagne Sud  
HOPPE Sandrine, Maître de conférence à l'Université de Lorraine  
MAAZOUZ Abderrahim, Professeur à l'INSA de Lyon  
JAZIRI Mohamed, Professeur à l'ENI de Sfax