
Les biopolymères

1.1.1 Qu'est ce qu'un polymère ?

Un polymère est caractérisé par la répétition d'un très grand nombre de fois d'un même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Le motif constitutif peut être soit de type monomère (unique) dans le cas d'une polymérisation simple (un homopolymère), soit de type motif unitaire dans le cas d'une polyaddition ou polycondensation de deux monomères distincts (un copolymère). Lorsque ces motifs sont mis bout à bout, ils forment une chaîne polymérique (cf. figure 1.1).

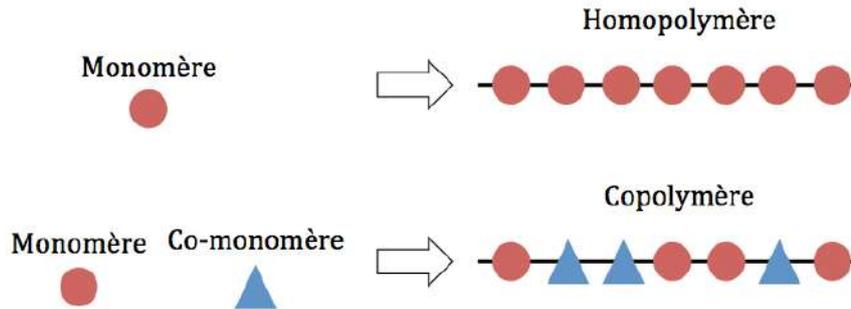


Figure 1.1 – Les monomères et polymères

Les unités (ou motifs constitutifs) peuvent être organisées de différentes manières : c'est la structure moléculaire. Ces structures peuvent être [Nigen2006] :

- linéaires : les unités sont positionnées les unes après les autres dans des chaînes plus ou moins longues,
- ramifiées : des petites chaînes latérales sont liées aux chaînes principales,
- tridimensionnelles : des chaînes principales reliées à des chaînes latérales forment ainsi un réseau fermé.

Les polymères sont classifiés en trois grandes catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

- Les thermoplastiques
Ils sont caractérisés par des chaînes macromoléculaires linéaires dues à l'association de monomères. Leur état est réversible sous des actions de chauffage et refroidissement [Naudin1995]. Les thermoplastiques peuvent être de deux types : amorphe ou semi-cristallin, ceci étant discuté plus en détails dans la partie suivante.
- Les thermodurcissables
Ils sont caractérisés par un réseau tridimensionnel et ils sont obtenus soit par polycondensation ou polymérisation de petites molécules dont toutes ou partie possèdent plus de deux sites réactifs, soit par réticulation de macromolécules linéaires. À l'inverse des thermoplastiques, une fois qu'ils sont dans leur forme finale, ils ne peuvent plus être modifiés [Naudin1995].
- Les élastomères
Ils présentent un comportement différent des deux types présentés précédemment : ils peuvent être très fortement étirés et reprendre leur forme d'origine [Naudin1995]. La température de transition vitreuse des élastomères est inférieure à la température ambiante.

1.1.2 Les principales propriétés des polymères

a. Structure moléculaire

i) Polymère amorphe

Un polymère est dans l'état amorphe lorsque l'assemblage des chaînes moléculaires qui le composent est désordonné. Une des spécificités d'un polymère amorphe est qu'il présente seulement une température de transition vitreuse (T_g). Lorsqu'il est en dessous de cette température, les chaînes de polymère sont immobiles, il est dans l'état vitreux, cassant. Inversement, au-delà de la T_g les chaînes de polymère peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, il est dans l'état caoutchoutique [Nigen2006].

ii) Polymère semi-cristallin

Un polymère est dans un état semi-cristallin lorsque ses chaînes sont organisées et forment localement des réseaux cristallins [Fontanille2009]. Lorsqu'un polymère semi-cristallin est chauffé, sa structure va se désorganiser et le matériau devient fluide. Ce phénomène s'appelle la fusion et la température de fusion (T_f) est associée à cet état [Nigen2006]. Pour les polymères semi-cristallins, des zones cristallines coexistent avec des zones amorphes.

b. Comportement mécanique : déformations et modules

Les polymères présentent généralement trois types de comportement différents, lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement (sous l'action de sollicitations extérieures) [Ehrenstein2000] :

- Déformation élastique (instantanée, totalement réversible) : elle est observée lorsque les polymères sont soumis à des charges très faibles. Lors de l'application de la charge, la déformation augmente rapidement et elle s'annule lors de la suppression de la charge.
- Déformation visqueuse (dépendante du temps, irréversible) : contrairement à la déformation élastique, l'état d'origine n'est pas retrouvé après suppression de la charge.
- Déformation viscoélastique ou de relaxation (dépendante du temps, réversible) : c'est une combinaison des deux comportements précédents. La déformation augmente sous la charge jusqu'à atteindre une asymptote, et lors de la suppression de la charge, elle diminue rapidement au début, puis de plus en plus lentement, et finit par s'annuler.

En réalité, un polymère se comporte, simultanément, de façon élastique, viscoélastique et visqueuse sous sollicitation mécanique. La contribution des différentes composantes dépend, et de la structure du polymère, et du type de sollicitation (température, intensité, charges, durée,...) [Ehrenstein2000].

Dans le domaine élastique, les polymères peuvent être étudiés en utilisant la loi de Hooke : lorsqu'ils sont soumis à une contrainte σ , ils sont l'objet d'une déformation ϵ . Cette déformation est proportionnelle à la contrainte et ceci est exprimé par un module élastique. Selon le type de sollicitation, les modules prennent un nom différent, la table 1.1 les recensent [Chatain1993]. Dans cette table, F est la force, s la section de l'échantillon, P la pression hydrostatique, l la longueur de l'échantillon et Δl l'allongement, V le volume de l'échantillon et ΔV est la variation de volume, enfin $\tan \delta$ est le facteur d'amortissement aussi appelé facteur de perte.

Table 1.1 – Les modules selon le type de sollicitation

Sollicitation	Module	Contrainte	Déformation	Relation
Traction	Module d'Young E	$\sigma = F/s$	$\epsilon = \Delta l/l$	$E = \sigma/\epsilon$
Compression longitudinale	Module de compression longitudinale L	$\sigma = F/s$	$\epsilon = \Delta l/l$	$L = \sigma/\epsilon$
Compression isotrope	Module de compressibilité K	P	$\chi = -\Delta V/V$	$K = P/\chi$
Cisaillement	Module de Coulomb G	$\tau = F/s$	$\epsilon = \Delta l/l = \tan \delta$	$G = \tau/\epsilon$

c. Inconvénients liés à l'usage massif des polymères

La majorité des polymères présentent des masses volumiques très faibles. Par exemple, le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), qui sont des polymères de grande consommation, ont une masse volumique inférieure à 1000 kg m^{-3} . Ceci entraîne de graves conséquences sur l'environnement par le fait qu'ils flottent : un article datant de 2014 fait état de plus de 5 trillions de pièces en plastique, pesant plus de 250 000 tonnes, répandues à la surface des océans [Eriksen2014].

En outre, le PP, le PE, le polystyrène (PS) ou encore le polyéthylène téréphtalate (PET) représentent plus de 62 % des matières plastiques utilisées en Europe aujourd'hui (chiffre cité par [PlasticsEurope2015]). Pour leur fabrication, 7 % des ressources mondiales en pétrole et en gaz sont utilisées [Williams2008]. Il est donc nécessaire de remplacer ces matériaux à base de produits fossiles par des biopolymères pour limiter l'empreinte environnementale.

d. Polymère alvéolaire

i) Définition d'un polymère alvéolaire

Pour obtenir un polymère alvéolaire (appelé mousse de plastique ou plastique expansé), il faut introduire du gaz dans une matrice de polymère.

Selon la norme ISO 472 (2013) un polymère alvéolaire, est un plastique dont la densité est diminuée par la présence de nombreuses petites cavités (ou alvéoles), communiquant entre elles ou non, et réparties dans toute la masse. Il peut avoir été formé soit chimiquement, lorsque les alvéoles ont été créées par des gaz engendrés par décomposition thermique ou par réaction chimique de ses constituants, soit mécaniquement, lorsque les alvéoles ont été formées par incorporation physique de gaz. Les cellules sont dites fermées (ou encore alvéoles fermées) si les alvéoles sont totalement closes par leur paroi et ne communiquent pas avec d'autres alvéoles. Au contraire, une alvéole ouverte (ou cellule ouverte) n'a pas sa paroi totalement close et communique donc avec d'autres alvéoles ou avec l'extérieur.

Le but de ce type de matériau est de permettre un allègement de structure tout en gardant les propriétés structurelles et en réduisant la quantité de matière utilisée, d'obtenir une amélioration du caractère isolant que ce soit phonique ou thermique et d'avoir des propriétés d'amortissement [Biron1993].

ii) Caractérisation spécifique des mousses

Les mousses sont classées selon :

- leur module de compression définissant le type de mousse : rigide, semi-rigide ou souple ;

- leur structure : la teneur en cellules ouvertes ou fermées, la présence d'une peau ou non ;
- les propriétés d'amortissement, d'isolation, de flottabilité, d'allègement de structure ou encore de filtration.

Les mousses sont caractérisées par leur densité apparente, ou masse volumique apparente en kg m^{-3} mesurée sur le volume total apparent. Le type d'alvéoles, ainsi que le diamètre et l'épaisseur des parois sont d'autres caractéristiques spécifiques des mousses [Biron1993].

1.1.3 Un biopolymère : une appellation pour trois définitions

Selon différentes définitions, un biopolymère peut être soit un polymère biodégradable soit un polymère biosourcé. Qui plus est, le fait qu'il soit biocompatible rentre également souvent dans cette définition de biopolymères.

a. Polymère biodégradable

La biodégradation est un processus naturel par lequel les molécules chimiques organiques sont converties en composés plus simples, minéralisés et redistribués par des cycles élémentaires tels que les cycles du carbone, de l'azote et du soufre [Chandra1998].

Selon la norme ISO 472 de 2013, un plastique dégradé est un plastique qui a été formulé de telle sorte qu'il soit susceptible de subir un changement significatif dans sa structure chimique sous des conditions d'environnement spécifiques, impliquant une perte de certaines propriétés (intégrité, poids, résistance mécanique...). La biodégradation est définie comme la dégradation causée par une activité biologique, en particulier par une action enzymatique, entraînant une modification significative de la structure chimique d'un matériau. Ceci peut se faire sous traitement aérobie (compostage) ou anaérobie (digestion) en présence de micro-organismes. Un polymère biodégradable est donc un polymère qui va subir un changement de ses propriétés sous une action biologique.

En parallèle de cette notion de biodégradabilité, la notion de compostabilité peut être pris en compte. Il est indiqué dans la norme ISO 472 de 2013, que la compostabilité est l'aptitude d'un polymère à être biodégradé dans un processus de compostage, c'est-à-dire dans un procédé aérobie destiné à produire du compost.

b. Polymère biosourcé

Un polymère biosourcé est un matériau qui est dérivé de ressources renouvelables [Weber2002]. Selon l'origine et la production, un polymère biosourcé peut être classé dans deux catégories :

- Catégorie 1 : polymères directement extraits/retirés de la biomasse (les polysaccharides tels que l'amidon et la cellulose ou des protéines comme la caséine et le gluten) [Weber2002].
- Catégorie 2 : polymères produits par synthèse chimique classique à l'aide de monomères d'origine biosourcée renouvelable (le poly(acide lactique) est un biopolyester polymérisé à partir de monomères d'acide lactique qui ont eux même été produits via la fermentation de glucide). Les polymères produits par des micro-organismes ou par des bactéries génétiquement modifiées appartiennent également à cette catégorie, c'est le cas des polyhydroxyalkanoate [Weber2002].

La figure 1.2 représente les diverses origines des polymères biosourcés. La catégorie 1 est située sur la gauche avec l'extraction directe et la catégorie 2 est située sur la droite avec la fermentation ou l'hydrolyse.

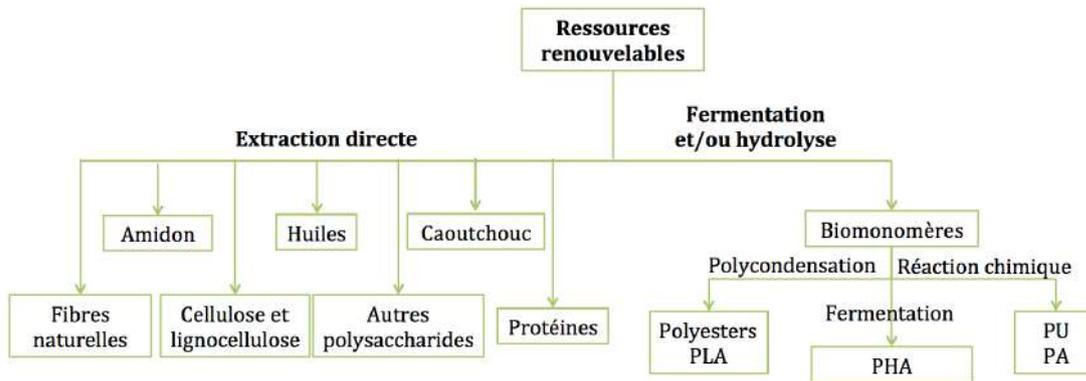


Figure 1.2 – Les différentes origines des polymères biosourcés (adapté de [Weber2002] et [Jarroux2008])

c. Polymère biocompatible

BLACK [Black2005] a défini la biocompatibilité comme la capacité d'un matériau à fonctionner avec une réponse d'hôte appropriée dans une situation spécifique. Un biomatériau est quant à lui, un matériau destiné à l'interface avec un système biologique pour traiter, ou pour remplacer un tissu, un organe ou une fonction du corps humain.

d. Liens entre l'origine du polymère et sa dégradation

Il est intéressant de relier l'origine du polymère à son aptitude à être biodégradé comme le présente la figure 1.3. Les polymères traditionnels et de grande consommation que sont le PP, PE et PS appartiennent à la famille des polymères pétro-sourcés et non-biodégradables. Certains polymères comme la polycaprolactone (PCL) sont quant à eux pétro-sourcés mais sont biodégradables. La PCL est, de plus, biocompatible ce qui permet de l'utiliser pour des applications médicales. Industriellement, l'éthylène biosourcé est produit à partir d'éthanol par un procédé de déshydratation chimique [Shen2010]. Il est donc maintenant possible de produire du polyéthylène biosourcé à partir d'éthylène biosourcé. Dans la nature, de nombreuses plantes produisent de l'éthylène lorsque leurs fruits mûrissent. De plus, cet éthylène biosourcé peut être utilisé pour la production de PET ou de PS biosourcés car c'est un intermédiaire majeur pour la fabrication de ces polymères [Shen2010]. Enfin, certains polymères extraits de la biomasse sont à la fois biosourcés et biodégradables ce qui leur donne un attrait grandissant pour des applications industrielles. Par exemple, le poly(acide lactique) (PLA) appartient à cette catégorie et est également biocompatible ce qui permet de l'utiliser dans de nombreuses applications allant du domaine médical à l'emballage alimentaire.

Les biopolymères sont en train d'émerger sur le marché et sont le futur de la plasturgie. Nova-Institut GmbH [Carus2017] s'est intéressé à la production de bioplastiques en Europe comme cela est présentée sur la figure 1.4. Il est observé qu'une croissance significative de la production de biopolymères, et donc de leur utilisation, est attendue chaque année. Il est intéressant de noter que le type de biopolymère le plus utilisé correspond aux polymères biosourcés, non biodégradables. Ceci s'explique notamment grâce à la possibilité de produire aisément de l'éthylène biosourcé et donc du polyéthylène biosourcé. En l'utilisant pour remplacer le polyéthylène pétrochimique, ceci présente l'avantage de n'engendrer aucune modification des propriétés ou des procédés de mise en œuvre.

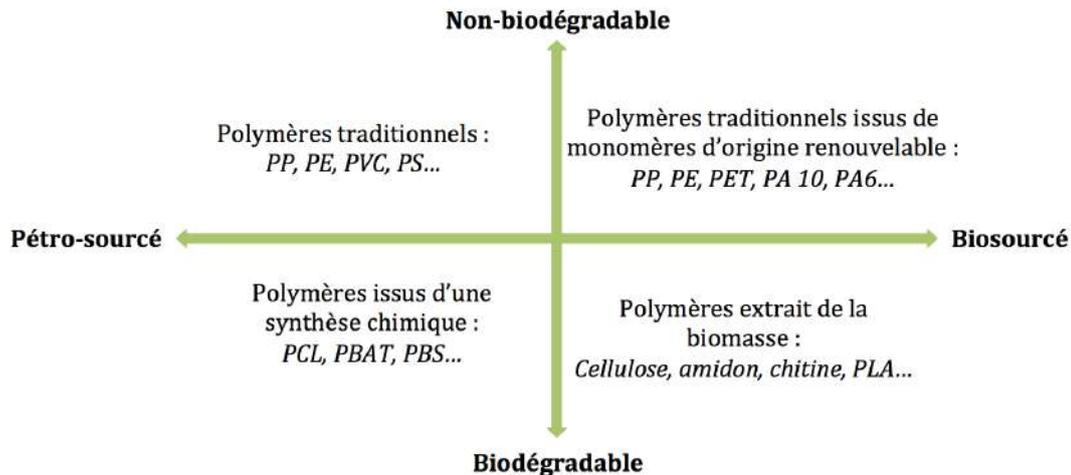
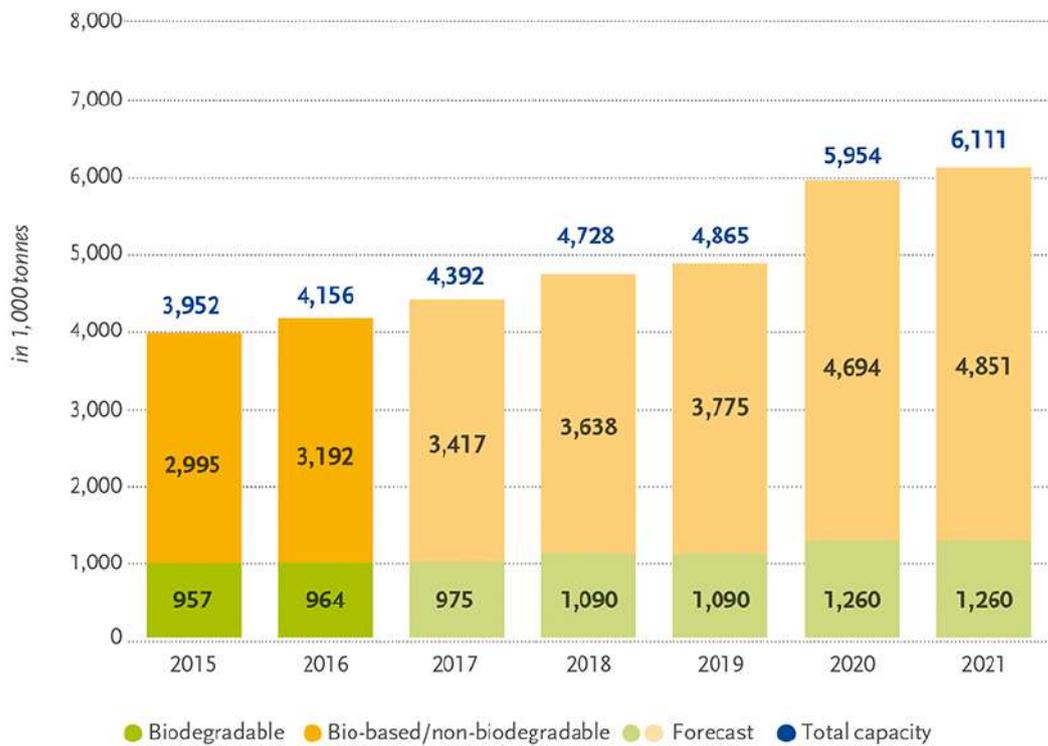


Figure 1.3 – Les différentes familles de biopolymères (adapté de [Soroudi2013])

1.1.4 Les applications possibles des biopolymères

La section précédente a permis de décrire les différentes familles de biopolymères. Selon l'origine et la biodégradabilité du matériau, plusieurs applications pourraient profiter de ces biopolymères. Dans ce paragraphe sont cités certains biopolymères et leurs applications possibles.

- La polycaprolactone (PCL), est obtenu à partir de ressources issues du pétrole, mais est un polymère biodégradable. En étant mélangé à de l'amidon cela permet d'obtenir un matériau à bas prix, qui pourrait être utilisé en tant que sac poubelle [Siracusa2008]. Ce polymère étant biocompatible, il est également possible de développer des systèmes implantables de libération contrôlée de médicaments [Gunatillake2003 ; Sabir2009].
- Les polyhydroxyalcanoates (PHAs), qui sont eux biodégradables, biosourcés et biocompatibles, pourraient être utilisés comme récipients (bouteilles) pour des boissons non-gazéifiées ou comme emballage de fromages [Weber2002]. Par ailleurs, les PHAs sont de plus en plus utilisés dans de nombreuses applications de niche allant de la médecine à l'agriculture [Hottle2013 ; Salerno2015]. Par exemple, le poly(3-hydroxybutyrate) poly(3HB) ou le poly(3-hydroxybutyrate- co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est étudié pour être utilisé dans des applications du domaine médical (*scaffold* pour aider à la régénération nerveuse et de la peau, administration de médicaments) ou encore comme additif alimentaire [Babu2013].
- Le poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) appartient à la catégorie des polymères biodégradables ayant l'approbation de la *Food and Drug Administration* (FDA) pour l'utilisation clinique chez l'homme [Gunatillake2003]. Ceci permet son utilisation dans les systèmes de libération contrôlés sous forme de microsphères pour des applications thérapeutiques [Salerno2015] ou encore en tant que matériau de suture dégradable [Babu2013].
- Les polyéthylènes biosourcés sont commercialisés sous divers grades permettant d'être utilisés dans l'emballage alimentaire, la cosmétique, l'automobile ou encore pour la fabrication de jouets [Shen2010].
- Le poly(acide lactique) (PLA), est utilisé en Europe, Japon et aux États-unis en tant que polymère d'emballage alimentaire pour produits à durée de conservation courte comme les fruits et légumes, ou encore comme récipients de glace, salade et film *blister* [Ahmed2011 ; Auras2004]. Étant biocompatible, c'est un candidat idéal pour des dispositifs de fixation



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2016).
 More information: www.bio-based.eu/markets and www.european-bioplastics.org/market

Figure 1.4 – La production européenne de bioplastiques d'après [Carus2017]

orthopédique. Des études se sont portées sur sa capacité à être utilisé comme *scaffold* pour le développement de dispositifs de reconfiguration ou de renforcement des ligaments pour remplacer les fibres non dégradables [Nair2007]. De plus, le PLA présente des propriétés comparables au polystyrène (PS) et pourrait le remplacer dans des applications où il est sous forme moussée telles que dans l'emballage, le rembourrage, la construction ou encore l'isolation thermique et acoustique [Nofar2014b].

- L'amidon est également un polymère biosourcé, biodégradable et biocompatible, il présente l'avantage d'être abondant dans la nature car il peut être obtenu à partir de pommes de terre ou de céréales comme le blé, le maïs et le riz [Jarroux2008]. L'amidon peut être utilisé en tant que matériau biodégradable, de plus, s'il a une haute teneur en amylose, il peut être mis sous forme de film solide [Amass1998]. Lorsqu'il est thermoplastique (l'amidon thermoplastique (TPS)), il est généralement mélangé à d'autres polymères pour être utilisé pour des films, des matériaux rigides, des emballages et des mousses [Babu2013 ; Hottle2013]. Étant biocompatible, il a été étudié comme dispositif d'implant orthopédique et ciments osseux ou encore pour l'administration de médicaments lorsqu'il est mélangé à d'autres biopolymères [Babu2013].

1.1.5 Les biopolymères utilisés dans cette étude

Dans cette étude, il a été choisi de travailler avec le poly(acide lactique) PLA et avec l'amidon. Leurs propriétés et la raison de ce choix sont détaillées par la suite.

a. Le poly(acide lactique) : un biopolymère prometteur

Le PLA est produit à partir de l'acide lactique. L'acide lactique (en nomenclature systématique acide 2-hydroxypropanoïque) est une molécule chirale simple qui existe sous forme de deux stéréoisomères, L(+)-acide lactique et D(-)-acide lactique [Gupta2007] (cf. figure 1.5). La majorité de l'acide lactique est obtenue par fermentation bactérienne des glucides [Auras2004]. En général, la source carbonée de ces fermentations est constituée de sucres, tels que le glucose et le maltose issus de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon du maïs ou de pommes de terre, ou du saccharose extrait de la canne à sucre ou de la betterave ou encore de lactose issu du lactosérum [Auras2004].

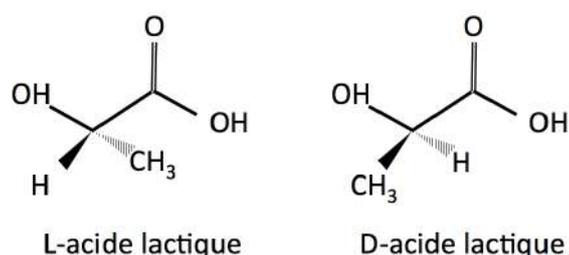


Figure 1.5 – Les isomères de l'acide lactique [Ahmed2011]

Il existe trois méthodes différentes pour obtenir le polymère poly(acide lactique). Elles sont représentées sur la figure 1.6 [Auras2004] :

1. Polymérisation par condensation directe
2. Condensation déshydratante azéotropique
3. Polymérisation par formation de lactide

La méthode de polymérisation par formation de lactide est la méthode la plus utilisée car elle permet d'avoir un polymère avec un haut poids moléculaire. À partir de la fermentation du glucose, le L-acide lactique, le D-acide lactique ou un mélange des deux sont pré-polymérisés pour obtenir un poly(acide lactique) intermédiaire à faible masse moléculaire. Il est ensuite transformé catalytiquement en mélange de lactides. Le lactide peut exister sous trois formes selon les isomères d'acide lactique (cf. figure 1.7) : L-lactide (deux molécules de L-acide lactique), D-lactide (deux molécules de D-acide lactique) et *meso*-lactide (une molécule de L-acide lactique et une molécule de D-acide lactique). Enfin, une polymérisation par ouverture de cycle des lactides est effectuée et permet d'avoir un PLA avec un poids moléculaire contrôlé [Auras2004 ; Gupta2007]

Le PLA existe donc sous trois formes : le poly-L-acide lactique pur (PLLA), le poly-D-acide lactique pur (PDLA) et le poly-D,L-acide-lactique (PDLLA) [Lasprilla2012]. Les PLLA avec une teneur supérieure à 90 % de L-acide lactique tendent à être semi-cristallins, tandis que, lorsque cette teneur est inférieure, le polymère tend à être amorphe. La température de transition vitreuse du PLA dépend du poids moléculaire ainsi que de la teneur en L-, D- et D,L-lactide [Lim2008]. Dans la littérature, il est trouvé que la température de transition vitreuse varie entre 54 et 63 °C [Lim2008]. Le PLA peut cristalliser sous trois formes (α , β et γ) selon la composition en L- et en énantiomères D,L-. La structure α est plus stable, avec une température de fusion T_f de l'ordre de 185 °C, par rapport à la structure β qui a une T_f de 175 °C [Auras2004]. La présence de *meso*-lactide dans la structure du PLA peut diminuer la température de fusion de près de 50 °C. En général, la température de fusion se situe entre 130 et 170 °C [Lim2008]. La table 1.2, issue

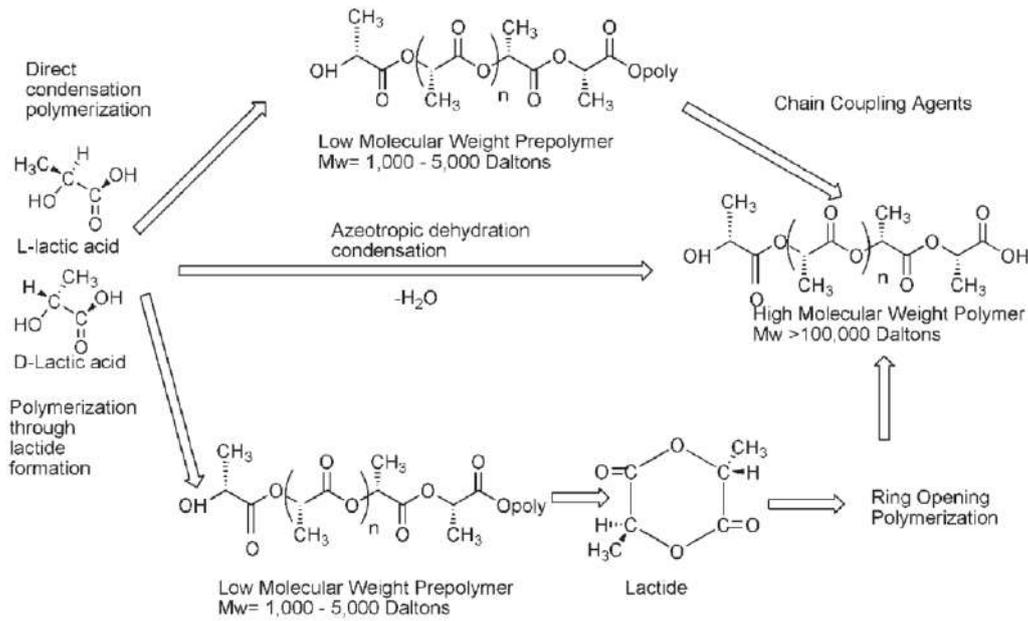


Figure 1.6 – Les méthodes de synthèse pour l’obtention d’un PLA à haut poids moléculaire [Auras2004]

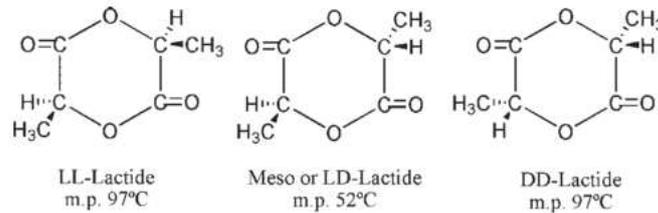


Figure 1.7 – Les isomères du lactide [Auras2004]

de la publication de SHAO et al. [Shao2015], montre les différentes températures de fusion de certains PLLA et PDLA en fonction de leur poids moléculaire moyen. Avec l’augmentation du poids moléculaire moyen, la température de fusion augmente. La présence des différents lactides aura également une influence sur la cinétique de cristallisation du PLA. De plus, pour ce type de polymère, l’effet de l’histoire thermique est extrêmement significatif : il a été montré dans la littérature que le PLA présente un comportement de cristallisation complètement différent lorsqu’il est refroidi à partir de la masse fondue (cristallisation à l’état fondu) ou chauffé à partir du solide (cristallisation froide) [Pantani2010].

Le PLA est connu comme étant sensible à la dégradation lorsqu’il est dans des conditions d’humidité. Ceci peut mener à une réduction rapide du poids moléculaire qui affecte les propriétés finales du matériau, telles que la résistance mécanique [Signori2009]. Il est donc préférable de sécher le matériau avant son utilisation [Lim2008]. À titre d’exemple, le PLA peut être séché pendant 4 heures à 40 °C ou pendant 0.6 heure à 100 °C [Lim2008]. Dans leur publication, SIGNORI et al. [Signori2009] ont étudié l’influence du séchage sur les propriétés du PLA. Ils ont observé que d’appliquer un séchage et de travailler sous azote permettait de limiter la dégradation

code ^a	$M_n(\text{GPC})$ (kg/mol)	PDI	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
L4	3.8	1.2	133.8	58.7
L8	7.8	1.2	158.1	67.3
L15	14.7	1.2	165.6	67.0
L23	23.3	1.3	171.3	69.5
L32	32.0	1.5	174.1	65.9
L39	39.4	1.6	172.9	56.8
L50	50.0	1.4	176.3	58.5
L70	69.8	1.7	175.8	53.2
L100	100.3	1.8	175.6	44.0
D5	4.6	1.3	145.8	60.6
D7	7.2	1.1	157.6	62.8
D14	14.4	1.3	166.8	69.1
D22	22.3	1.4	170.3	65.3
D31	31.2	1.1	173.5	61.9
D42	41.7	1.1	174.9	64.6
D52	52.1	1.5	175.2	62.3
D67	67.4	1.8	176.9	50.4
D102	102.2	1.6	177.5	48.2

Table 1.2 – Les propriétés de certains PLLA et PDLA d’après [Shao2015] : L faisant référence au PLLA et D faisant référence au PDLA, le chiffre après L ou D étant le poids moléculaire moyen. *code* faisant référence au type d’échantillon, M_n le poids moléculaire moyen en nombre, *PDI* la distributions de masse moléculaire, T_m la température de fusion et ΔH_m l’enthalpie de fusion

du poids moléculaire. Cependant, les auteurs ont également observé sur les signaux DSC que le séchage et le fait de travailler sous azote n’influençaient pas le comportement thermique.

Le PLA, étant obtenu à partir de l’acide lactique, est biosourcé. De plus, il se dégrade principalement par hydrolyse, après plusieurs mois d’exposition à l’humidité. La dégradation se produit en deux étapes. Tout d’abord, la scission non enzymatique aléatoire de la chaîne des groupes ester conduit à une réduction du poids moléculaire. Dans une deuxième étape, le poids moléculaire est réduit jusqu’à ce que l’acide lactique et les oligomères à faible poids moléculaire soient naturellement métabolisés par des micro-organismes pour produire du dioxyde de carbone et de l’eau [Auras2004; Lasprilla2012].

Le PLA est biocompatible et il est utilisé en tant que matériel d’implantation chirurgicale et de système d’administration de médicaments. Étant biorésorbable, il peut également être utilisé comme *scaffold* poreux pour la croissance de tissu [Lasprilla2012].

b. L’amidon : une matière première abondante et peu coûteuse

L’amidon est un polymère de glucose issu de ressources renouvelables comme le maïs, le blé, la pomme de terre ou encore le riz. Il peut se présenter sous la forme de deux α -D-glucane : l’amylose et l’amylopectine. Les structures de ces molécules sont visibles sur la figure 1.8. Selon l’origine de la plante, la teneur entre ces deux molécules varie entre 20 et 30 % pour l’amylose contre 70 à 80 % pour l’amylopectine. L’amylose est un polymère linéaire avec des résidus glucosyles liés en α (1-4) tandis que l’amylopectine est un polymère ramifié avec des résidus glucosyles liés en α (1-4) et α (1-6) [Jarroux2008; Lu2009; Zhang2014]. Dans la nature, l’amidon est présent sous forme de grains de forme sphérique ou ellipsoïdale avec une dimension variant entre 0,1 et 200 μm

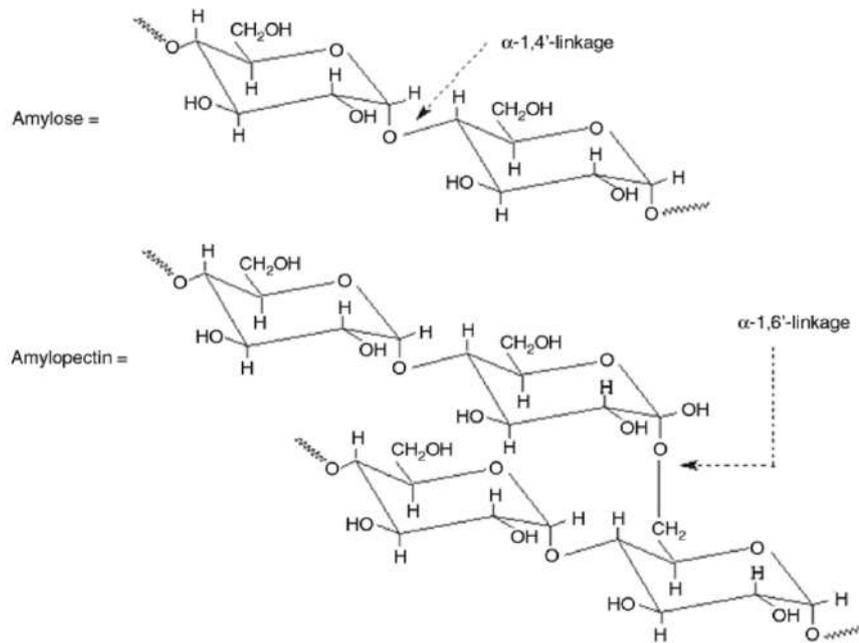


Figure 1.8 – Les structures moléculaires de l'amylose et de l'amylopectine [Lu2009]

[Wyart2007]. La taille est généralement comprise entre 5 et 20 μm . Les grains d'amidon natifs sont assemblés sous forme de structures semi-cristallines (alternance entre régions amorphes et cristallines).

L'amidon est hydrophile. Les grains d'amidon sont insolubles dans l'eau froide. Cependant lorsque l'eau est chauffée au-delà de 60 $^{\circ}\text{C}$, ils gonflent et subissent un processus de transition, pendant lequel l'amylose et l'amylopectine s'échappent jusqu'à ce que les grains se décomposent en mélange de polymères en solution. Cette transformation est connue comme étant la gélatinisation de l'amidon [Zhang2014].

L'amidon natif n'est pas considéré comme un polymère thermoplastique car il présente de fortes liaisons de type hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires. Cependant, lorsque l'amidon est soumis à du cisaillement et à des hautes températures en présence de plastifiant (par exemple l'eau, le sorbitol ou le glycérol), il se comporte alors comme un thermoplastique. Les plastifiants servent ici à détruire la structure du grain de l'amidon en cassant ces fortes liaisons. La matière ainsi récupérée est de l'amidon thermoplastique (*thermoplastic starch* : TPS) [Zhang2014].

L'amidon est totalement biodégradable. Il peut être hydrolysé en glucose sous l'action de micro-organismes et d'enzymes, puis métabolisé en eau et dioxyde de carbone [Lu2009].

Présentant une bonne biocompatibilité, il peut être utilisé en tant que matériau médical pour l'ingénierie des tissus osseux ou encore l'administration de médicaments [Lu2009].

Cependant, du fait de ses faibles propriétés mécaniques et de sa faible résistance à la vapeur d'eau, l'utilisation de l'amidon thermoplastique est actuellement un challenge. Mélanger le TPS à d'autres polymères pourrait être une solution d'amélioration de ces propriétés [Lu2009; Zhang2014].

c. Pourquoi mélanger l'amidon à du PLA ?

Historiquement, l'amidon était mélangé au PLA pour réduire le prix de celui-ci tout en conservant la biodégradabilité [Jacobsen1996 ; Park2000]. Dans l'étude de PARK et al. [Park2000], les auteurs ont observé les différences entre l'ajout d'amidon natif et d'amidon gélatinisé dans du PLA. Il est apparu qu'une meilleure adhésion interfaciale était observable entre le PLA et l'amidon gélatinisé. BATTEGAZZORE et al. [Batteggazzore2014] ont ajouté entre 10 et 30 % d'amidon de maïs au PLA. Ils ont observé une diminution de la perméabilité à l'oxygène du PLA et ils ont expliqué cela par une augmentation de la cristallinité du PLA, qui se révèle moins perméable à l'oxygène. Étonnamment, les auteurs ont trouvé une bonne adhésion entre le PLA et l'amidon. Il est effectivement important de prendre en compte qu'avec le comportement hydrophile de l'amidon natif et le comportement hydrophobe du PLA, il peut y avoir un problème de compatibilité dû à une faible interaction interfaciale [Lu2009]. Utiliser de l'amidon thermoplastique est préférable. Lorsque l'amidon est gélatinisé, cela va en effet réduire la taille des granules et surmonter les fortes interactions des molécules d'amidon en présence d'eau et d'autres plastifiants, il est donc mieux dispersé dans d'autres polymères [Ning2008].

MARTIN et AVÉROUS [Martin2001] ont observé une faible affinité entre le PLA et le TPS, causant une perte des propriétés mécaniques en comparaison avec les matières pures. LI et al. [Li2011a] ont de leur côté étudié la biodégradation d'un mélange PLA / TPS. Ils ont tout d'abord observé que le taux de dégradation du TPS était supérieur à celui de l'amidon natif du fait de sa structure amorphe. Ils ont également observé que la réalisation d'un mélange à 50PLA/50TPS permettait d'améliorer le taux de dégradation du TPS pur grâce à une augmentation de la surface. De leur côté, TEIXEIRA et al. [Teixeira2012] ont étudié la faisabilité d'un matériau mélangeant du PLA avec un amidon thermoplastique issu de bagasse de manioc. Ils ont observé que l'ajout de TPS au PLA permettait d'en réduire le coût, mais que la résistance et le module à la traction étaient diminués. Les analyses microscopique et thermique ont indiqué un faible niveau d'interaction entre les composants.

Ajouter un agent compatibilisant permet d'améliorer les mélanges à base de PLA et TPS. HUNEULT et al. [Huneault2007] ont choisi de travailler avec du PLA greffé par de l'anhydride maléique (PLA-g-AM) comme agent compatibilisant pour le mélange PLA / TPS. Ils ont observé que d'ajouter du PLA-g-AM permettait d'améliorer la ductilité. L'allongement à la rupture des mélanges modifiés était de l'ordre de 100 à 200 % alors que pour les mélanges non-modifiés et le PLA seul, cet allongement est seulement de l'ordre de 5 à 20 %. Ceci est dû à un mélange plus homogène et par le fait que les particules de TPS sont plus petites. Un fort allongement à la rupture a été obtenu seulement lorsque la teneur en glycérol, le plastifiant de l'amidon, était supérieure à 36 %. Dans l'étude de ARROYO et al. [Arroyo2010], il a été choisi d'ajouter de l'argile montmorillonite pour voir son influence sur les propriétés d'un mélange PLA ou PLA-g-AM avec du TPS. Il a été observé que l'argile avait une forte affinité avec le TPS. Une diminution de l'allongement à la rupture a été observée avec l'ajout de la montmorillonite et il a été postulé que l'argile se situait préférentiellement à l'interface des mélanges et pourrait réduire l'interaction entre les phases de PLA et de TPS, ce qui entraînerait un transfert de contraintes plus faible de la matrice PLA à la phase dispersée TPS. Pour NING et al. [Ning2008], la plastification du TPS s'est faite avec du formamide et du glycérol. Il a été montré que d'ajouter le formamide permettait d'améliorer la compatibilité notamment lors des essais mécaniques. Dans l'étude de AYANA et al. [Ayana2014], l'objectif était d'améliorer les propriétés de l'amidon. Les auteurs ont choisi d'utiliser des nano-argiles (montmorillonite de sodium) dans leur mélange PLA / TPS. Malgré l'immiscibilité inhérente entre les constituants du mélange, l'action des nano-argiles a permis d'améliorer les propriétés mécaniques du TPS dans les nanocomposites PLA / TPS / argile. Son effet sur le mélange a conduit à considérer la montmorillonite de sodium comme

un agent de compatibilisation. En raison de son exfoliation extensive, les plaquettes d'argile dispersées ont renforcé le système avec succès. Une meilleure résistance à l'absorption d'eau a été obtenue pour les mélanges en comparaison avec le TPS seul, grâce à l'action du PLA hydrophobe. Pour IOVINO et al. [Iovino2008], l'objectif est d'observer la biodégradation aérobie d'un composite PLA/TPS/fibre de coco avec ou sans agent couplant PLA-g-AM. Les résultats ont montré que le TPS semblait être le matériau le plus sensible à la biodégradation, et le mélange composé de 75 % de PLA et de 25 % de TPS avait un niveau plus élevé de biodégradation que le PLA seul. Les auteurs ont expliqué que ceci était probablement dû aux domaines de TPS préférentiellement attaqués par les micro-organismes. Les fibres semblaient jouer un rôle secondaire dans le processus, ce qui a été confirmé par les faibles différences de biodégradation par rapport au mélange PLA/TPS. Avec l'ajout de l'agent compatibilisant, le composite a montré une biodégradation plus faible.

Le moussage de mélange PLA / amidon a été également étudié dans la littérature. Pour PREECHAWONG et al. [Preechawong2005], l'objectif était d'améliorer les propriétés de l'amidon en ajoutant du PLA. Il a été trouvé que l'ajout de PLA contribue à favoriser la résistance à l'absorption d'eau et a amélioré la résistance à la traction finale et l'allongement à la rupture des mousses. ZHANG et al. [Zhang2007a; Zhang2007b] ont préparé des mousses en utilisant de l'eau comme agent moussant. Des taux d'expansion de plus de 50 ont été obtenus. L'ajout de PLA a considérablement amélioré la résistance à l'eau ainsi que la capacité de récupération des mousses, en particulier dans des conditions d'humidité élevée. HAO et al. [Hao2008] ont fabriqué des mousses de PLA / amidon à l'aide de CO₂. Il a été observé que plus le temps de saturation était long, plus la densité de la mousse était faible et plus les cellules étaient grandes. De plus, le CO₂ a permis d'améliorer la stabilité thermique du mélange PLA / amidon. WANG et al. [Wang2014] ont fabriqué des mousses de PLA avec un retardateur de flamme à base de phosphore (FR) et d'amidon (St) en tant qu'agent naturel de carbonisation. L'ajout d'amidon à des teneurs de 1 à 5 % a augmenté l'indice limite d'oxygène jusqu'à 30,6 % et a également amélioré les propriétés antidérapantes des mousses PLA / FR / St. Le taux d'expansion est compris entre 2 et 11.

1.1.6 Conclusion : les biopolymères, les matières de demain

Comme nous venons de le voir, les biopolymères peuvent être utilisés dans des applications très spécifiques telles que dans le domaine du médical, mais aussi dans des applications plus conventionnelles, telles que l'emballage. Danone a par exemple co-créé la *Bioplastic Feedstock Alliance* avec le WWF pour utiliser des plastiques issus de ressources renouvelables. *Biofutura* commercialise de la vaisselle jetable ou des sacs poubelles biodégradables et biosourcés à base de PLA. Il est maintenant possible de trouver des particules de calage (ou chips de calage) 100 % biodégradables et biosourcées à partir d'amidon.

De plus, le fait de mélanger deux biopolymères ensemble permet d'optimiser les propriétés des mélanges et ainsi de pouvoir concurrencer les polymères traditionnels déjà bien implantés sur le marché. La figure 1.9 montre la comparaison de modules d'élasticité en traction pour différents polymères et mélanges de polymères. Il apparaît effectivement que de mélanger des polymères permet de moduler les propriétés du mélange selon le type de polymère utilisé et le pourcentage. Il est donc réaliste de penser que l'utilisation des biopolymères va croître fortement dans les années à venir en substitution comme en complément des polymères pétro-sourcés. Ils peuvent être considérés comme les matières de demain.

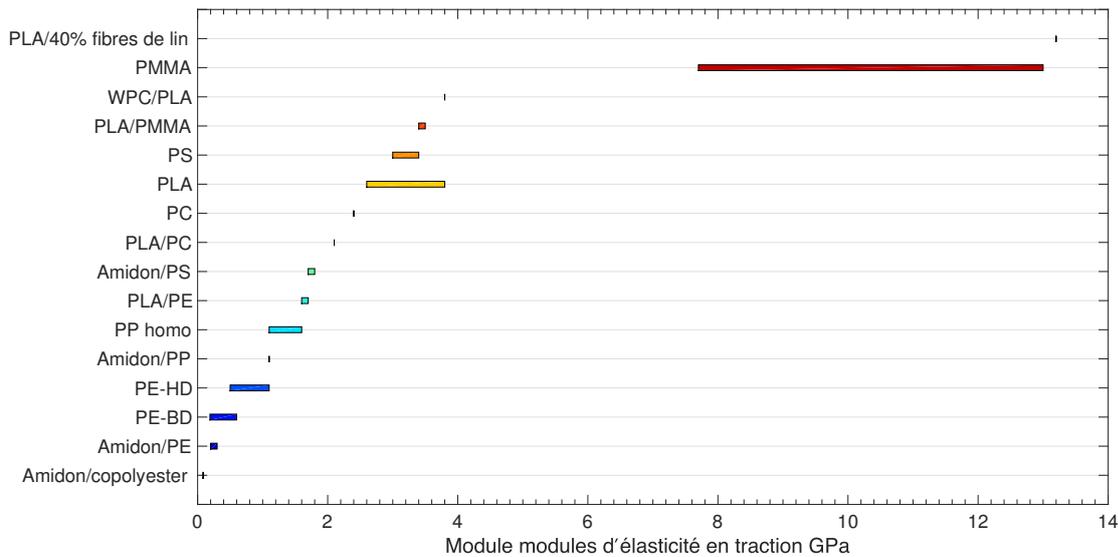


Figure 1.9 – Des modules d'élasticité en traction (GPa) pour certains polymères et mélanges selon [Biron2014]

1.2 L'extrusion assistée par CO₂ supercritique

1.2.1 L'extrusion : un procédé continu de mise en forme

L'extrusion est un procédé permettant de fondre une matière et de la mettre en forme en traversant une filière. Ce procédé se base sur la rotation d'une vis sans fin (vis d'Archimède) à l'intérieur d'un fourreau cylindrique chauffé. La principale fonction de l'extrudeuse est donc de convoyer la matière, de la fondre et de la mettre en pression pour ensuite traverser la filière donnant la forme finale. Ce procédé est utilisé dans de nombreux domaines et avec de nombreux matériaux : l'alimentaire (fabrication de pâtes à base de semoule, eau,...), la construction (fabrication de profils de fenêtre en aluminium ou de tuyaux à base de plastique) ou encore dans la pharmacie (dispersion d'actifs dans des matrices polymériques).

L'avantage principal de ce procédé est qu'il est continu et permet donc la production de quantité importante.

Selon le nombre de vis tournant dans l'extrudeuse, celle-ci est déclinée en deux types : une extrudeuse mono-vis ou une extrudeuse bi-vis. Industriellement, l'extrudeuse mono-vis est la plus répandue du fait de sa simplicité, sa polyvalence et son coût de fabrication moins important. L'extrudeuse bi-vis est préférée pour mélanger des polymères ou pour les matières sensibles à l'échauffement [Nigen2006]. Une différence notable concernant le remplissage est observable entre les deux types : la bi-vis peut fonctionner en n'étant que partiellement remplie.

a. L'extrusion mono-vis

Comme son nom l'indique, dans le procédé mono-vis, une seule vis tourne dans le fourreau cylindrique chauffé.

Trois zones phénoménologiques ont été identifiées dans l'extrudeuse et correspondent à trois zones géométriques [Vergnes2002] qui sont visibles sur la figure 1.10 :

- La zone d'alimentation :

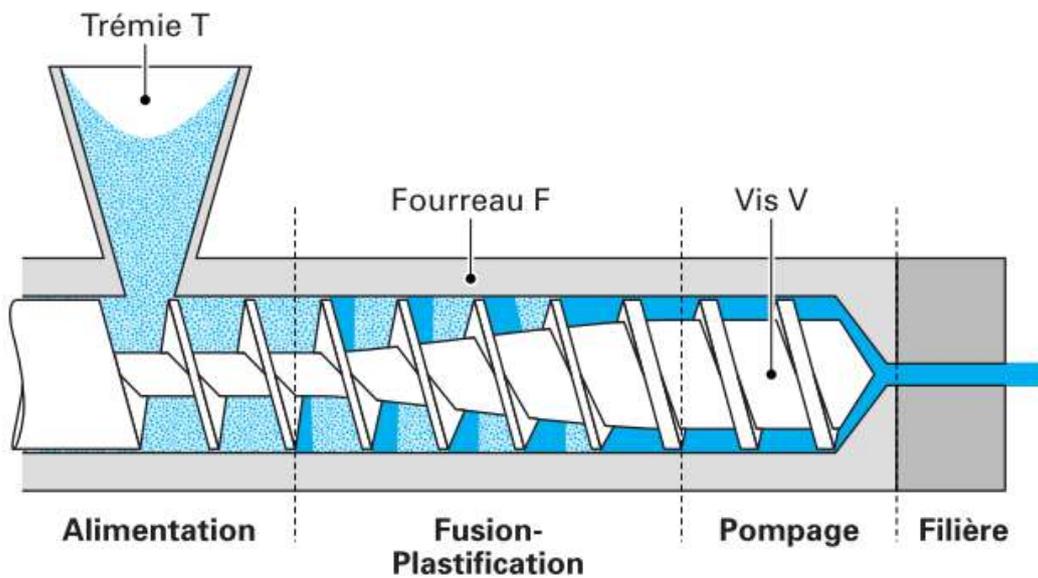


Figure 1.10 – Schéma d'une extrudeuse mono-vis [Vergnes2002]

- État du polymère : le polymère est entièrement solide.
- Géométrie de la vis : la profondeur du chenal entre les filets est constante.
- Fonction : cette zone permet de convoyer le solide. Les forces de frottement entre le polymère, le fourreau et la vis, vont conditionner le déplacement du solide. Il est généralement décrit par la loi de Coulomb.
- La zone de fusion :
 - État du polymère : dans cette zone coexistent du polymère encore solide et du polymère fondu.
 - Géométrie de la vis : le corps de la vis est conique, la profondeur du chenal diminue donc progressivement. En règle générale, la zone de compression s'apparente à cette zone de fusion.
 - Fonction : cette zone a une importance fondamentale. Au passage de cette zone, le polymère passe de l'état solide à l'état fondu. Contrôler cette zone permet d'obtenir un produit homogène, sans infondus et exempt de dégradation.
- La zone de pompage :
 - État du polymère : le polymère est totalement fondu.
 - Géométrie de la vis : la profondeur du chenal est constante, mais plus faible qu'en zone d'alimentation.
 - Fonction : cette zone permet de porter le polymère à la pression nécessaire pour assurer l'écoulement dans la filière au débit voulu.

b. L'extrusion bi-vis

Dans le procédé d'extrusion bi-vis, deux vis tournent dans un fourreau formant une section ayant la forme d'un 8. Selon la position relative des vis et leur sens de rotation, les dispositifs peuvent être très différents.

Les deux critères principaux pour classer les systèmes sont les suivants :

- Le sens de rotation : les vis sont dites co-rotatives si elles tournent dans le même sens et contra-rotatives si elles tournent en sens inverse l'une de l'autre.
- L'interpénétration : les vis sont dites interpénétrées lorsque le filet de l'une pénètre plus ou moins profondément dans le chenal de la vis voisine. Dans le cas contraire, les vis sont dites tangentes ou non interpénétrées.

Ces quatre types de vis sont représentés sur la figure 1.11. Si les deux vis ont leurs axes parallèles, elles sont de types parallèles, sinon elles sont de types coniques (pour les systèmes contra-rotatives).

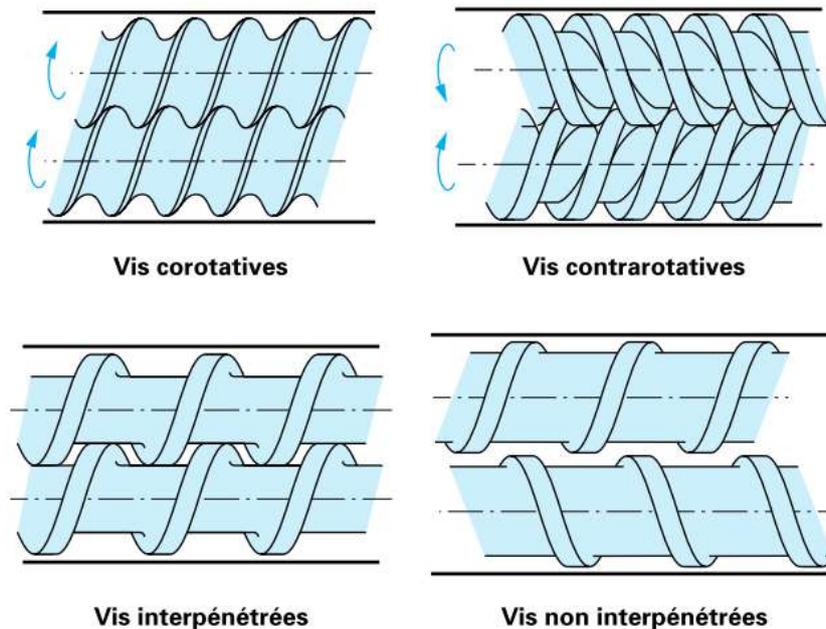


Figure 1.11 – Les différentes configurations des extrudeuses bi-vis [Vergnes2001]

L'extrudeuse bi-vis possède les mêmes zones fonctionnelles qu'une extrudeuse mono-vis mais avec des spécificités :

- Le convoyage : 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 vis et la plupart des machines bi-vis fonctionnent en n'étant que très partiellement remplies.
- La fusion : le mécanisme de fusion est très rapide en extrudeuse bi-vis, il n'existe donc pas de séparation ordonnée entre la phase solide et la phase fondue.
- L'écoulement à l'état fondu : l'avancée du polymère fondu se fait grâce au déplacement des vis.

c. Les filières

La filière permet de donner la forme finale requise du produit. Elle peut être de forme plus ou moins complexe, et le produit peut subir d'autres traitements après son passage [Vergnes2008].

Plusieurs types de filières existent pour des applications diverses :

- Filières de gaines : elles permettent de fabriquer des films de faible épaisseur et sont utilisées en extrusion-soufflage.

- Filières de tubes : elles permettent de créer des tubes allant de quelques millimètres de diamètre à des diamètres de 2 mètres.
- Filières de plaques : elles sont utilisées pour produire des produits plats (films ou plaques) allant de 0,2 à 25 millimètres d'épaisseur sur des largeurs allant du centimètre au mètre.
- Filières de profilés : elles permettent de réaliser des formes de géométrie complexe comme les huisseries de fenêtres.
- Filières de câblerie : elles sont utilisées pour l'isolation de câbles électriques.

1.2.2 Les fluides supercritiques : des solvants verts

a. Qu'est ce qu'un fluide supercritique ?

Tout corps pur se trouve à l'état liquide, solide ou gazeux. Un fluide est dans une phase supercritique, lorsque sa pression et sa température sont supérieures aux valeurs critiques (P_c est la pression critique et T_c la température) (cf. figure 1.12). Dans cette région, le fluide présente un comportement intermédiaire entre celui de l'état liquide et de l'état gazeux. Les fluides supercritiques présentent une densité proche de celle des liquides, un coefficient de diffusivité intermédiaire à celui des liquides et des gaz, et une faible viscosité proche de celle des gaz [Perrut1999].

Le dioxyde de carbone supercritique, noté $\text{CO}_2\text{-sc}$, est le fluide supercritique le plus souvent utilisé car il présente de nombreux avantages : non toxique, non polluant, non inflammable, largement disponible à de très hauts degrés de pureté et à des coûts modérés. De plus, son état supercritique est facilement atteignable ($T_c = 31\text{ °C}$, $P_c = 73,8\text{ bar}$) et il peut être éliminé d'un système par une simple dépressurisation [Nalawade2006].

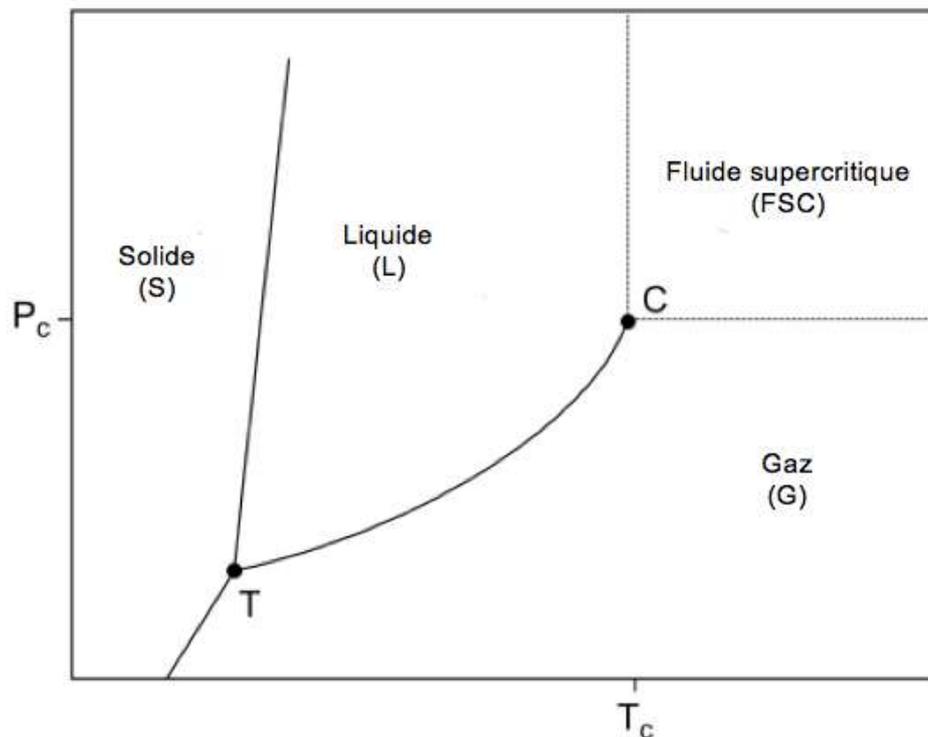


Figure 1.12 – Diagramme de phases d'un corps pur avec T) le point triple et C) le point critique

b. L'utilisation du CO₂ supercritique avec les polymères

Le CO₂ supercritique est aussi un bon solvant pour de nombreux composés non-polaires. Lors de son utilisation avec des polymères, le CO₂ dissous permet de réduire la viscosité du polymère fondu grâce à une augmentation du volume libre. C'est donc un plastifiant. NALAWADE et al. [Nalawade2006] ont recensé dans leur publication les applications du CO₂ avec les polymères :

- La modification du polymère : lors de la dissolution du CO₂ dans un polymère, ceci facilite la diffusion d'autres composés dans la matrice. Il joue ici le rôle d'un "porteur" d'espèces chimiques actives [Nalawade2006].
- La réalisation d'un mélange de polymères : pour réaliser un mélange de polymères par nature immiscibles, deux méthodes sont couramment utilisées : la méthode non-réactive et la méthode réactive.
 - Dans la méthode non-réactive, les polymères A et B immiscibles sont mélangés à l'état fondu et forment deux phases. La phase B est dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase A, qui elle, est continue. En adaptant la viscosité entre les deux phases (B/A), il est possible de sélectionner la taille de la phase dispersée : plus B/A est grand, plus les gouttelettes sont grandes. L'utilisation du CO₂ permet donc de réduire la viscosité des polymères grâce à son effet plastifiant et joue un rôle direct sur la taille des gouttelettes [Nalawade2006].
 - Dans la méthode réactive, un réactif est solubilisé dans le CO₂ et avec le gonflement du polymère hôte par CO₂, le réactif diffuse dans le polymère hôte [Nalawade2006].
- La réalisation d'un composite : pour la réalisation d'un composite, le CO₂ supercritique permet d'améliorer la dispersion d'un composé dans un polymère hôte [Nalawade2006].
- La réalisation de particules : plusieurs méthodes existent pour la réalisation de particules assistée par CO₂ supercritique :
 - RESS (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution*)
 - GAS (*Gas Anti-Solvent*)
 - SAS (*Supercritical Anti-Solvent*)
 - PGSS (*Particle from Gas Saturated Solutions*)

Une comparaison des différentes méthodes est donnée dans la table 1.3.

Table 1.3 – Comparaisons entre les différents procédés de mise en forme de particules [Nalawade2006]

	RESS	GAS/SAS	PGSS
Procédé	Semi-continu	Semi-continu	Continu
Quantité de gaz	Élevée	Moyenne	Basse
Solvant organique	Non	Oui	Non
Pression	Élevée	Moyenne	Moyenne

- La polymérisation : l'intérêt d'ajouter du CO₂ supercritique lors du procédé de polymérisation est que celui-ci va diminuer la viscosité et va donc diminuer la résistance au transfert de masse. Ceci permet d'améliorer la conversion et a une influence sur la masse moléculaire [Nalawade2006].

- Le moussage micro-cellulaire : le moussage micro-cellulaire de polymère peut être mis en œuvre en *batch* (procédé non-continu) ou en mode continu (procédé d'extrusion). Dans les deux cas, le CO₂ est injecté dans le polymère fondu. Avec la dépressurisation, les instabilités thermodynamiques créent la supersaturation du CO₂ dissous dans la matrice et la nucléation cellulaire a lieu [Nalawade2006].

c. Caractérisation des binaires CO₂ / polymère de cette étude

i) Le binaire CO₂ / PLA

MAHMOOD et al. [Mahmood2014] ont déterminé la solubilité du CO₂ et le comportement PVT (pression-volume-température) du PLA grâce à une balance à suspension magnétique (MSB). Dans cette étude, trois PLA avec différents teneurs en D-acide lactique ont été testés à trois températures différentes (180, 190 et 200 °C) et à cinq pressions différentes (entre 6,89 et 20,68 MPa). Ils ont observé qu'avec l'augmentation de la température, le gonflement et la solubilité diminuaient, tandis qu'avec l'augmentation de la pression, un effet inverse sur le gonflement et la solubilité était observé (cf. figure 1.13 pour la solubilité). En effet, avec l'augmentation de la température, les chaînes du polymère sont plus mobiles ce qui entraîne une augmentation du volume libre et du volume spécifique. De plus, avec l'augmentation de la pression, la densité du CO₂ augmente et provoque une pénétration plus importante de molécules de CO₂ dans le PLA, ce qui mène à une augmentation du gonflement et de la solubilité. Il n'a pas été observé d'influence de la teneur en D-acide lactique. Des résultats similaires ont été obtenus par LI et al. [Li2006] qui ont observé que la solubilité pouvait monter jusqu'à des valeurs de 20 %.

SARIKHANI et al. [Sarikhani2015] ont observé une diminution de la tension interfaciale du PLA sous CO₂-sc avec l'augmentation de la pression (entre 3,45 et 13,79 MPa) et de la température (entre 143 et 168 °C) grâce à la méthode de la goutte pendante. À haute pression, la dépendance de la tension interfaciale avec la température diminue en raison d'une réduction de la solubilité dans le CO₂ à des températures élevées.

NOFAR et al. [Nofar2014a] ont étudié l'influence du CO₂ dissous sur le comportement thermique du PLA. Ils ont observé que la vitesse de cristallisation augmente avec la quantité de CO₂ et la diminution en D-acide lactique du PLA. Le taux de cristallinité est aussi affecté par la pression de CO₂. Sous basse pression de CO₂, le taux de cristallinité du PLA augmente avec des faibles vitesses de refroidissement et cela est dû à la dominance de la croissance cristalline. Au contraire, lorsque la pression en CO₂ est élevée, le nombre de noyaux cristallins provoque l'enchevêtrement des molécules de PLA ce qui retarde la croissance des cristaux. Le taux de cristallinité est donc réduit. Il a également été constaté que la température de transition vitreuse et la température de cristallisation diminuent sous l'effet plastifiant des molécules de CO₂. Des résultats similaires ont été observés par YU et al. [Yu2008].

La dépendance à la température de la diffusion du CO₂ est illustrée sur la figure 1.14. Cette figure de BAO et al. [Bao2006] montre que la diffusion augmente avec l'augmentation de la température selon une relation linéaire. En appliquant une loi de type Arrhenius entre la diffusion et la température, les auteurs ont déterminé une énergie d'activation de diffusion de 36,7 kJ mol⁻¹.

ii) La binaire CO₂ / amidon

À l'opposé du PLA, le binaire CO₂ / amidon est peu étudié dans la littérature. MULJANA et al. [Muljana2011] ont cependant étudié la solubilité du CO₂ dans l'amidon. Ils ont utilisé dans cette étude de l'amidon de pommes de terre (NPS) ainsi que de l'amidon de pommes de terre acétylé (SA) qui a été préparé en faisant réagir du NPS avec de l'anhydride acétique (AAH) et de

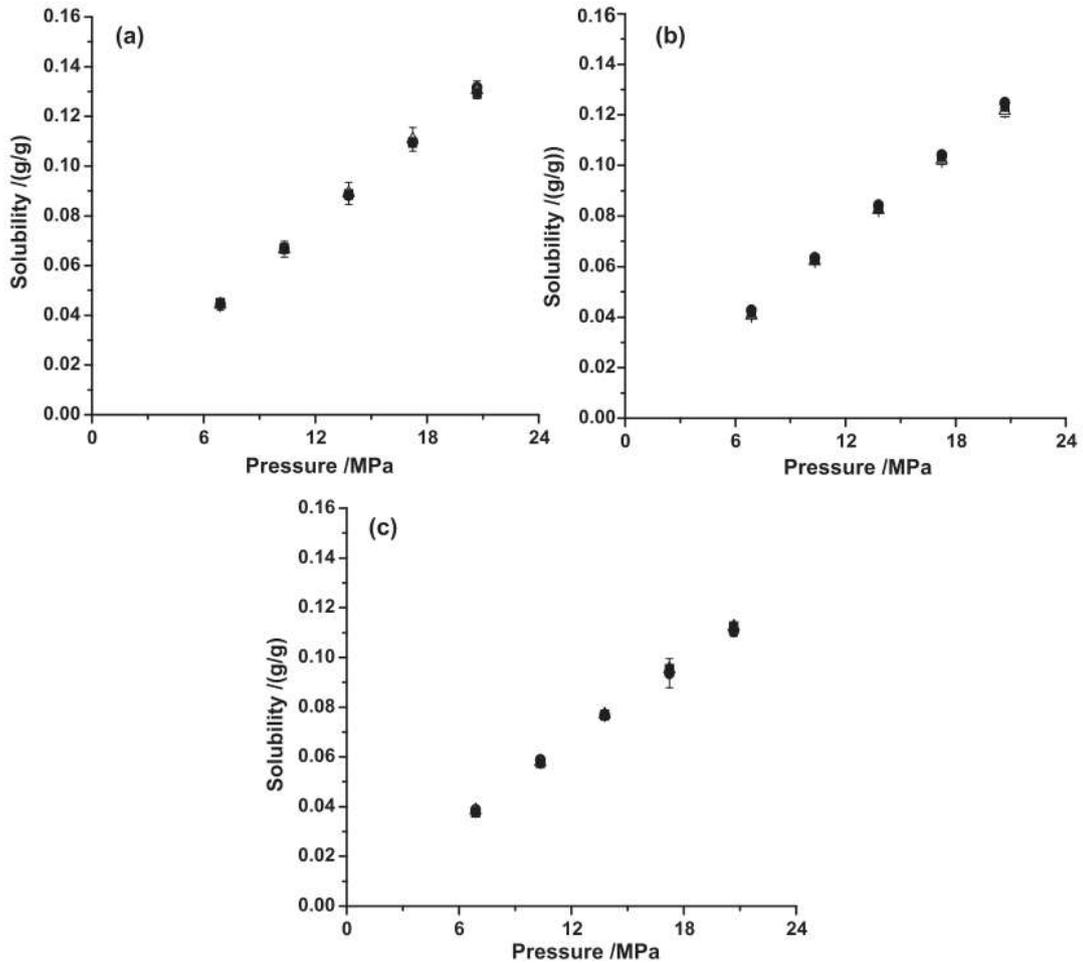


Figure 1.13 – La solubilité du CO₂ dans différents PLA d'après MAHMOOD et al. [Mahmood2014] : a) 453 K, b) 463 K, c) 473 K, avec ● PLA 3001D, △ PLA 8051D et ■ PLA 4060D

l'acétate de sodium (NaOAc) comme catalyseur. Il a été observé que la solubilité dans l'amidon de pommes de terre était très dépendante de la température et de la pression. À 50 °C, pour des pressions inférieures à 8,2 MPa, la solubilité augmente jusqu'à une teneur de 3,1 %, mais en dessous de cette pression, la solubilité chute brusquement. Ceci a été expliqué par le fait qu'à basse pression, le CO₂ dissous agit comme plastifiant des anneaux de croissance amorphe de l'amidon, ce qui implique une augmentation du volume libre et donc favorise le gonflement et la solubilité. Au contraire, aux hautes pressions, l'effet de compression commence à dominer et donc la solubilité diminue. Pour l'amidon de pommes de terre acétylé, la solubilité augmente puis diminue légèrement à partir de 10 MPa. À 120 °C la solubilité augmente linéairement avec la pression et est plus élevée dans le SA que dans le NPS.

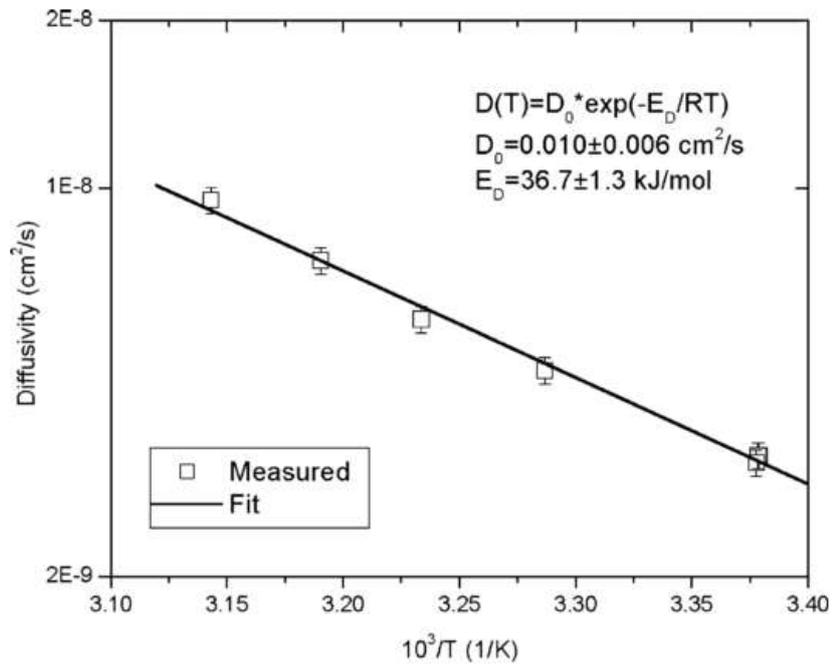


Figure 1.14 – La diffusion du CO₂ dans le PLA d’après BAO et al. [Bao2006]

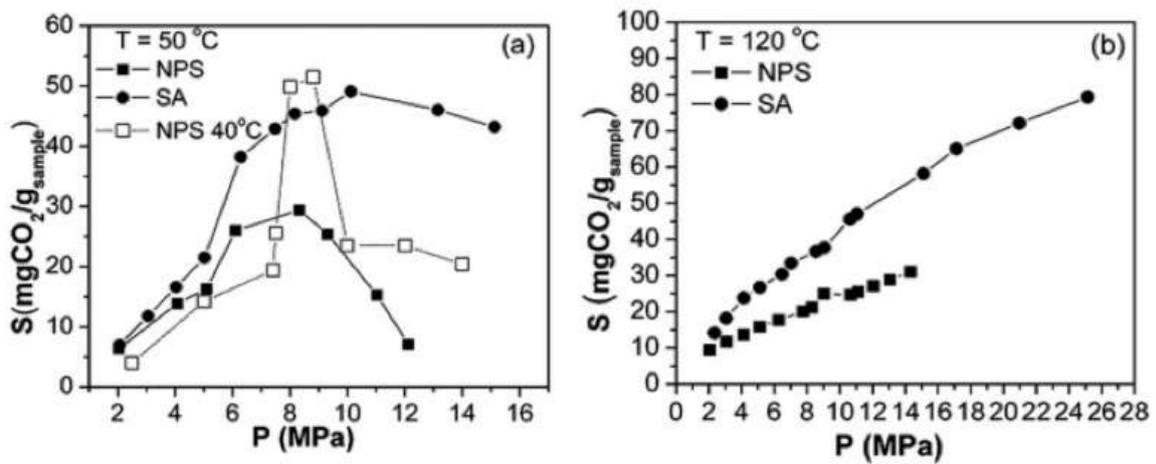


Figure 1.15 – La solubilité du CO₂ dans l’amidon d’après MULJANA et al. [Muljana2011]

1.2.3 Le couplage du procédé d'extrusion et du CO₂ supercritique

Cette partie de l'état de l'art se base sur une *review* que nous avons publiée en 2017 dans *The Journal of Supercritical Fluids* [Chauvet2017b] et en reprend les éléments essentiels.

a. Principe et dispositif expérimental

Combiner l'extrusion, procédé continu permettant la formulation et la mise en forme de matériaux, avec le CO₂ supercritique offre de nombreux avantages. Le CO₂ étant un plastifiant, cela permet de diminuer les températures de mise en œuvre dans l'extrudeuse et de limiter les contraintes mécaniques subies par le polymère. En outre, le CO₂ va jouer le rôle d'un agent d'expansion en sortie d'extrudeuse, ce qui va permettre de créer de la porosité et de conduire à des produits expansés. En faisant varier les conditions opératoires, selon la quantité de CO₂ et la température, il est possible de faire varier la morphologie de la mousse obtenue [Sauceau2011].

Techniquement parlant, il suffit de relier une extrudeuse à une pompe seringue alimentée en CO₂ (cf. figure 1.16). Les étapes suivantes ont lieu pendant la mise en œuvre [Sauceau2011] :

- Alimentation en polymère,
- Fusion du polymère et développement des propriétés rhéologiques,
- Injection du CO₂ pressurisé dans le polymère fondu,
- Dissolution du CO₂ dans le polymère fondu pour obtenir un mélange à une seule phase,
- Nucléation, croissance et coalescence de bulles dans la filière créées par les instabilités thermodynamiques lors du saut de pression,
- Expansion et stabilisation de la structure en sortie d'extrudeuse.

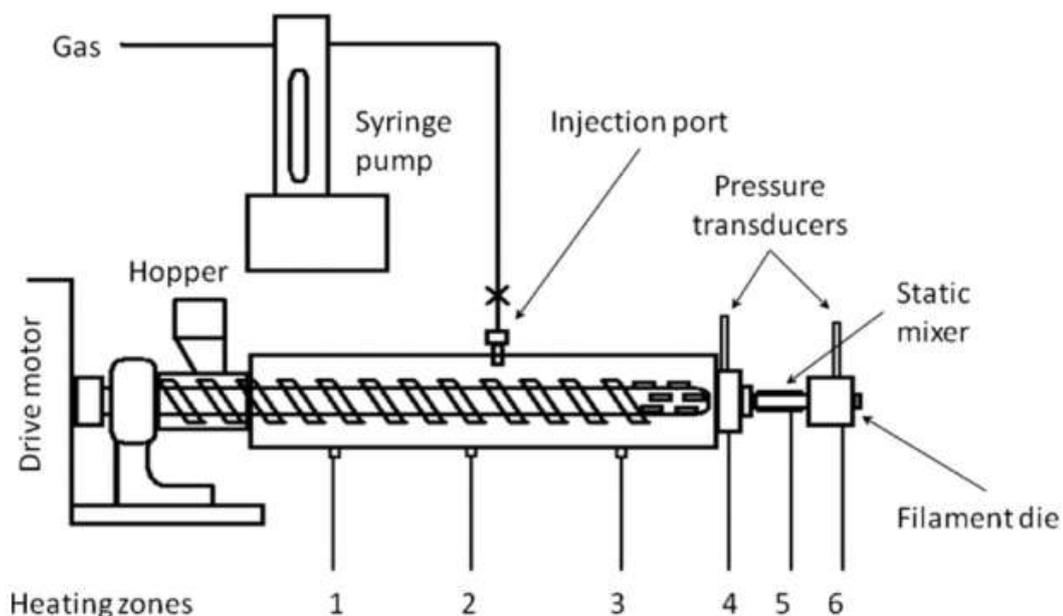


Figure 1.16 – Schéma d'un système expérimental [Matuana2013]

Les deux types d'extrudeuses peuvent être utilisés en extrusion-moussage assistée par CO₂ supercritique. Dans le cas de l'utilisation d'une extrudeuse mono-vis, il est courant d'ajouter des

bagues de restriction entre chaque section de l'extrudeuse pour empêcher le CO_2 de remonter par la trémie. Ceci impose une augmentation de pression et de cisaillement qui crée une étanchéité dynamique avec le polymère fondu (SAUCEAU et al. [Bocz2016; Common2014; Common2015; Le Moigne2014; Nagy2012; Nikitine2009; Vigh2014]). Pour avoir un meilleur mélange, il est également possible de passer par un système d'extrusion en tandem. Par exemple, PARK et ses co-auteurs [Keshtkar2014; Lee2005; Wang2012] utilisent ce genre de système représenté sur la figure 1.17. Ce système est constitué d'une première extrudeuse avec une vis de mélange, une deuxième extrudeuse avec une vis de refroidissement, une pompe à engrenages, un échangeur de chaleur contenant des mélangeurs statiques et une filière. La première extrudeuse permet de plastifier le polymère et de dissoudre l'agent gonflant. La pompe à engrenages fournit le débit qui est indépendant de la température et de la pression. La deuxième extrudeuse permet un mélange supplémentaire et commence le refroidissement, enfin l'échangeur de chaleur élimine la chaleur restante.

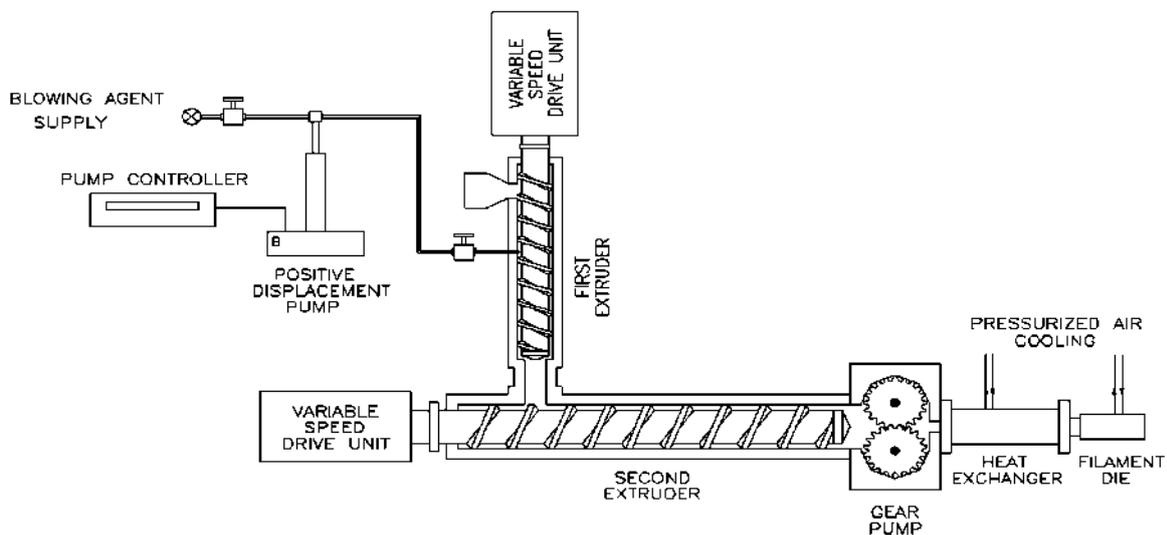


Figure 1.17 – Schéma d'un système d'extrusion tandem utilisé par PARK et al. [Keshtkar2014; Lee2005; Wang2012]

Dans le cas de l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis, il est courant d'ajouter une paire d'éléments à pas de vis inversé, située en amont du point d'injection de l'agent moussant, pour créer une étanchéité dynamique à l'état fondu et pour maintenir une forte pression de CO_2 dans la dernière partie de l'extrudeuse [Mihai2007; Mihai2009; Mihai2010].

Pour améliorer le mélange distributif et dispersif, et pour améliorer la sorption et la dissolution du CO_2 dans le polymère fondu, un mélangeur statique peut être installé avant la filière. MATUANA et al. [Matuana2010; Matuana2013] et PILLA et al. [Pilla2009; Pilla2010] utilisent un dispositif d'amélioration de diffusion (mélangeur statique Omega FMX8441S). LE MOIGNE et al. ainsi que COMMON et al. [Common2014; Le Moigne2014] utilisent un mélangeur statique composé de quatre éléments de mélange de 17 mm de diamètre (SMB-H 17/4, Sulzer). Pour MIHAI et al. [Mihai2007; Mihai2009; Mihai2010], le choix s'est porté sur l'ajout d'une pompe à engrenages pour assurer une haute pression en sortie d'extrudeuse. Pour contrôler la pression de sortie, une buse à restriction à deux trous peut être montée comme dans l'étude de RIZVI et al. [Rizvi1995] ou en contraignant la section transversale du canal dans une filière "maison" au moyen d'une tige centrale comme pour VIGH et al. [Vigh2014].

b. L'importance du choix de la filière sur la densité cellulaire

Lors de la mise en place d'un système expérimental, le choix de la filière est à prendre en considération. Le saut de pression dans la filière a un effet sur la densité cellulaire due à l'instabilité thermodynamique créée. PARK et al. [Park1995] ont observé avec du polystyrène que la densité cellulaire augmentait avec l'augmentation du saut de pression pour une même quantité de gaz. Cette même équipe a mis en évidence que le saut de pression était seulement déterminé par la géométrie de la filière et que ceci avait donc un effet sur la densité cellulaire, indépendamment de la concentration en CO₂ injectée ou la teneur en agent nucléant [Xu2003]. ALAVI et al. [Alavi2005] ont observé des résultats similaires pour des mousses à base d'amidon : la densité cellulaire augmente tandis que le diamètre des bulles diminue avec une diminution du diamètre de la filière qui mène à une augmentation du saut de pression. En outre, ils ont observé dans cette étude que le taux d'expansion augmentait avec la diminution du diamètre de la filière. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait qu'avec l'augmentation du nombre de bulles, moins de CO₂ s'échappe et donc, une plus grande quantité de gaz est disponible pour la diffusion et la création de porosité.

c. Influence des conditions opératoires sur la porosité

Le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique a été fortement étudié dans la littérature ces dernières années. Il a été montré que le taux d'expansion ou encore le type de porosité étaient dépendants de la température [Naguib2004 ; Park1998]. En effet, avec une température de filière trop haute, une perte de CO₂ est présente ce qui limite l'expansion de la mousse. En diminuant la température de la filière, la surface de la mousse est plus rapidement solidifiée et retient le CO₂ (cf. figure 1.18). Par ailleurs, avec la diminution de la température, la diffusion du gaz à la surface du polymère diminue et donc plus de gaz reste dans la mousse pour contribuer à son expansion. Cependant, une diminution trop importante de la température de filière pénalise l'expansion. Effectivement, avec une température de filière trop faible, la surface de l'extrudat devient trop rigide et donc limite l'expansion [Park1998]. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, cette rigidification de la surface est souvent apparentée à de la cristallisation [Naguib2004].

Par ailleurs, il a été observé que la température en amont de la filière avait également une influence : elle permet de diminuer la coalescence des cellules grâce à une augmentation de la résistance à l'état fondu [Park1997].

La teneur en CO₂ joue également un rôle clé. Avec la diminution de la température, la viscosité du polymère augmente ce qui peut mener à des augmentations de pression au sein de l'extrudeuse. Ajouter plus de CO₂ dans l'extrudeuse permet de plastifier le polymère et donc de réduire la viscosité et la pression, ce qui autorise à travailler à température plus basse [Lee2005 ; Wang2012].

Les études de la littérature ont, en outre, montré que la température de la filière a un effet sur le type de porosité de la mousse, la figure 1.18 en est une représentation graphique d'après LEE et al. [Lee2005]. Entre la zone 1 et la zone 2, avec la diminution de la température, il peut être observé que la teneur en cellules ouvertes augmente. Dans ces zones là, l'épaisseur des parois cellulaires est faible ce qui mène à une ouverture des cellules [Lee2005 ; Park2005]. Avec une plus forte diminution en température (zone 3), la teneur en cellules ouvertes diminue, car il y a une augmentation de la résistance à l'état fondu [Lee2005 ; Park2005].

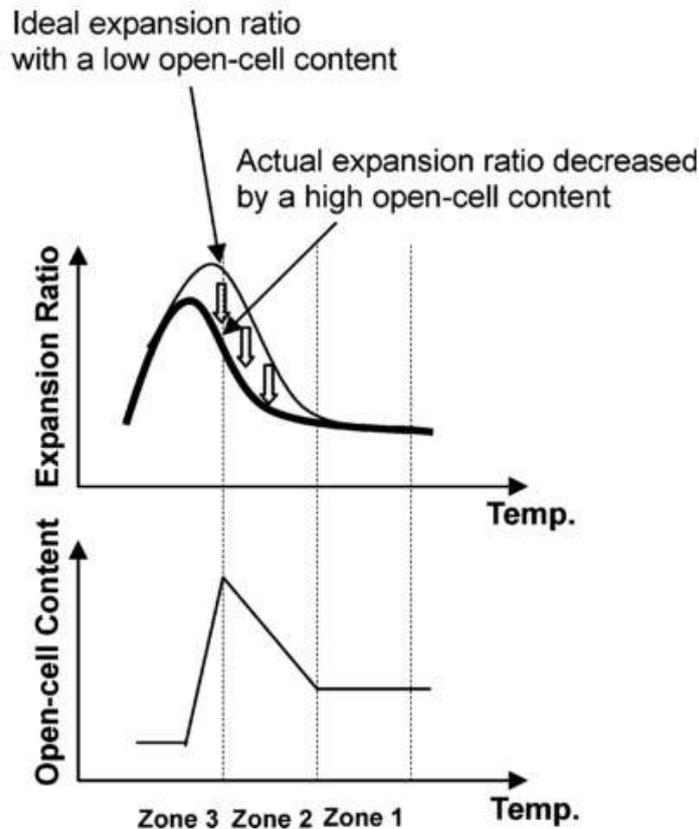


Figure 1.18 – L'influence de la température de filière sur le taux d'expansion et la teneur en cellules ouvertes LEE et al. [Lee2005]

d. Intérêt et applications

Ce type de système est beaucoup étudié dans la littérature parce qu'il constitue une alternative avantageuse à des procédés industriels plus classiques. Par exemple dans le domaine de l'alimentaire, il pourrait remplacer l'extrusion à la vapeur pour créer des produits expansés et riches en nutriments. Dans ce procédé, l'eau agit comme un plastifiant et un agent gonflant. Les températures sont souvent hautes (entre 130 et 170 °C) et la teneur en humidité est comprise entre 13 et 20 % en masse. Ces conditions ne permettent pas d'utiliser des ingrédients sensibles [Sauceau2011]. L'utilisation d'un fluide supercritique à la place de l'eau est une option prometteuse pour utiliser des molécules thermo-sensibles.

Dans le domaine pharmaceutique, l'extrusion à chaud (*hot melt extrusion*) est utilisée pour la fabrication de diverses formes galéniques comme les suppositoires, implants, comprimés [Breitenbach2002]. Cette technique permet d'améliorer la solubilité des substances actives faiblement solubles et donc leur biodisponibilité [Shah2013]. Un des principaux inconvénients de cette technique est qu'elle implique des hautes températures et des contraintes mécaniques fortes. Le CO₂, diminuant la viscosité des matières, permet de travailler à plus basse température et limiterait donc la dégradation des molécules du principe actif [Vigh2014].

Dans le domaine de la plasturgie, les plastiques expansés (ou mousses) sont fabriqués à l'aide d'agent chimique gonflant (CBA) ou à l'aide d'agent physique gonflant (PBA). Un agent chimique gonflant va se décomposer sous hautes températures et va relâcher du gaz comme de l'azote, du