

Le poly(acide lactique), PLA

Le PLA choisi dans cette étude est le grade PLE001 de NaturePlast. Les propriétés du polymère données par le fournisseur sont présentées dans la table 2.1.

Une étude préalable à ce travail au sein du laboratoire a montré une faible influence du séchage du PLA sur les conditions opératoires du moussage et sur les propriétés de la mousse obtenue. Il a donc été choisi dans ce travail de ne pas sécher le PLA.

	Méthode	Unité	Valeur*
Propriétés Générales			
Densité	ASTM D792	/	1,24
MFI (210°C ; 2,16 kg)	ASTM D1238	g/10min	6
Propriétés optiques	/	/	Transparent
Propriétés Thermiques			
HDT Méthode B120	ASTM E2092	°C	51
Propriétés Mécaniques			
Contrainte de traction au seuil élastique	ASTM D882	MPa	60
Contrainte de traction à rupture	ASTM D882	MPa	53
Allongement en traction à rupture	ASTM D882	%	6
Module d'Young	ASTM D882	MPa	3 500
Choc Izod (entaillé)	ASTM D256	J/m	16

Table 2.1 – Les propriétés du PLA fourni par NaturePlast

2.1.2 L'amidon

a. L'amidon natif

L'amidon employé est de l'amidon de maïs B fourni par la société Roquette. C'est une poudre de couleur blanche mate à faiblement jaunâtre. Le fournisseur indique que la perte à la dessiccation de cette matière est de l'ordre de 12,6 % et les particules ont un diamètre moyen inférieur à 200 µm. L'amidon natif sera noté *St* par la suite.

b. L'amidon thermoplastique, TPS

Le TPS (*Thermoplastic Starch*) utilisé dans cette étude est le grade NPWS001 fourni par NaturePlast. Ce polymère a une très bonne perméabilité à la vapeur d'eau, ainsi que de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et au dioxyde de carbone. Il est comestible et digestible et est soluble dans l'eau. Les propriétés du polymère données par le fournisseur sont présentées dans la table 2.2.

Conformément aux recommandations du fournisseur, le TPS n'a pas été séché avant les essais d'extrusion, il doit rester dans des conditions humides.

2.1.3 Les mélanges PLA / amidon

Le but de ces mélanges est d'étudier l'influence de l'amidon sur le moussage du PLA. Les différents teneurs indiquées ici sont en concentration massique. Le PLA et le TPS sont également moussés seuls. Pour l'amidon natif, trois mélanges différents sont testés, avec des teneurs en masse de :

Parameter	Guide Value	Unit	Test Method
Particle size	2.0 – 3.0	mm	Calliper gauge
Density	1.3 – 1.5	g/cm ³	EN ISO 1183-1/A
Bulk density	800 – 860	kg/m ³	EN ISO 60
Water content	2.5 – 4.5	Weight-%	

Table 2.2 – Les propriétés de l’amidon thermoplastique fourni par NaturePlast

- 99 % PLA + 1 % St
- 98 % PLA + 2 % St
- 95 % PLA + 5 % St (dilution physique d’un *masterbatch*)

En ce qui concerne le TPS, seuls deux mélanges sont testés :

- 80 % PLA + 20 % TPS (*masterbatch*)
- 50 % PLA + 50 % TPS (*masterbatch*)

a. Réalisation des mélanges physiques

Pour les mélanges avec 1 % et 2 % d’amidon natif, il n’a pas été nécessaire de réaliser un premier mélange par extrudeuse. Les granulés de PLA sont mélangés avec l’amidon natif sous forme de poudre dans un récipient. En ce qui concerne le mélange à 5 % d’amidon natif, une dilution du *masterbatch* à 10 % d’amidon a été réalisée. Le *masterbatch* a été mélangé avec du PLA pur dans un récipient, puis inséré dans la trémie de l’extrudeuse pour l’essai de moussage.

b. Réalisation de *masterbatch*

Lors de la mise en œuvre sur notre extrudeuse pour les mélanges PLA / TPS et pour l’amidon à 5 %, il est apparu compliqué d’avoir une alimentation satisfaisante en matière. De plus, il n’était pas possible de trouver un profil de température convenable aux deux polymères lors de l’utilisation du TPS. Tandis que des problèmes d’accumulations d’amidon natif étaient observables pour le mélange à 5 % d’amidon. Il a donc été nécessaire de passer par une étape de *compoundage*.

Ces essais d’extrusion pour la création d’un *masterbatch* ont eu lieu au C2MA de l’école des Mines d’Alès (Centre des Matériaux de l’école des Mines d’Alès) et sont réalisés sur une extrudeuse bi-vis co-rotative BC21 de Clextral de longueur 900 mm avec un diamètre de 25 mm (rapport L/D de 36). La vis est découpée en 12 parties (cf. figure 2.1).

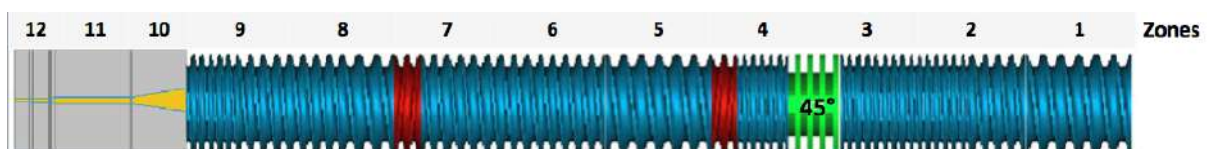


Figure 2.1 – Le profil de la vis BC21

La matrice est introduite dans l’extrudeuse à l’aide d’un doseur gravimétrique de chez KTron. Pour l’amidon natif, un deuxième doseur Ktron est utilisé et permet d’introduire les charges dans l’extrudeuse en zone 5. La vitesse de rotation de vis est fixée à 200 rpm. La filière utilisée a un diamètre de 5 mm. En sortie de filière, le jonc est refroidi en passant dans un bac d’eau à température ambiante, puis il passe dans un sécheur à air. Après extrusion et granulation, les granulés sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 12 heures.

Pour le mélange à base de PLA et d'amidon natif, il a été choisi de le réaliser à une teneur de 10 % permettant de faire des dilutions par la suite. Les profils de températures et débit matières choisis pour ce mélange et pour les mélanges PLA / TPS sont indiqués dans la table 2.3.

Table 2.3 – La réalisation de masterbatch pour les mélanges PLA / TPS et avec 10 % d'amidon

Mélanges	Débits matières et charges (kg h ⁻¹)	Profil de température (zone 1 à 12) (°C)	Couple (N m)	Pression (bar)
80PLA / 20TPS	8 /	60 190 190 190 180 180 180 170 160 160 160 160	64	3
50PLA / 50TPS	8 /	60 180 180 180 170 170 170 160 160 160 160 160	58	13
90PLA / 10St	5,4 0,6	60 190 190 190 180 180 180 170 160 160 160 160	80	4

2.2 Le procédé d'extrusion

2.2.1 Description du dispositif expérimental d'extrusion avec injection de gaz

Le système expérimental utilisé pour la fabrication des mousses est présenté sur la figure 2.2. L'extrudeuse est équipée d'une mono-vis de 30 mm de diamètre et le rapport longueur sur diamètre (L/D) est de 37 (Rheoscam, SCAMEX). L'extrudeuse est divisée en quatre parties. Les trois premières zones correspondent à la vis de longueur 1,05 m. Pour la première zone, le rapport L/D est de 20, tandis que pour les deux suivantes il est de 7,5 chacune. Une partie additionnelle de rapport L/D = 2, correspondant à un mélangeur statique, est ajoutée à la fin de l'extrudeuse avant la filière. Entre chaque partie de l'extrudeuse, un anneau de restriction a été installé afin d'obtenir une étanchéité dynamique, ceci empêche la remontée à contre-courant d'un gaz (typiquement le CO₂) injecté dans le fourreau. Ces anneaux de restriction ont un diamètre de 28 mm et une largeur de 20 mm. Les caractéristiques de la vis sont données dans la table 2.4.

Table 2.4 – Les caractéristiques géométriques de l'extrudeuse

L (m)	D_1 (mm)	D_2 (mm)	B (mm)	e_f (mm)	H (mm)	θ (°)	W (mm)
1,05	30	21-27	30	3,5	4,5-1,5	17,66	25,08

avec L la longueur de la vis, D_1 le diamètre du fourreau, D_2 le diamètre du corps de la vis, B le pas de la vis, e_f l'épaisseur du filet, H la profondeur du chenal, θ l'angle que fait le filet avec un axe perpendiculaire à l'axe de la vis et W la largeur du chenal.

Les granulés de matière sont insérés dans la trémie : l'alimentation de la vis se fait donc par gravité. La première partie, un corps de vis conique et un chenal se réduisant entre les filets, permet le transport du polymère solide puis sa fusion et plastification. Dans les deux parties suivantes, la vis présente une géométrie cylindrique et une profondeur de chenal constante, de la

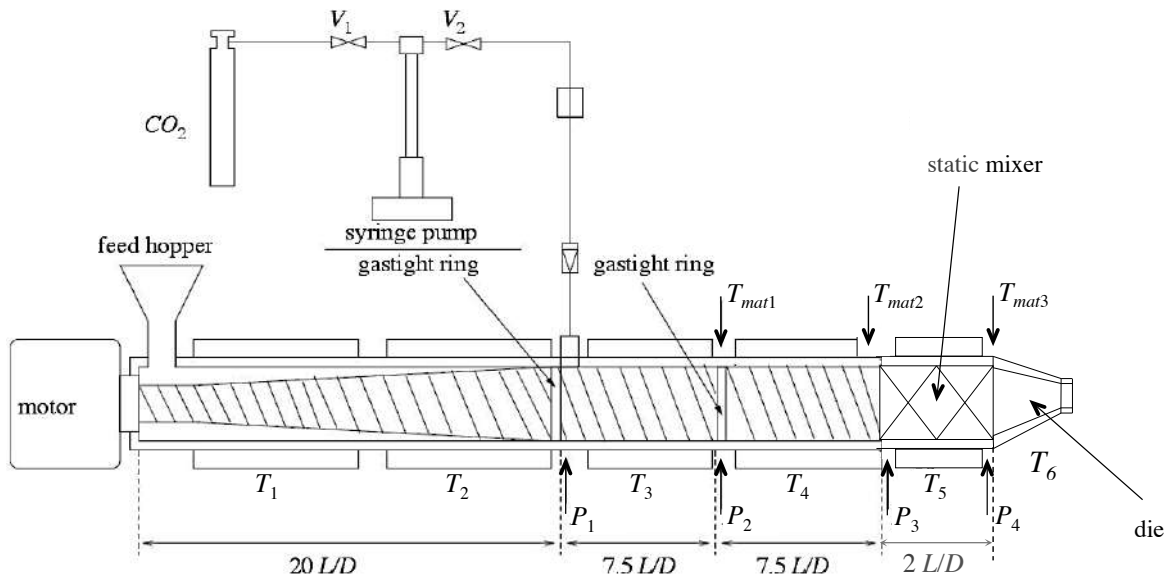


Figure 2.2 – Le système expérimental utilisé

première bague d'étanchéité jusqu'à l'extrémité de la vis. La dernière partie, qui est amovible, est constituée de quatre mélangeurs statiques avec un diamètre de 17 mm (SMB-H 17/4, Sulzer). Dans ce travail, une filière cylindrique de 3 mm de diamètre et de 12 mm de longueur a été utilisée (cf. figure 2.3).

La température de fourreau est régulée à six endroits : T_1 et T_2 avant le port d'injection du CO_2 , T_3 et T_4 après le port d'injection, T_5 pour le mélangeur statique et T_6 pour la filière. La pression est mesurée en quatre points : P_1 après le port d'injection, P_2 après la bague d'étanchéité, P_3 avant le mélangeur statique et enfin P_4 avant la filière.

Le CO_2 est injecté dans l'extrudeuse à l'aide d'une pompe seringue (260D, ISCO). La pression du CO_2 est maintenue légèrement supérieure à la pression P_1 . Le port d'injection du CO_2 est situé à une distance L/D de 20 de la trémie. La pompe ISCO peut travailler soit à débit volumique constant, soit à pression constante. Il est choisi de travailler à débit volumique constant de CO_2 (noté \dot{V}_{CO_2}).

Dans cette étude, seule la rotation de vis est gardée constante pour toutes les expériences. Elle est maintenue à 30 rpm. Les autres paramètres (températures et débit de CO_2) sont ajustés pour chaque matière ou mélange et sont donnés dans la partie décrivant les résultats.

En règle générale, le choix a été fait d'injecter le CO_2 dans le polymère fondu dans l'extrudeuse, donc les températures T_2 et T_3 sont légèrement supérieures à la température de fusion. Avant l'injection du CO_2 , il faut avoir une pression suffisante en P_1 (au moins 10 MPa) donc les températures finales (T_5 et T_6) sont diminuées légèrement. Il faut ensuite fixer la pression dans la pompe à une pression supérieure à P_1 (de quelques bars) pour se placer par la suite en débit volumique constant et injecter le CO_2 dans l'extrudeuse avec l'ouverture de la vanne V_2 . Quand le CO_2 rentre dans l'extrudeuse, la pression dans la pompe et la pression P_1 s'équilibrent. Les expériences de moussage commencent avec \dot{V}_{CO_2} fixé à $1,5 \text{ ml min}^{-1}$. Étape par étape, les températures finales sont diminuées ensemble ($T_5 = T_6$) et les échantillons sont collectés quand le

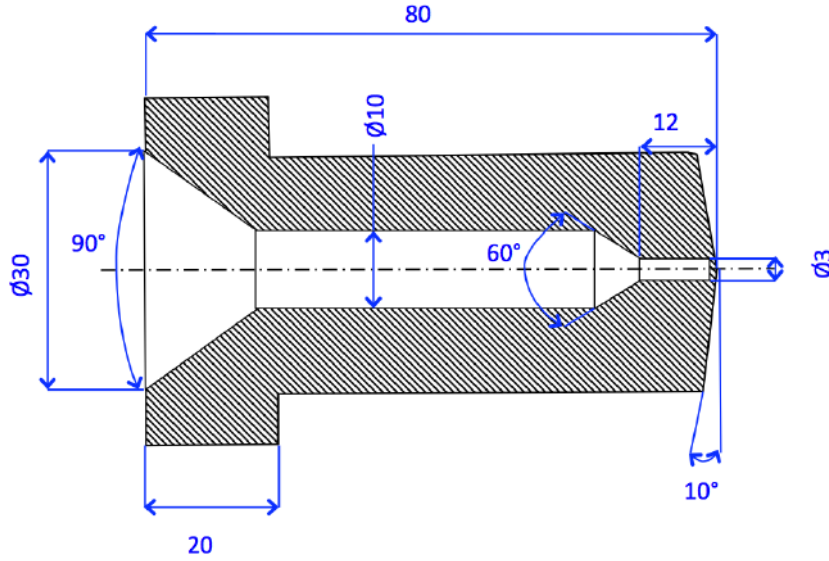


Figure 2.3 – Une représentation schématique de la filière

système est en régime permanent. Ces deux températures sont par la suite appelées "température finale" ou "température de filière". La diminution des températures finales peut mener à une trop forte augmentation de couple et de pression pouvant provoquer un arrêt du moteur à cause des alertes de sécurité machine. Par conséquent, il faut accroître la plastification du polymère pour diminuer le couple et la pression. Ceci peut être fait en augmentant la quantité de CO_2 injecté (augmentation de \dot{V}_{CO_2}). Les essais sont arrêtés quand la pompe seringue est vide.

2.2.2 Rhéologie capillaire

Le principe de la rhéologie capillaire est de forcer un polymère fondu à travers un orifice capillaire, de longueur L_c et de diamètre D_c , en connaissant le débit de polymère $\dot{m}_{\text{polymère}}^m$ (voir paragraphe suivant) et la perte de charge engendrée dans le capillaire ΔP_c . L'écoulement dans le capillaire est supposé de type Poiseuille-tube : fluide incompressible, écoulement laminaire, isotherme et établi, pas d'effets d'extrémités (entrée et sortie) et pas de glissement à la paroi. De plus, on considère que les effets de la pression et de la température (auto-échauffement par dissipation visqueuse) sur la viscosité sont négligeables aux régimes expérimentaux classiques. Lorsque que toutes ces conditions sont réunies, on peut alors calculer le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_{\text{apparent}}$ et la contrainte à la paroi τ_{apparent} , et en déduire la viscosité du polymère η .

$$\dot{\gamma}_{\text{apparent}} = \frac{4\dot{m}_{\text{polymère}}^m}{\rho_p^{H_2O} \pi (D_c/2)^3} \quad (2.2.1)$$

$$\tau_{\text{apparent}} = \frac{D_c \Delta P_c}{4L_c} \quad (2.2.2)$$

$$\eta = \frac{\dot{\gamma}_{\text{apparent}}}{\tau_{\text{apparent}}} = \frac{\pi D_c^4 \Delta P_c}{128 L_c \dot{m}_{\text{polymère}}^m} \quad (2.2.3)$$

avec $\rho_p^{H_2O}$, la masse volumique du polymère.

2.2.3 Prélèvement des échantillons à la sortie de l'extrudeuse

En sortie d'extrudeuse, lorsque le système est dans un état stable, les échantillons sont prélevés sur une période de temps de 30 s. Ces échantillons sont notés $X_T_V_{CO_2}$ avec X la composition du mélange, T la température finale ($T_5 = T_6$) et V_{CO_2} le débit de CO_2 choisi sur la pompe. Les échantillons collectés à chaque essai sont précisés dans la partie décrivant les résultats.

Le débit massique de polymère ($\dot{m}_{\text{polymère}}^m$) est calculé en sortie de filière grâce à l'équation (2.2.4) avec la masse m de l'échantillon et t la période de temps pour prélever l'échantillon (ici 30 secondes) :

$$\dot{m}_{\text{polymère}}^m = \frac{m}{t} \quad (2.2.4)$$

À l'aide du débit massique de polymère, la fraction massique en CO_2 peut être calculée par :

$$w_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2} \times \rho_{CO_2}^{\text{pompe}}}{\dot{V}_{CO_2} \times \rho_{CO_2}^{\text{pompe}} + \dot{m}_{\text{polymère}}^m} \quad (2.2.5)$$

où $\rho_{CO_2}^{\text{pompe}}$ est la masse volumique du CO_2 dans la pompe, soit à 5 °C (température de la pompe) et à P_1 , la pression dans le port d'injection de CO_2 . Cette masse volumique est obtenue sur le site de NIST [NIST2016] et calculée par l'équation d'état de Span et Wagner [Span1996].

2.3 Caractérisations des mousses de polymères

2.3.1 Structure des mousses

a. Porosité : totale, ouverte, fermée

- La porosité est définie comme étant le ratio de volume vide par rapport au volume total. La porosité (ε_T) est calculée de la façon suivante :

$$\varepsilon_T = \frac{V_{\text{Porosité}}}{V_{\text{Total}}} = 1 - \frac{\rho_m^{H_2O}}{\rho_p^{H_2O}} \quad (2.3.1)$$

avec $\rho_m^{H_2O}$ la masse volumique apparente de l'échantillon moussé déterminée par pycnométrie à eau et $\rho_p^{H_2O}$ la masse volumique du polymère solide déterminée sur un échantillon après extrusion par pycnométrie à eau.

- La porosité ouverte (ε_O), c'est à dire la porosité accessible par l'extérieur et représentant le rapport du volume de cellules ouvertes sur le volume total, peut être calculée par :

$$\varepsilon_O = \frac{V_{\text{Porosité ouverte}}}{V_{\text{Total}}} = 1 - \frac{\rho_m^{H_2O}}{\rho_m^{He}} \quad (2.3.2)$$

avec ρ_m^{He} la masse volumique de la mousse excluant les pores ouverts déterminée par pycnométrie à hélium (AccuPYC 1330, Micromeretics).

- Enfin, la teneur en cellules ouvertes (notée OC), définie comme le rapport entre la porosité ouverte et la porosité totale, est calculée à l'aide de l'équation :

$$OC = \frac{\varepsilon_O}{\varepsilon_T} \quad (2.3.3)$$

b. Expansion : un phénomène qui peut s'exprimer avec divers indicateurs

- L'expansion totale (E_T) (appelée aussi taux d'expansion) est souvent utilisée dans la littérature à la place de la porosité. Elle est également calculée :

$$E_T = \frac{\rho_p^{H_2O}}{\rho_m^{H_2O}} = \frac{1}{1 - \varepsilon_T} \quad (2.3.4)$$

L'expansion totale donne la même information que la porosité mais en changeant d'échelle, en donnant notamment plus d'importance aux hautes porosités.

- Selon la quantité de CO₂ injectée, l'expansion maximale (E_T^M) peut être calculée [Park1998] :

$$E_T^M = \frac{V_{\text{polymère}} + V_{CO_2}^{\text{ambient}}}{V_{\text{polymère}}} = 1 + \frac{w_{CO_2}}{1 - w_{CO_2}} \times \frac{\rho_p^{H_2O}}{\rho_{CO_2}^{\text{ambient}}} \quad (2.3.5)$$

avec w_{CO_2} la fraction massique de CO₂ et $\rho_{CO_2}^{\text{ambient}}$ la masse volumique du CO₂ à la pression et température ambiante étant égale à $1,78 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ [NIST2016]. Ce calcul est fait avec l'hypothèse que le CO₂ a été utilisé entièrement pour faire mousser l'échantillon [Wang2012].

- À l'aide de l'expansion totale et de l'expansion maximale, le rapport d'expansion (R_E) est calculé. Ce rapport d'expansion permet de savoir si le moussage a été efficace. Pour le calculer, l'équation suivante est utilisée :

$$R_E = \frac{E_T}{E_T^M} \quad (2.3.6)$$

- L'expansion radiale (E_R) est définie comme le ratio entre le diamètre de l'échantillon et celui de la filière (3 mm). Le diamètre de l'extrudat est mesuré à l'aide d'un pied à coulisse, puis la moyenne de dix mesures est divisée par le diamètre de la filière (3 mm).
- L'expansion longitudinale (E_L) est également calculée en divisant la longueur L de l'échantillon moussé par celle de l'échantillon non moussé à la température de référence pour une même durée t . Il est connu dans la littérature que la principale contribution au débit volumique est la vitesse de rotation de la vis, indépendamment des propriétés du polymère fondu [Rauwendaal2001]. Par conséquent, pour une vitesse de vis fixée, l'hypothèse d'un débit volumique constant avant la filière a été faite, quelles que soient les conditions opératoires. Il en résulte que l'augmentation de la vitesse de la matière à la sortie de filière a été considérée comme représentative de l'expansion longitudinale du gaz. Pour chaque composition, la valeur prise comme référence est précisée.

c. Bilan matière

Grâce aux différentes grandeurs calculées durant l'analyse des mousses, il est possible de remonter à un débit massique. En effet, après prélèvement d'un extrudat sur une période de temps t , le diamètre d et la longueur L ont été mesurés et la masse volumique apparente de l'échantillon a été calculée ($\rho_m^{H_2O}$). Il est donc facile de calculer le débit massique ($\dot{m}_{\text{polymère}}^c$) grâce à l'équation suivante :

$$\dot{m}_{\text{polymère}}^c = \rho_m^{H_2O} v S = \rho_m^{H_2O} \frac{d^2 L \pi}{4t} \quad (2.3.7)$$

v étant la vitesse de sortie de l'échantillon. Une comparaison entre le débit massique mesuré ($\dot{m}_{\text{polymère}}^m$) et le débit massique calculé ($\dot{m}_{\text{polymère}}^c$) est donc réalisée, ce qui permet de vérifier la cohérence des différentes grandeurs caractéristiques de l'échantillon.

d. Microphotographie en microscopie électronique à balayage

Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB utilisé est le modèle TM3030 Plus, MiniMEB® de marque Hitachi. Pour réaliser les microphotographies, le signal SE (électrons secondaires) est choisi car la morphologie à analyser est fine. L'énergie primaire envoyée est faible 5 keV. Les échantillons sont cassés à la main et observés sur une coupe transversale.

2.3.2 Caractérisation thermique des matériaux

a. Matières premières vierges

i) Le PLA

Une analyse thermique DSC du matériau a été faite et est présentée sur les figures 2.4 et 2.5. Cette caractérisation thermique permet d'étudier la plage de température d'utilisation. L'analyse permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_{cc}) et les enthalpies correspondantes (ΔH_f et ΔH_{cc}) pour calculer le taux de cristallinité (χ). La détermination du taux de cristallinité est basée sur les équations suivantes :

- L'échantillon ne cristallise pas pendant le cycle de chauffe :

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f\infty}} \quad (2.3.8)$$

- L'échantillon cristallise pendant le cycle de chauffe (cristallisation froide) :

$$\chi = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f\infty}} \quad (2.3.9)$$

avec $\Delta H_{f\infty}$ l'enthalpie de fusion théorique du matériau 100 % cristallin (ou enthalpie de fusion infinie).

Pour ce faire, un calorimètre différentiel à balayage DSC Q200 de TA Instrument est utilisé. Le gaz de balayage est ici l'azote sec à un débit de 40 ml min⁻¹. Un premier cycle de chauffe entre 10 et 200 °C à la vitesse de 5 °C min⁻¹ est effectué, il est ensuite suivi par un cycle de refroidissement entre 200 et 10 °C à -5 °C min⁻¹, puis ces deux opérations sont de nouveau effectuées.

La figure 2.4 présente le premier cycle de chauffe pour le PLA. Cette figure montre un premier saut endothermique correspondant à la transition vitreuse à 58 °C. Celui-ci est suivi par une relaxation endothermique souvent attribuée au réarrangement moléculaire secondaire dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins [Auras2003]. Ceci est dû au fait que le PLA a une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante. Lorsque le polymère est mis en œuvre par extrusion ou injection, celui-ci est ensuite rapidement refroidi de sa température de fusion à la température ambiante. La mobilité moléculaire ralentit, les chaînes sont "gelées" et le matériau passe à l'état vitreux thermodynamiquement instable. Le système va ensuite avoir tendance à atteindre un état d'équilibre par des réarrangements lents, désignés comme étant la relaxation des chaînes de polymère ou le vieillissement physique [Lv2015]. Vers 150 °C un pic de

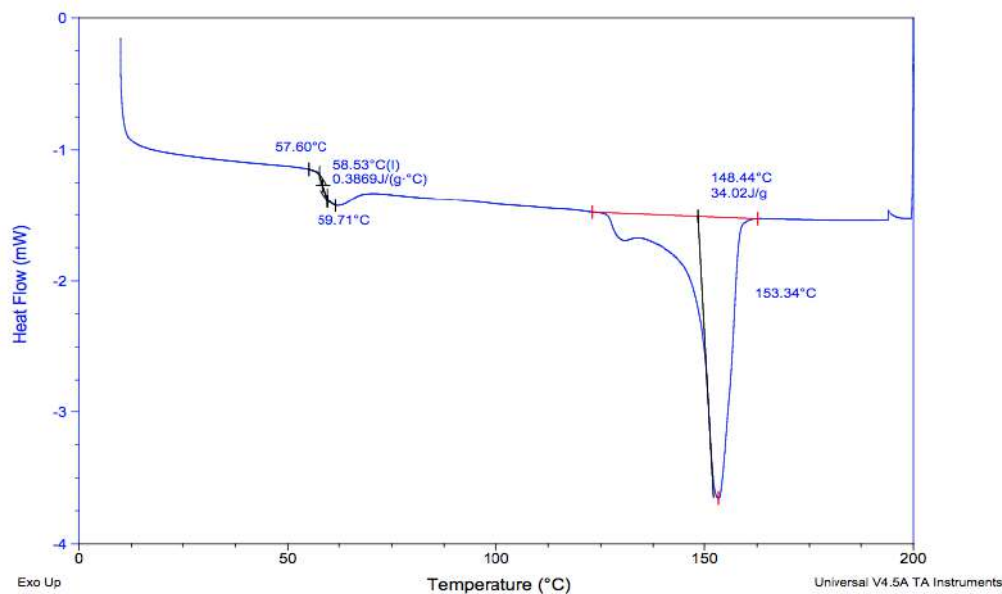


Figure 2.4 – Analyse calorimétrique en DSC du PLA : 1^{er} cycle de chauffe

fusion endothermique est observable. En comparant cette température de fusion à celles reportées dans la littérature (cf. table 1.2, page 15), il est présumé que le PLA fourni par NaturePlast est un PDLA de faible poids moléculaire (entre 5 et 7 kg mol⁻¹). L'enthalpie de fusion infinie pour le PLA est reportée dans la littérature comme étant égale à 93 J g⁻¹ [Fischer1973]. Le taux de cristallinité du matériau est donc de l'ordre de 36 %.

Lors du cycle de refroidissement, la cristallisation n'est pas observable. Ceci est dû à la faible cinétique de cristallisation de ce polymère. Seule une transition vitreuse est visible. La courbe n'est pas présentée ici.

La figure 2.5 montre le deuxième cycle de chauffe pour le PLA. Sur ce second cycle de chauffe, la T_g est présente à 59 °C avec un saut de C_p plus important que pour le cycle 1. La relaxation enthalpique après la transition vitreuse est moins importante, car le premier cycle de chauffe-refroidissement a effacé le « passé thermique » de l'échantillon. À 119 °C un exotherme correspondant à la cristallisation froide est présent. C'est la cristallisation de la phase amorphe. Un endotherme de fusion suit cette cristallisation froide vers 150 °C. Le calcul du taux de cristallinité est effectué à partir de l'équation (2.3.9). Le taux de cristallinité est égal à zéro, ce qui signifie que le matériau est dans un état amorphe.

ii) L'amidon natif

Une analyse thermique DSC a également été réalisée sur l'amidon natif et est présentée sur la figure 2.6. Sur le premier cycle de chauffe, un endotherme très large de 20 °C à 120 °C est observable. Cet endotherme correspond probablement à des transitions spécifiques des composés de l'amidon (l'amylose et l'amylopectine).

Sur le second cycle de chauffe, aucun événement thermique n'est observable sur cette gamme de température de 10 °C à 200 °C.

À la fin des deux cycles de chauffe-refroidissement, une perte en masse correspondant à 4,73 % est visible. L'échantillon est toujours sous forme de poudre blanche en sortie d'analyse indiquant

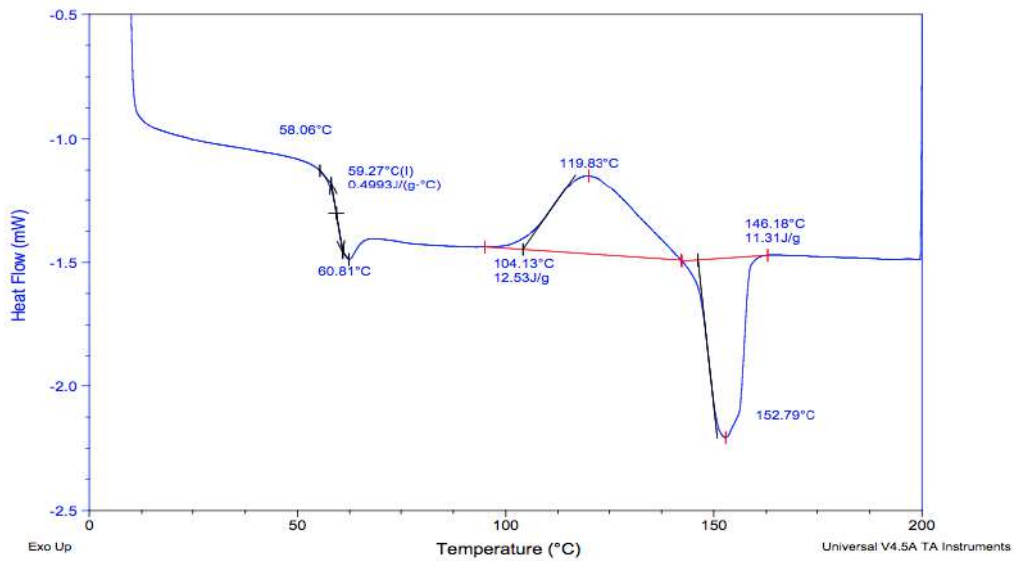


Figure 2.5 – Analyse calorimétrique en DSC du PLA : 2^{ème} cycle de chauffe

qu'il n'y a pas eu de dégradation visible et que cette perte est sûrement liée à l'évaporation de l'eau.

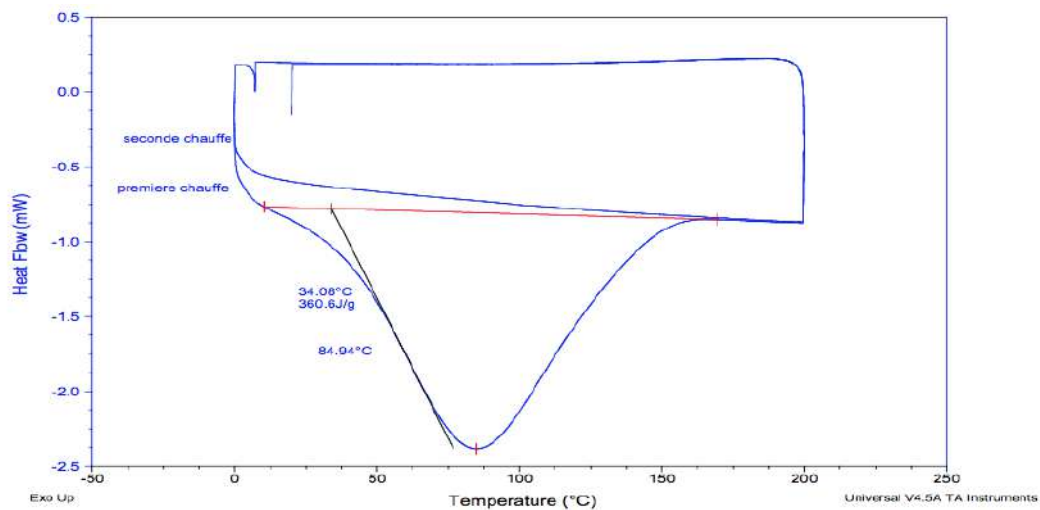


Figure 2.6 – Analyse calorimétrique en DSC de l'amidon natif

iii) Le TPS

Une analyse thermique réalisée pour le TPS est également présentée sur la figure 2.7. Sur le premier cycle de chauffe, trois petits endothermes correspondant très probablement à la fusion des polymorphes du sorbitol, un des plastifiants utilisés, sont présents [Quinquenet1988].

Pendant le cycle de refroidissement non représenté ici, un exotherme pouvant correspondre à la cristallisation d'un polymorphe du sorbitol vers 50 °C est visible. Enfin, la fusion de ce polymorphe sur le second cycle de chauffe est observable.

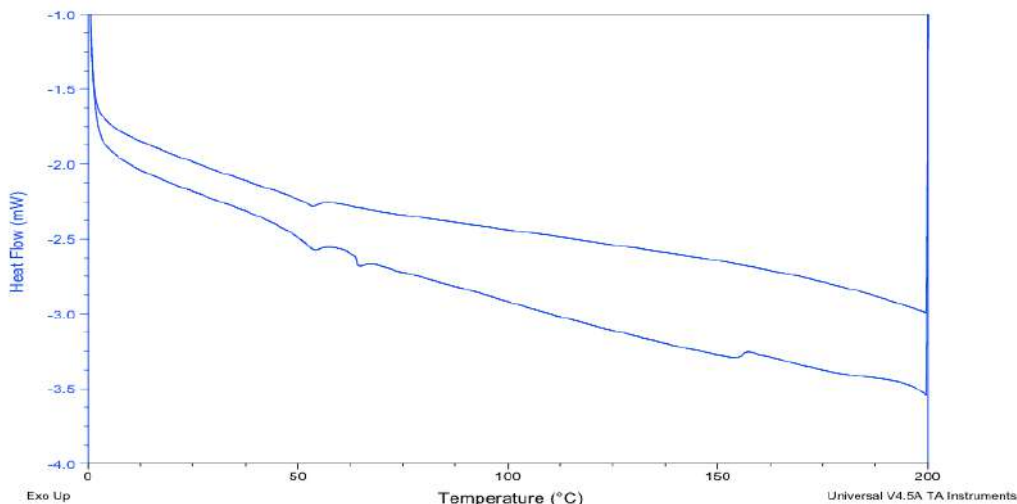


Figure 2.7 – Analyse calorimétrique en DSC du TPS

Une analyse en calorimétrie différentielle à balayage modulée (DSC modulée ou encore MDSC) a également été faite sur ce matériau. La vitesse de chauffe a été de 2 °C min^{-1} avec une amplitude de $0,8\text{ °C}$ sur une période de 40 secondes. La plage de température était de -90 °C à 150 °C . Le résultat de l'analyse se trouve sur la figure 2.8 et représente uniquement le signal *Reversing Heat Flow* de l'analyse en modulation. Ce signal dépend du C_p de l'échantillon au cours de l'analyse. Un saut de C_p correspondant probablement à une transition vitreuse de l'amidon est visible à -45 °C . AVÉROUS et al. [Avérous2004] ont indiqué que la détermination de la transition vitreuse de l'amidon thermoplastique est compliquée car le changement de capacité thermique est assez faible lors de cet événement. Une analyse DMTA est préférable, pour déterminer cette transition vitreuse qui est alors identifiée par un large pic tangente δ .

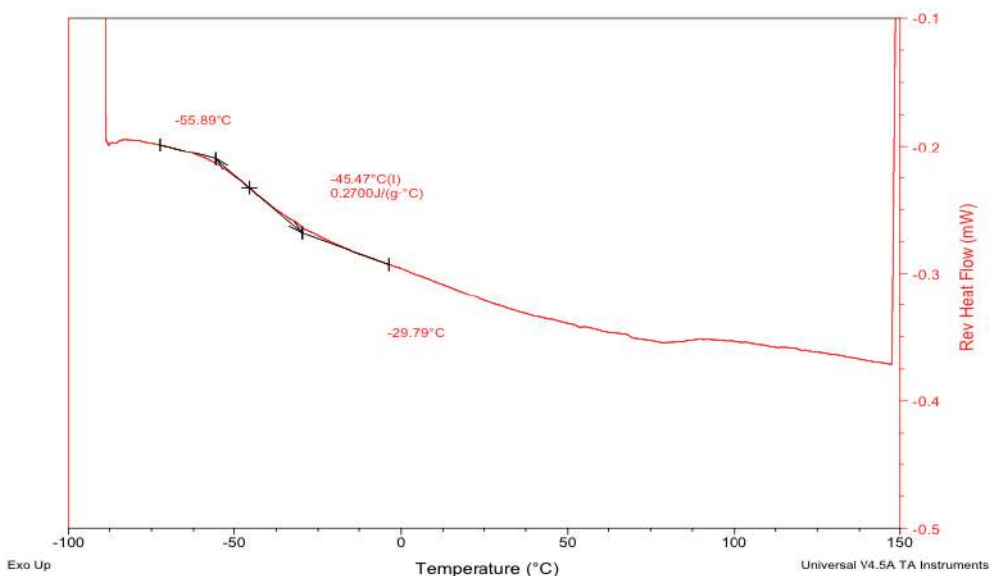


Figure 2.8 – Analyse calorimétrique en MDSC du TPS

b. Les mousses post-extrusion

Pour analyser thermiquement les échantillons, le choix s'est porté sur la calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC). En MDSC, une programmation sinusoïdale selon une période et une amplitude données autour d'une programmation linéaire est appliquée sur l'échantillon. Cette analyse renvoie trois signaux :

- Le flux (THF) total (*Total Heat Flow*), correspondant au signal obtenu en DSC classique,
- Le flux (RVHF) lié au C_p (*Reversing Heat Flow*),
- Le flux (NRVHF) lié à la cinétique de chauffe (*Non Reversing Heat Flow*).

L'appareil DSC Q200 de TA Instrument est utilisé. L'étalonnage de l'appareil est fait avec de l'indium pour la température et l'enthalpie, et avec du saphir pour la capacité calorifique. L'analyse est faite dans des creusets en aluminium non hermétiques (NH). Le gaz de balayage est l'azote sec à 50 °C min^{-1} .

L'appareil est utilisé avec le mode MDSC *Heat Only*, c'est-à-dire que la modulation va uniquement chauffer autour de la programmation en température dans les conditions suivantes :

- Programmation en température : de 10 °C à 200 °C à 2 °C min^{-1}
- Période : 60 secondes
- Amplitude : $0,32 \text{ °C}$

La figure 2.9 montre le cycle thermique réalisé sur l'échantillon.

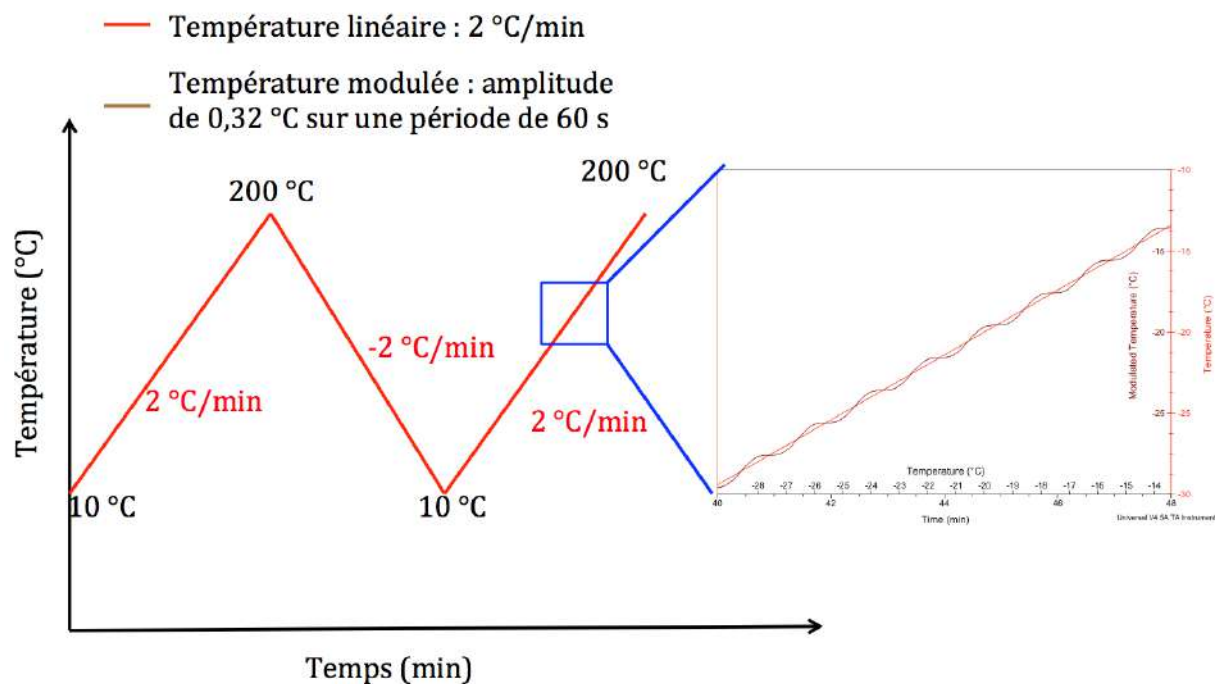


Figure 2.9 – Le profil de température réalisé en MDSC sur l'échantillon

En terme d'interprétation, elle porte sur le premier cycle de MDSC, ce cycle permettant de montrer l'effet du procédé sur l'échantillon. La température de transition vitreuse et le saut de C_p correspondant sont obtenus grâce au signal RVHF, la température de cristallisation froide et l'enthalpie correspondante sont visibles sur le signal NRVHF et la température de fusion et l'enthalpie correspondante sur le THF.

Le taux de cristallinité est estimé en modifiant l'équation (2.3.9) en prenant en compte la teneur en PLA pur et en amidon (ϕ étant la teneur en amidon dans le PLA) :

$$\chi = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f\infty}(1 - \phi)} \quad (2.3.10)$$

2.3.3 Étude de la cristallinité

Pour observer la cristallinité, une analyse en diffractométrie par rayons X (DRX) est également réalisée. Cette analyse permet d'avoir une information qualitative sur la cristallinité. L'appareil utilisé est le X'Pert PRO MPD de PANalytical. Les échantillons sont exposés à des rayons X générés par un tube à anticathode en cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes sont collectés sur une plage angulaire en 2θ comprise entre $5,5$ et 45° avec un pas de mesure de $0,033^\circ$ et un temps d'acquisition de $139,7 \text{ s point}^{-1}$.

Chaque diffractogramme est normé par rapport à sa valeur maximale.

2.3.4 Caractérisation mécanique

Les échantillons sont caractérisés mécaniquement par des tests de compression en suivant le protocole de BOCZ et al. [Bocz2016]. Ces tests de compression se font sur un rhéomètre (Thermo Scientific HAAKERheoStress 600 de Thermo Fisher Scientific) avec une géométrie plan / plan (cf. figure 2.10). Les plateaux ont un diamètre de 35 mm.



Figure 2.10 – Le rhéomètre utilisé

Les tests ont lieu à une vitesse de compression constante de $30 \mu\text{m s}^{-1}$. Avec les données obtenues pour chaque échantillon (compression en fonction de la déformation), le module d'élasticité (E) peut être calculé grâce à l'équation suivante :

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta F}{S\Delta\varepsilon} \quad (2.3.11)$$

avec $\Delta\sigma$, $\Delta\varepsilon$, et ΔF les variations de contrainte, déformation et force et S la section de l'échantillon.

S'agissant de mousses avec une structure particulière, il est préférable de passer par le module spécifique ($E_{\text{spécifique}}$), qui est une valeur "normalisée" du module d'élasticité permettant la comparaison de structures constitués de matériaux différents. Ce module est donc calculé en fonction du module d'élasticité et de la densité du matériau (d) (équation (2.3.12)) :

$$E_{\text{spécifique}} = \frac{E}{d} = \frac{\Delta F}{dS\Delta\varepsilon} \quad (2.3.12)$$

Pour chaque lot, cinq échantillons dont le diamètre est préalablement mesuré, sont testés.

2.4 Extrapolation des données de la littérature

2.4.1 Détermination des coefficients de solubilité

a. Le PLA

Dans le chapitre *État de l'art*, la solubilité du CO_2 dans le PLA a été abordée (cf. page 24). MAHMOOD et al. [Mahmood2014] ont déterminé la solubilité du CO_2 dans différents grades de PLA à différentes températures et pressions. Ils ont obtenu ces valeurs en utilisant une approche expérimentale basée sur les données PVT mesurées à partir d'une cellule d'observation sous haute pression. Pour l'analyse qui va suivre, les valeurs obtenues pour un seul des trois PLA testés sont utilisées car la teneur en D(-)-acide lactique n'a pas d'impact significatif sur les valeurs des solubilités. Dans cette étude, l'objectif est d'exprimer la solubilité en fonction de la pression et de la température. La figure 2.11 représente la solubilité en fonction de la pression aux trois différentes températures de l'étude pour le PLA 3001D. Des courbes de tendances ont été tracées par régression linéaire.

La relation entre la solubilité et la pression est de la forme [Bao2006] :

$$S = kP \quad (2.4.1)$$

avec k , le coefficient de la loi de Henry ($\text{g}/(\text{g Pa})$), S la solubilité en g/g de CO_2 dans le polymère, et P la pression (Pa). Cette relation explique pourquoi la courbe de régression linéaire passe par 0. Les coefficients k pour les différentes températures sont donc les coefficients directeurs des droites tracées.

Le coefficient k suit une loi de type Arrhenius avec la température [Keshtkar2014] :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2.4.2)$$

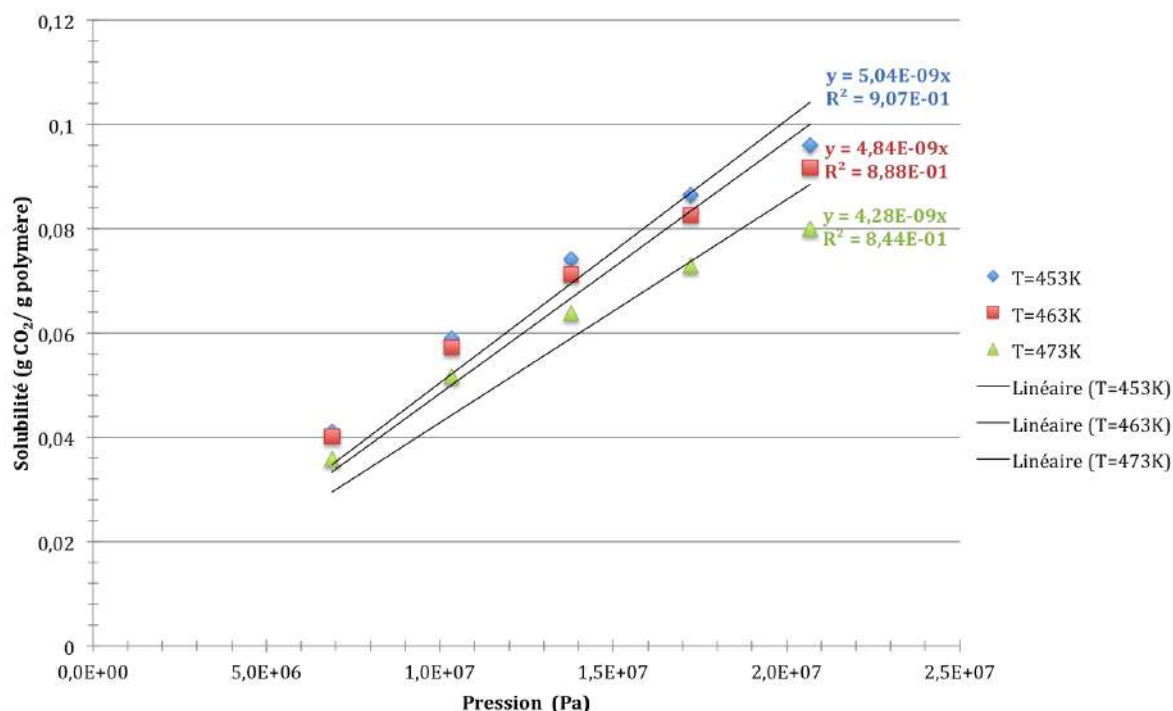


Figure 2.11 – La solubilité en fonction de la pression pour le PLA 3001D d’après MAHMOOD et al. [Mahmood2014]

avec k_0 le coefficient de solubilité $\text{g}/(\text{g Pa})$, \mathfrak{R} la constante des gaz parfaits ($\text{J}/(\text{mol K})$), T la température (K) et ΔH_s l’énergie d’adsorption (J/mol).

Par linéarisation, l’équation (2.4.2) devient :

$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{-\Delta H_s}{\mathfrak{R}T} \right) \quad (2.4.3)$$

Pour trouver les coefficients k_0 et ΔH_s , la droite $\ln(k)$ est donc tracée en fonction de $1/T$. Les valeurs nécessaires pour tracer la droite se trouvent dans la table 2.5. La figure 2.12 montre la droite obtenue en traçant $\ln(k)$ en fonction de $1/T$.

Table 2.5 – Les valeurs $\ln(k)$ et $(1/T)$ calculé pour le PLA

$S = f(P)$	$y = 5,042E - 9x$	$y = 4,837E - 9x$	$y = 4,278E - 9x$
k ($\text{g g}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	5,04E-9	4,84E-9	4,28E-9
T (K)	453	463	473
$\ln(k)$	-19,11	-19,15	-19,27
$1/T$ (K^{-1})	0,0023	0,0022	0,0021

La régression linéaire renvoie donc les coefficients $-\Delta H_s/\mathfrak{R}$ et $\ln(k_0)$ qui sont répertoriés dans la table 2.6, ainsi que les valeurs de ΔH_s et k_0 correspondantes.

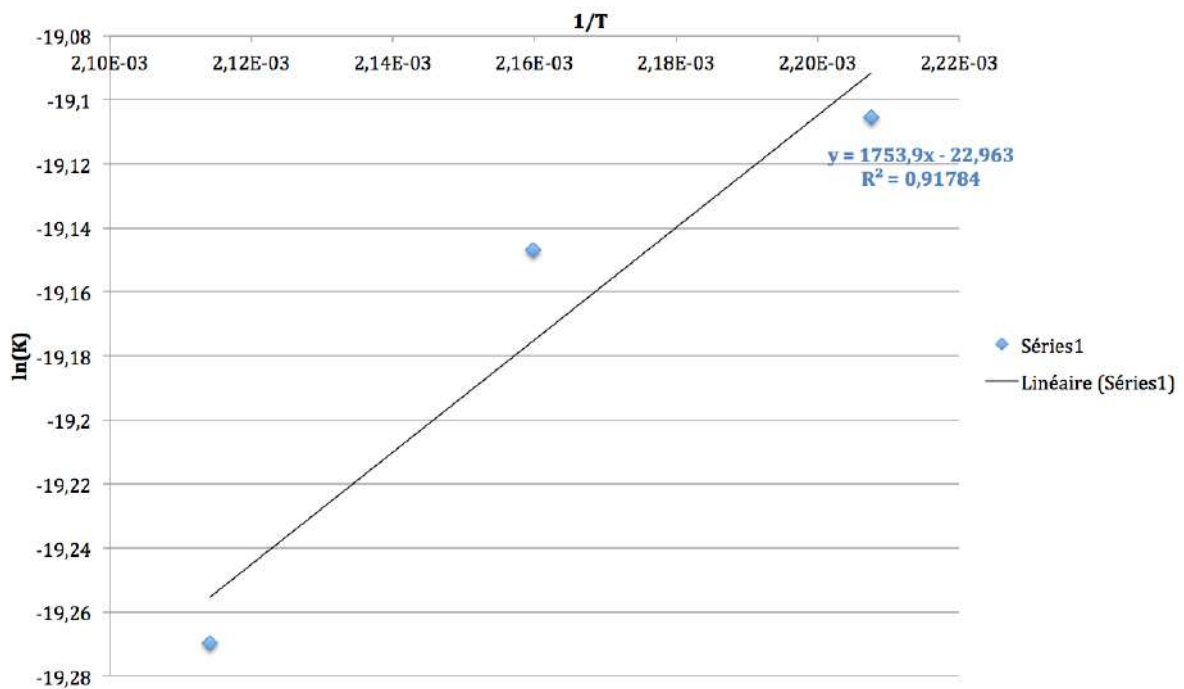


Figure 2.12 – $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ pour le PLA

Table 2.6 – Les valeurs trouvées pour ΔH_s et k_0 à l'aide de la régression linéaire pour le PLA

$-\Delta H_s/\mathcal{R}$	$\ln(k_0)$	ΔH_s	k_0
1753,9	-22,963	-14582,74	1,06E-10

Pour estimer la solubilité du CO_2 dans le PLA, l'équation à utiliser est obtenue en regroupant l'équation (2.4.1) et l'équation (2.4.2), ce qui donne :

$$S = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{\mathcal{R}T}\right) P \quad (2.4.4)$$

Avec les coefficients k_0 et ΔH_s indiqués dans la table 2.6.

b. L'amidon

Il existe très peu d'articles dans la littérature traitant de la solubilité du CO_2 dans l'amidon (cf. page 24). CHEN et al. [Chen2006] ont étudié la solubilité et le coefficient de diffusion dans des mélanges d'amidon et d'eau, mais à une seule température (50 °C). Il est choisi de prendre la publication de MULJANA et al. [Muljana2011] comme référence. Dans cette publication, ils ont déterminé la solubilité du CO_2 dans l'amidon à des températures de 50 et 120 °C pour de l'amidon de pommes de terre et pour de l'amidon de pommes de terre acétate. Les valeurs qui sont étudiées par la suite sont les valeurs pour l'amidon de pommes de terre. La solubilité en fonction de la pression est tracée sur la figure 2.13. Il peut être observé que la solubilité pour la

température de 50 °C passe par un maximum puis diminue. La droite de régression linéaire a donc été déterminée pour la partie linéaire croissante (entre 2 et 8,3 MPa).

Il faut ensuite tracer la droite $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour trouver les coefficients k_0 et ΔH_s . Les valeurs nécessaires pour tracer la droite se trouvent dans la table 2.7. La figure 2.14 montre la droite obtenue en traçant $\ln(k)$ en fonction de $1/T$.

Table 2.7 – Les valeurs $\ln(k)$ et $(1/T)$ calculées pour l'amidon

$S = f(P)$	$y = 3,221E - 9x$	$y = 2,060E - 9x$
k ($\text{g g}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	3,22E-9	2,06E-9
T (K)	323	393
$\ln(k)$	-19,55	-20,00
$1/T$ (K^{-1})	0,0031	0,0025

La régression linéaire renvoie donc les coefficients $-\Delta H_s/\mathfrak{R}$ et $\ln(k_0)$ qui sont répertoriés dans la table 2.8, avec les valeurs de ΔH_s et k_0 correspondantes.

Table 2.8 – Les valeurs trouvées pour ΔH_s et k_0 à l'aide de la régression linéaire pour l'amidon

$-\Delta H_s/\mathfrak{R}$	$\ln(k_0)$	ΔH_s	k_0
810,57	-22,06	-6739,1	2,62E-10

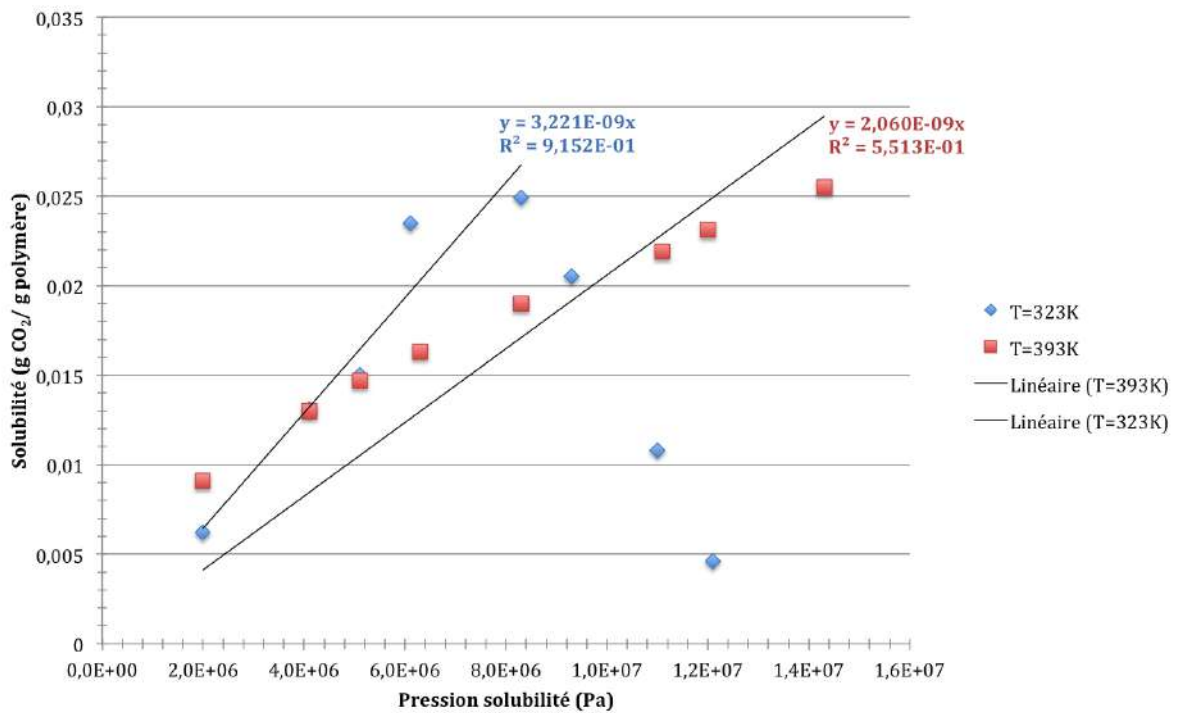


Figure 2.13 – Solubilité du CO₂ dans l’amidon de pomme de terre en fonction de la pression d’après MULJANA et al. [Muljana2011]

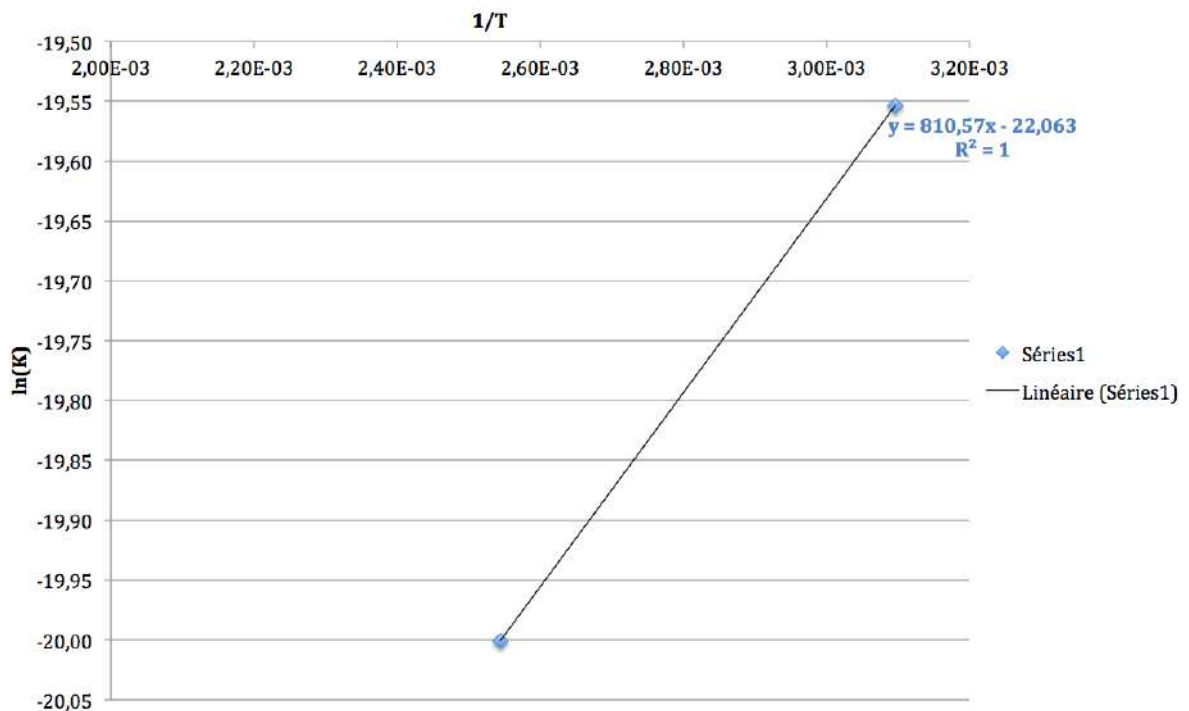


Figure 2.14 – $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ pour l’amidon