
Le moussage du PLA et du TPS

3.1	Influence des paramètres opératoires avec le PLA semi-cristallin	78
3.1.1	Conditions d'extrusion lors du moussage du PLA	78
3.1.2	Réalisation des échantillons de PLA par extrusion-moussage	79
3.1.3	Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA	80
3.1.4	Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA	85
3.1.5	Étude du type d'expansion des mousses de PLA	89
3.1.6	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA	92
3.1.7	Propriétés mécaniques des mousses de PLA	94
3.1.8	Le changement de phénoménologie est-il reproductible ?	94
3.1.9	Conclusion partielle : le moussage du PLA est dépendant de la température	95
3.2	Influence des paramètres opératoires avec le TPS amorphe	97
3.2.1	Conditions d'extrusion lors du moussage du TPS	97
3.2.2	Réalisation des échantillons de TPS par extrusion-moussage	98
3.2.3	Influence de la température sur la porosité des mousses de TPS	99
3.2.4	Analyse thermique des mousses en TPS	102
3.2.5	Étude du type d'expansion des mousses de TPS	102
3.2.6	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de TPS	105
3.2.7	Propriétés mécaniques des mousses de TPS	105
3.2.8	Conclusion partielle : peu d'influence de la température sur le moussage TPS	106
3.3	Conclusion : le PLA et le TPS présentent des comportements très différents	106

Ce chapitre est centré sur le moussage des matières premières vierges. Une première partie sera consacrée au moussage d'un polymère semi-cristallin, le PLA, et notamment à l'influence des conditions opératoires sur les propriétés des mousses : la cristallinité, la morphologie,...¹ La deuxième partie étudiera le moussage d'un polymère amorphe, le TPS en fonction des conditions opératoires. Ces deux différentes parties permettront de voir l'influence de la nature du polymère et de sa cristallinité sur la mise en œuvre et la qualité du procédé d'extrusion-moussage.

1. La partie sur le moussage du PLA reprend des résultats publiés dans *Journal of Applied Polymer Science* [Chauvet2017a]

3.1 Influence des paramètres opératoires avec le PLA semi-cristallin

3.1.1 Conditions d'extrusion lors du moussage du PLA

La table 3.1 donne les conditions d'extrusion appliquées au moussage du PLA, notamment le profil de température et les différents débits de CO_2 utilisés.

La figure 3.1, quant à elle, représente la pression avant la filière, mesurée en fonction de la température finale. Cette figure montre que pour les échantillons sans CO_2 , la pression varie de manière inversement proportionnelle à la température. Ce résultat était attendu, une baisse de température se traduisant par une augmentation de la viscosité du polymère. Avec l'injection de CO_2 , cette pression diminue et se stabilise à une valeur de 9 MPa. Ceci est probablement dû à une compensation entre deux effets contradictoires sur la viscosité : une plus faible température (donc une plus forte viscosité) et une teneur en CO_2 -sc plus élevée (donc une plus forte plastification donc diminution de la viscosité). Cependant, en deçà de 110 °C, la pression augmente fortement jusqu'à des valeurs de 16 MPa, même avec l'augmentation de la teneur en CO_2 -sc. Ceci est probablement dû à l'effet prédominant de la température sur la viscosité.

Table 3.1 – Les conditions d'extrusion lors du moussage du PLA

Conditions d'extrusion	
T_1	160 °C
T_2	180 °C
T_3	180 °C
T_4	160 °C
T_5	100 - 160 °C
T_6	= T_5
\dot{V}_{CO_2}	1,5 - 3,5 ml min ⁻¹

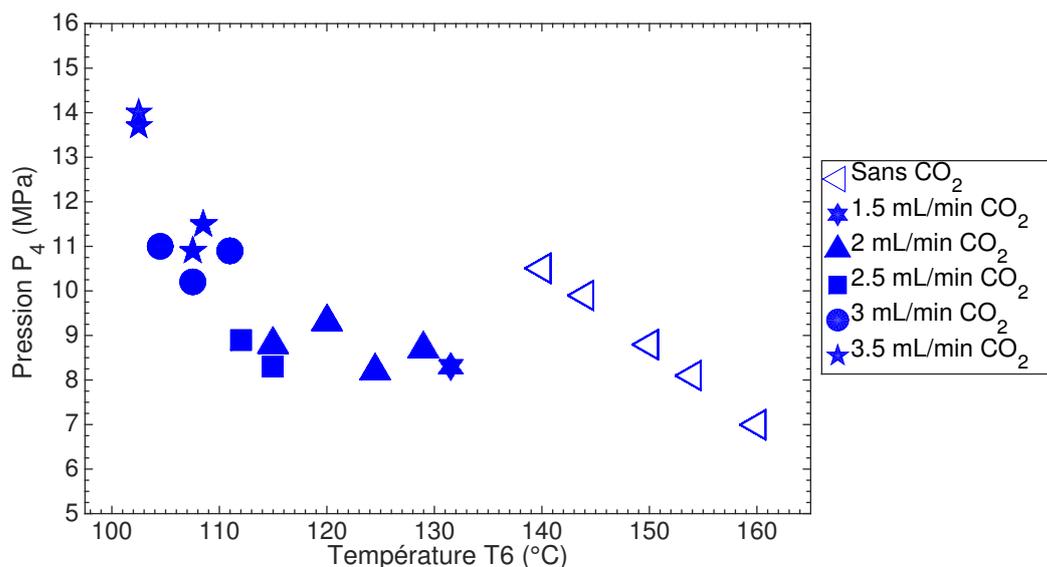


Figure 3.1 – La pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA

Table 3.2 – Les échantillons en PLA collectés

Échantillon	T_6 (°C)	\dot{V}_{CO_2} (ml min ⁻¹)	$\dot{m}_{polymère}^m$ (g min ⁻¹)	P_1 (MPa)	$\rho_{CO_2}^{pompe}$ (g ml ⁻¹)	w_{CO_2} (%)	$P_{saturation}$ (MPa)
PLA_160_0	160	0	43,8	15,2	0,9792	0	0
PLA_154_0	154	0	45,6	15,8	0,9818	0	0
PLA_150_0	150	0	44,1	15,9	0,9823	0	0
PLA_144_0	144	0	43,2	17,0	0,9870	0	0
PLA_140_0	140	0	42,9	17,3	0,9883	0	0
PLA_132_1,5	132	1,5	42,2	17,7	0,9901	3,4	3,8
PLA_129_2	129	2	41,7	18,7	0,9944	4,5	5,0
PLA_125_2	125	2	41,3	18,6	0,9940	4,6	4,8
PLA_120_2	120	2	40,5	19,4	0,9975	4,7	4,6
PLA_115_2	115	2	41,0	19,8	0,9992	4,6	4,3
PLA_115_2,5	115	2,5	40,4	19,5	0,9979	5,8	5,4
PLA_112_2,5	112	2,5	40,0	19,7	0,9988	5,9	5,3
PLA_111_3	111	3	44,2	20,1	1,005	6,4	5,6
PLA_109_3,5	109	3,5	39,0	22,4	1,0105	8,3	7,2
PLA_108_3,5	108	3,5	38,5	21,5	1,0053	8,4	7,1
PLA_107_3	107	3	40,0	21,2	1,0053	7,0	6,0
PLA_105_3	105	3	38,6	21,8	1,0079	7,3	6,0
PLA_103_3,5	103	3,5	37,9	23,6	1,0157	8,6	6,9
PLA_102_3,5	102	3,5	39,0	23,8	1,0166	8,4	6,7

3.1.2 Réalisation des échantillons de PLA par extrusion-moussage

Plusieurs échantillons ont été prélevés en sortie d'extrudeuse, la table 3.2 les recense. Cette table donne le nom de l'échantillon, la température de la filière T_6 , le débit volumétrique de CO₂ (\dot{V}_{CO_2}), le débit massique de polymère ($\dot{m}_{polymère}^m$), la pression d'injection de CO₂ (P_1), la masse volumique de CO₂ ($\rho_{CO_2}^{pompe}$) et la fraction massique en CO₂ dans la mousse (w_{CO_2}) calculée grâce à l'équation (2.2.5) (page 61).

La dernière colonne de la table 3.2 donne la pression de saturation calculée grâce à l'équation (2.4.4) avec les coefficients k_0 et ΔH_s de la table 2.6 (page 71). Il est remarqué que la pression dans la filière (cf. figure 3.1) est plus importante que la pression de saturation. La nucléation a donc lieu juste avant la sortie de la filière, ceci sera expliqué plus en détails dans la partie 3.1.6.

Cette table montre que le débit massique en sortie de filière reste relativement constant pour les échantillons fabriqués à hautes températures, puis diminue avec la diminution de la température. La fraction massique en CO₂ est comprise entre 3 et 9 %. Cette table montre également qu'il a été possible de descendre à une température de filière de 102 °C.

En extrusion, le débit volumique peut s'exprimer de la façon suivante [Vergnes2002] :

$$\dot{V}_{total} = \frac{2\pi N}{60} \left(\frac{D}{2}\right)^2 \frac{\tan \phi \tan \theta}{\tan \phi + \tan \theta} \left[\frac{\pi}{4}(D^2 - d^2) - \frac{eH}{\sin \theta} \right] \quad (3.1.1)$$

avec N la vitesse de rotation de la vis, D le diamètre intérieur du fourreau, θ l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe de la vis, ϕ l'angle que fait la vitesse relative du fourreau avec la vitesse du solide, d le diamètre interne, e l'épaisseur du filet et H la profondeur du chenal.

Cette formule montre donc que le débit volumique dépend de la vitesse de rotation de la vis ainsi que de la géométrie de la vis. Dans nos essais d'extrusion, la vitesse de rotation de la vis est restée constante ce qui indique donc que le débit volumique est censé resté constant. Lorsque l'on ajoute du CO_2 , celui-ci va occuper du volume dans l'extrudeuse. Le CO_2 ayant une densité moindre par rapport à celle du PLA, cet ajout de CO_2 aura donc une influence sur le débit massique en sortie d'extrudeuse qui va diminuer.

Pour les calculs de la porosité et d'expansion, la masse volumique du polymère a été prise égale à $\rho_{\text{PLA}}^{H_2O} = 1,2309 \text{ g cm}^{-3}$ et la longueur de référence d'un échantillon obtenu en 30 s à 160 °C sans CO_2 est égale à 1,43 m.

3.1.3 Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA

a. Porosité et expansion totale

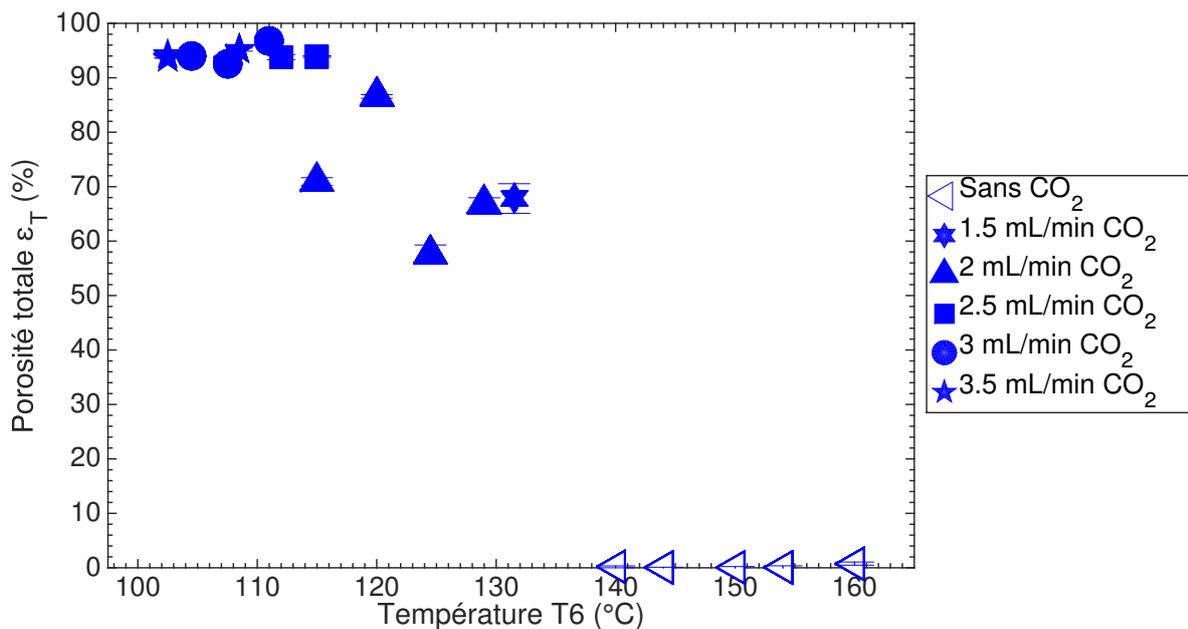


Figure 3.2 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

La figure 3.2 représente la porosité en fonction de la température de la filière. Pour les échantillons sans CO_2 , logiquement, il n'y a pratiquement pas de porosité (moins de 0,7 %). L'addition de CO_2 dans l'extrudeuse, même en petite quantité, permet de créer de la porosité. Avec seulement $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ (c'est-à-dire une fraction massique de 3,4 %), plus de 60 % de porosité est créée.

Le chapitre *État de l'art* a montré qu'il fallait empêcher le gaz de s'échapper pour avoir de la haute porosité. La figure 3.2 montre qu'avec la diminution des températures finales, associée avec une augmentation de la teneur en CO_2 , des porosités supérieures à 96 % peuvent être obtenues.

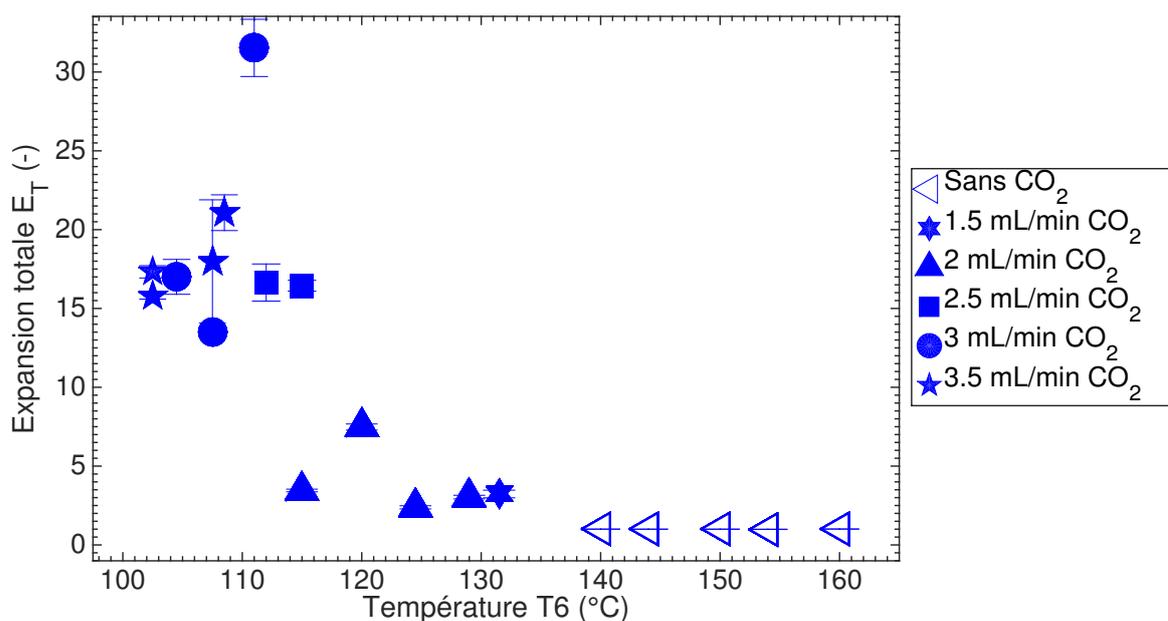


Figure 3.3 – L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

La porosité maximale obtenue est de 96,8 % à 111 °C avec 6,4 % de CO₂ pour l'échantillon 111_3.

Avec une plus forte diminution en température, la porosité diminue légèrement (elle passe de 96 % à 93 %) pour une température finale de 109 °C. Ce phénomène de diminution de porosité en-dessous d'une température critique (ou seuil) a été décrit dans de nombreux articles de la littérature pour le PLA et s'explique par l'augmentation de la rigidité du polymère limitant la totale expansion des mousses.

Comme il a été expliqué précédemment, l'expansion totale est une grandeur liée à la porosité mais donnant une meilleure vision dans la zone des hautes valeurs (cf. équation (2.3.4), page 62). La figure 3.3 montre qu'en dessous de 115 °C, l'expansion totale atteint des valeurs faibles (en dessous de 5). Mais avec la baisse de la température, l'expansion totale atteint une valeur de 31,5 avant de diminuer à nouveau.

Ces deux figures montrent qu'à 115 °C, deux teneurs en CO₂ différentes ont été utilisées (4,6 % et 5,8 %, cf. table 3.2). Plus il y a de CO₂, plus l'échantillon sera poreux. Cet effet a déjà été démontré dans la littérature, notamment par LEE et al. [Lee2005].

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

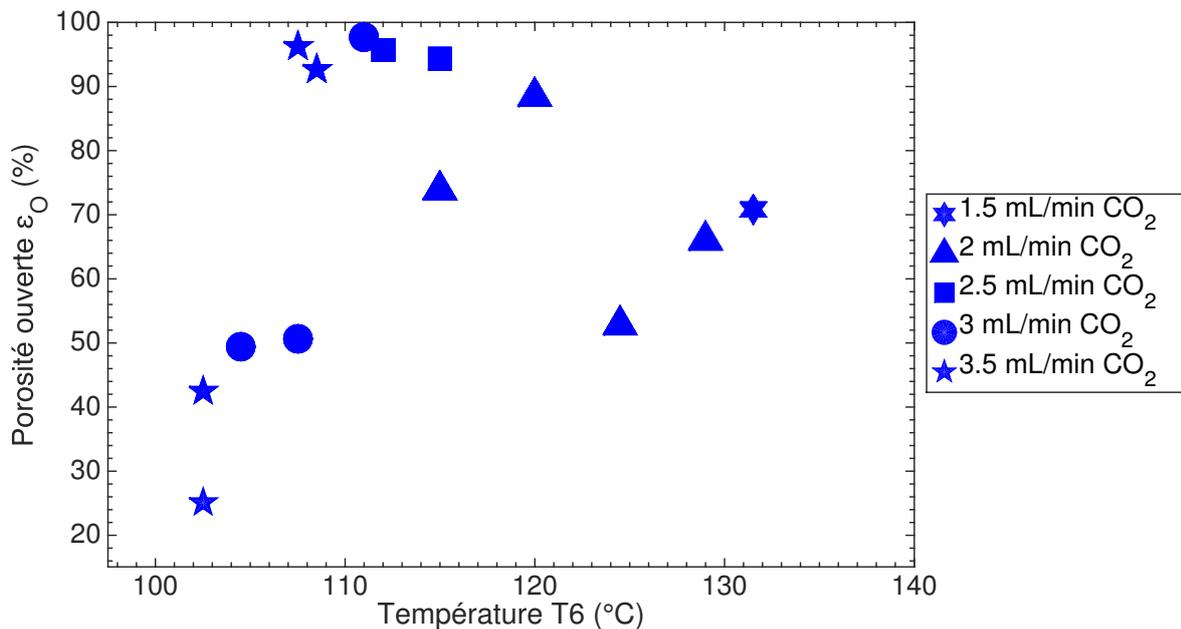


Figure 3.4 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

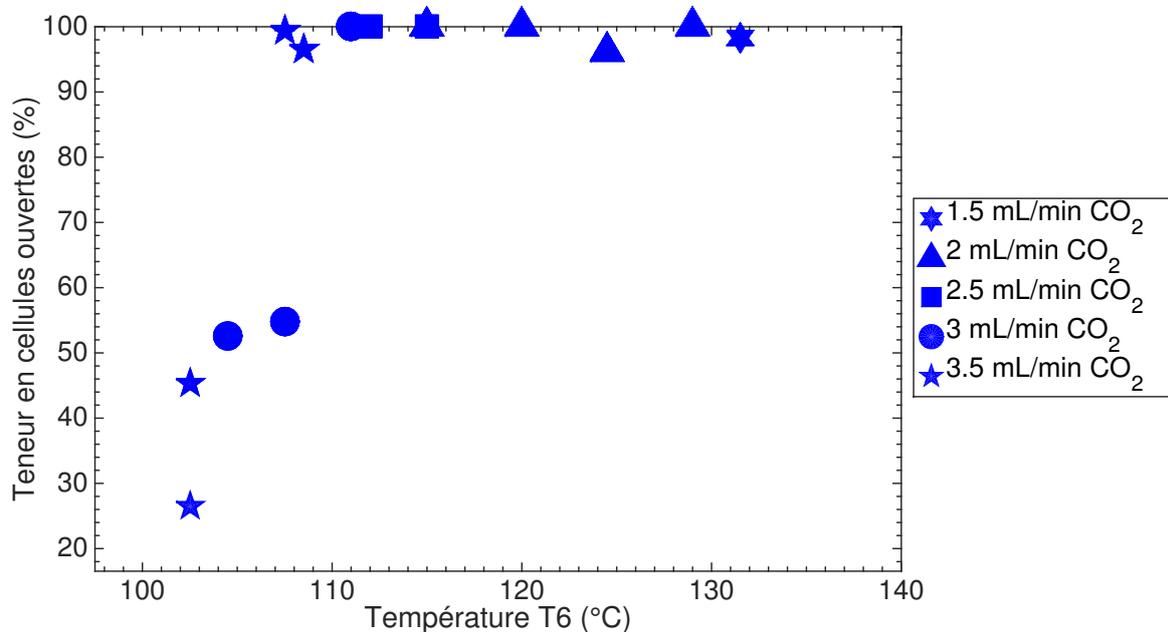


Figure 3.5 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

En terme du type de porosité présente, la figure 3.4 montre la teneur en porosité ouverte en fonction de la température de filière. Il est observé que pour les hautes températures, plus la température de filière est basse, plus il y a de porosité ouverte. Puis, en dessous de 107 °C, la teneur en porosité ouverte diminue. Des résultats similaires ont été trouvés par LEE et al. [Lee2005] avec du polycarbonate. En s'intéressant cette fois-ci à la teneur en cellules ouvertes (ratio entre la porosité ouverte et la porosité totale), il apparaît qu'au dessus de la température critique de 107 °C, la teneur en cellule ouverte est de 100 % (cf. figure 3.5). Par conséquent, pour les échantillons fabriqués entre 107 °C et 132 °C, toute la porosité créée est de la porosité ouverte. Puis en dessous de cette température critique, les deux types de porosité sont créées (ouverte et fermée).

Cet effet peut être expliqué par le fait qu'à haute température, la diffusion diminue avec la température et donc moins de gaz peut s'échapper [Lee2005]. Par conséquent, plus de gaz reste dans la mousse, plus la porosité augmente (cf. figure 3.2), mais ceci est accompagné d'une diminution de l'épaisseur des parois cellulaires, ce qui implique qu'elles sont plus facilement ouvertes.

Avec une plus forte diminution en température, la résistance à l'état fondu (*melt strenght*) augmente, et les parois cellulaires restent fermées à cause de l'augmentation de rigidité du polymère.

c. Confirmation du type de porosité

i) Découpage

Pour confirmer le type de porosité présent, des essais de découpage ont été réalisés sur deux échantillons différents (porosité ouverte et porosité fermée). Pour ce faire, le volume de l'échantillon cylindrique a été mesuré au pied à coulisse, puis l'échantillon est analysé avec le pycnomètre à hélium pour déterminer son volume excluant les pores ouverts. Ce même échantillon est ensuite découpé en deux et l'analyse est répétée. Enfin, l'échantillon est découpé en plusieurs petits morceaux, puis est encore une fois analysé. Le taux de porosité ouverte est ensuite calculé avec l'équation (2.3.2) (page 61).

La figure 3.6 représente la porosité totale, ainsi que les différentes teneurs en porosité ouverte selon l'étape de découpage. Pour le premier échantillon, PLA_107_3,5, le graphique montre que le taux de porosité ouverte n'est pas du tout affecté par les étapes de découpe. Il reste de 91 % quel que soit le stade de découpe étudié. La teneur trouvée en cellules ouvertes, grâce à l'équation (2.3.3), est de 100 %, confirmant que les étapes de découpage n'ont pas d'influence, car les pores sont déjà tous ouverts.

Au contraire, pour l'échantillon PLA_103_3,5, le graphique montre qu'il y a une forte influence du découpage. Pour l'échantillon entier, la teneur en porosité ouverte est d'approximativement 45 %. Cela représente une teneur en cellules ouvertes de près de 50 % avec une porosité totale de l'ordre de 95 %. Lorsque l'échantillon est coupé en deux, le graphique montre que la porosité ouverte augmente légèrement (52 %). Pour le découpage en plusieurs morceaux, celle-ci augmente fortement (80 %). Ces différentes étapes de découpe ont donc pour effet, sur ce type d'échantillon, d'ouvrir des pores initialement fermés.

ii) Gonflement

La figure 3.7 montre le comportement des deux types différents de mousses (à forte porosité fermée ou au contraire à porosité entièrement ouverte) lors d'une mise sous vide dans une enceinte fermée. Il est observé que pour la mousse à porosité ouverte, rien ne se passe, la mousse garde le même volume. Au contraire, pour la mousse à porosité fermée, le volume change, la mousse

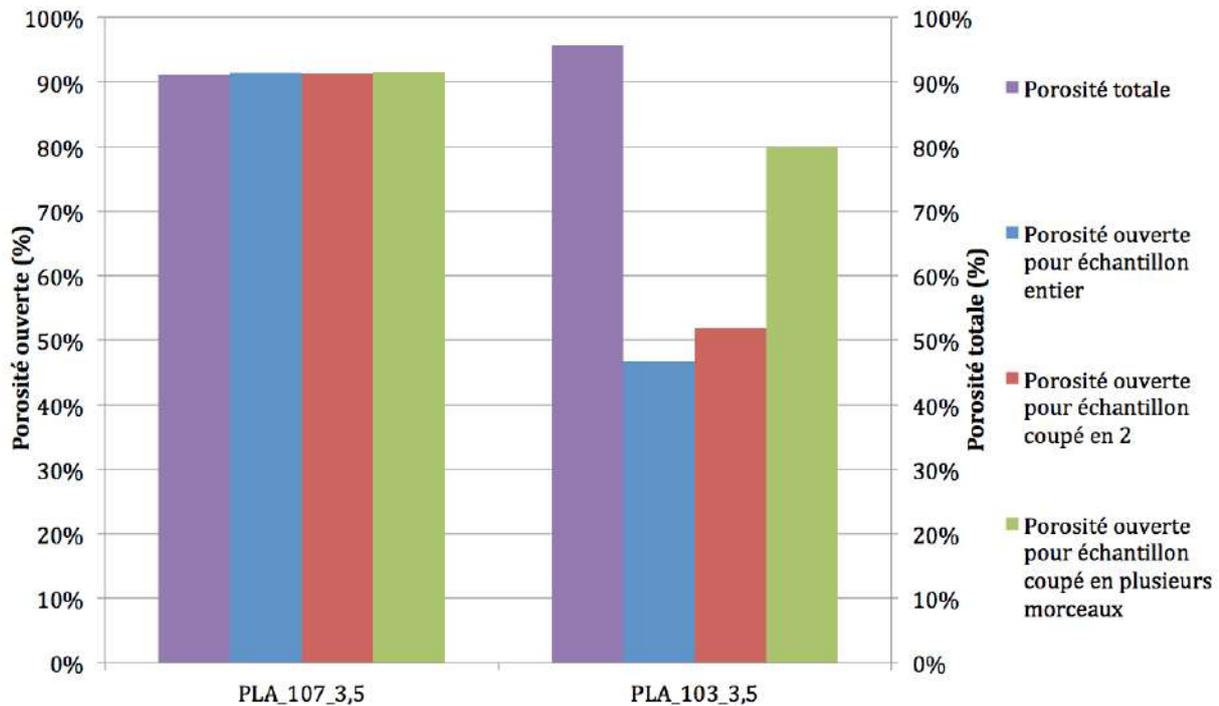


Figure 3.6 – La teneur en porosité ouverte pour deux échantillons de PLA après découpage

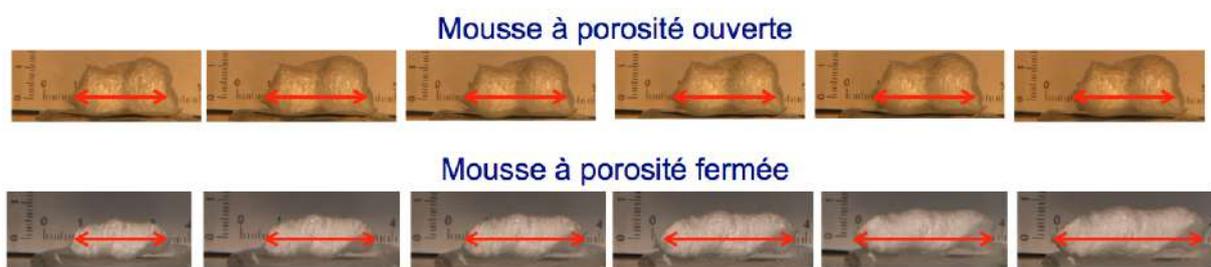


Figure 3.7 – Le gonflement de deux échantillons de PLA placés dans une enceinte sous vide

s’allonge et s’épaissit. Ceci s’explique par le fait que la porosité étant fermée, la pression interne aux pores ne peut s’équilibrer avec la pression extérieure, faisant gonfler l’échantillon.

Le schéma explicatif figure 3.8 montre les différentes étapes. Durant l’étape 1, quand l’échantillon est inséré dans l’enceinte, la force due à la pression qu’exerce l’air contenu dans l’échantillon, est égale à la force due à la pression qu’exerce l’air contenu dans l’enceinte : les deux pressions s’équilibrent. Ceci est vrai en tout point de la paroi de l’échantillon. Lorsque l’air commence à être pompé (cf. étape 2), l’air contenu dans l’échantillon exerce sur la paroi de celui-ci une pression plus grande que celle qui existe dans l’enceinte, le volume de l’échantillon augmente alors pour que les pressions régnant dans la mousse et la cloche s’équilibrent (cf. étape 3). Le volume d’air contenu dans l’échantillon augmente tandis que sa pression diminue de manière à respecter la loi de Mariotte : $PV = \text{constante}$.

Ce type de comportement est à prendre en compte pour les différentes caractérisations. Par exemple, lors des essais MEB, la machine procède à une mise sous vide, il faudra donc veiller à

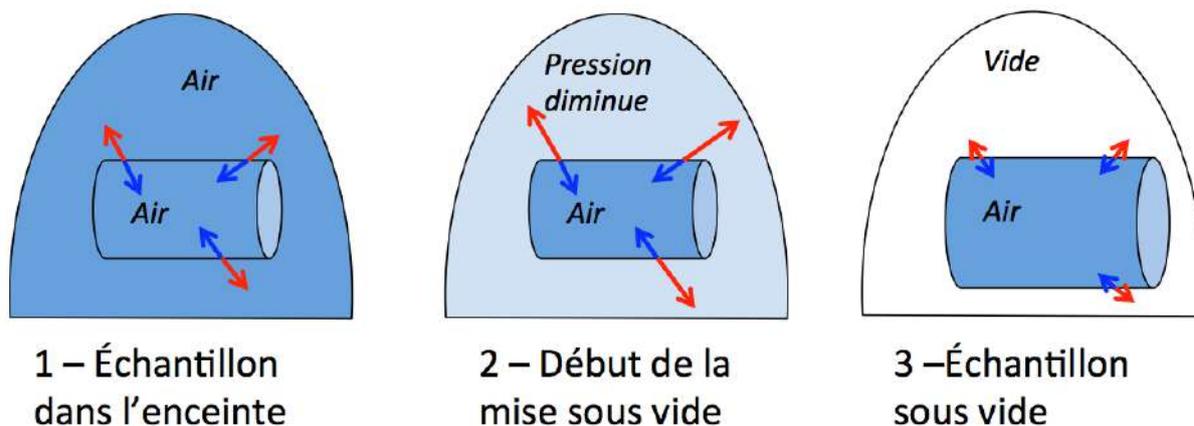


Figure 3.8 – Schéma explicatif du gonflement sous-vide

ce que l'échantillon ne soit pas trop près de l'objectif pour ne pas qu'il y ait de problèmes dus à ce gonflement.

3.1.4 Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA

a. Analyse du cycle en MDSC

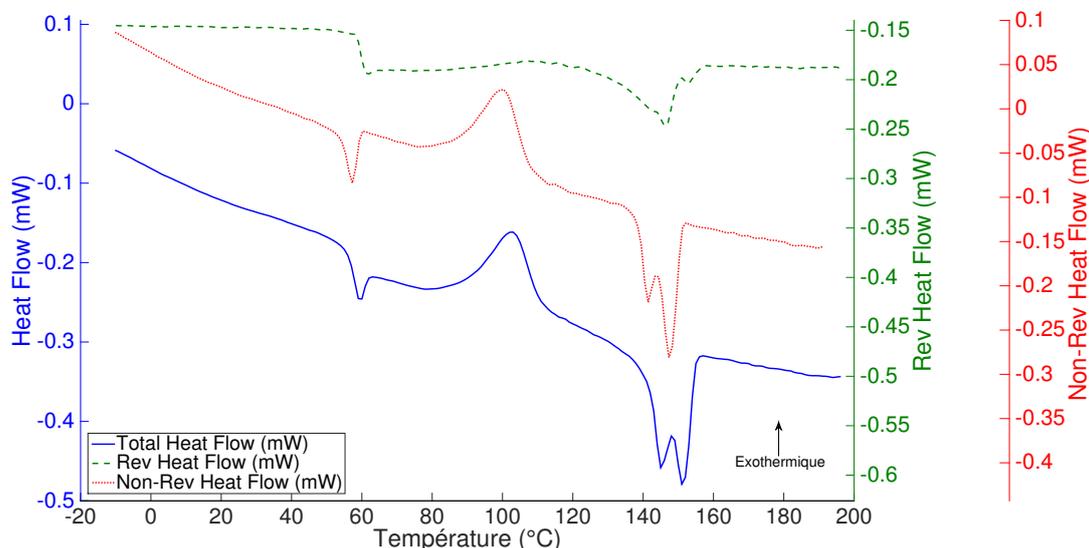


Figure 3.9 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon PLA_111_3

Les mousses ont été analysées par MDSC. Ici, seulement deux courbes types seront présentées (cf. figure 3.9 et figure 3.10) et les valeurs des échantillons analysés se trouvent dans la table 3.3. Pour tous les échantillons analysés, la température de transition vitreuse est de l'ordre de 59 °C n'indiquant aucun effet du moussage avec le CO₂. Cette transition vitreuse est suivie d'un pic endothermique correspondant à une relaxation enthalpique due au vieillissement du polymère [Cai1996 ; Lim2008].

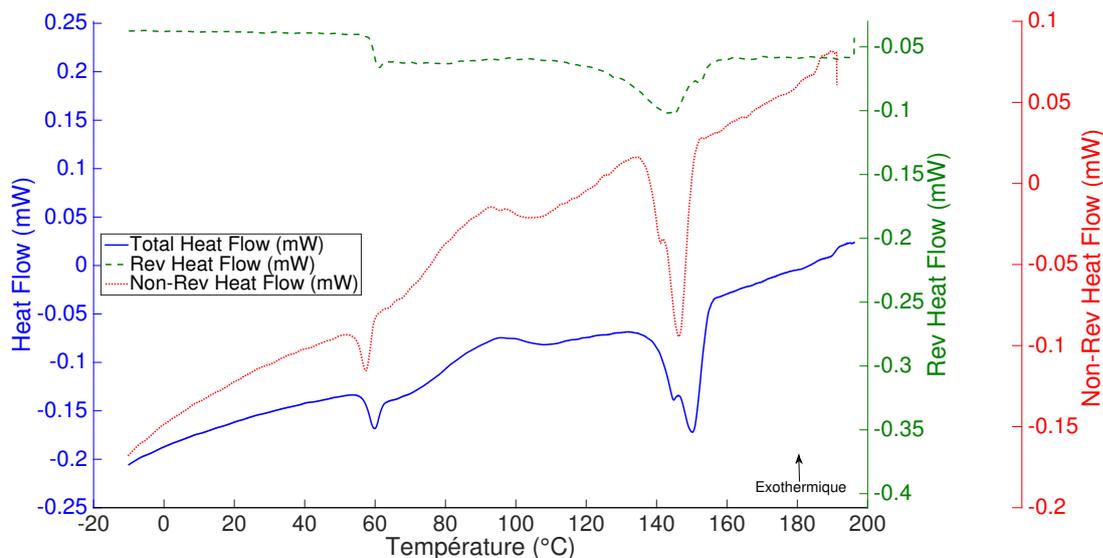


Figure 3.10 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon PLA_102_3,5

Durant l'étape de chauffage, un pic de cristallisation apparaît. Pour les échantillons fabriqués entre 108 et 160 °C, illustré sur la figure 3.9 pour l'échantillon PLA_111_3, le pic de cristallisation froide est resserré avec une enthalpie d'environ 21 J g^{-1} . Par ailleurs, pour les mousses faites entre 102 et 105 °C, le pic de cristallisation apparaît plus large et avec une enthalpie moindre d'environ 13 J g^{-1} (cf. figure 3.10 pour l'échantillon PLA_102_3,5). Il est également remarqué que le pic apparaît à une température plus faible pour ces trois échantillons en comparaison avec les autres échantillons indiquant un changement dans la cinétique de cristallisation.

Une étude faite par JALALI et al. [Jalali2017] a montré l'influence du cisaillement sur la cristallisation. Ils ont notamment observé, qu'avoir appliqué un pré-cisaillement à 10 s^{-1} pendant 10 min sur un échantillon, modifiait la température de cristallisation froide. En effet, la température de cristallisation froide était de 110 °C pour l'échantillon ayant subi le pré-cisaillement, contre 117 °C pour le même matériau n'ayant pas subi de cisaillement. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par le fait qu'appliquer un champ de cisaillement peut augmenter le nombre de nucléi et que, par conséquent, la cristallisation froide est décalée aux faibles températures. Dans l'étude présentée ici, il peut être pensé qu'aux basses températures, le cisaillement est plus important et donc modifie le processus de cristallisation par un phénomène analogue.

La fusion, représentée par un pic endothermique, est également visible. Pour les échantillons fabriqués entre 108 et 160 °C, deux pics de fusion sont observables. Ce phénomène de double pic de fusion du PLA est connu et expliqué dans la littérature par le modèle de recristallisation [Jalali2017; Yasuniwa2004]. En effet, selon ce modèle, le premier pic est attribué à la fusion des cristaux de la phase α tandis que le deuxième est imputé à la fusion des cristaux de la phase α' qui se transforment en cristaux stable (la phase α) à travers le mécanisme de fusion-recristallisation [Jalali2017]. À l'opposé, les échantillons formés entre 102 et 105 °C montrent seulement un pic de fusion avec un épaulement. Tous les échantillons analysés ont une enthalpie de fusion de l'ordre de 25 J g^{-1} .

JALALI et al. [Jalali2017] ont également montré qu'avec l'augmentation du pré-cisaillement avant DSC, le rapport entre les deux pics de fusion diminuait (présence d'un épaulement à la place de deux pics distincts). Ils ont émis l'hypothèse qu'avec une plus forte vitesse de

cisaillement, les cristaux α' formés seraient plus imparfaits. Et donc, en appliquant le mécanisme de fusion-recristallisation, les cristaux imparfaits se transformeraient en cristaux α stables. Les trois échantillons fabriqués à température basse présentent donc un comportement indiquant la présence d'un cisaillement plus important lors de la mise en œuvre.

Les résultats obtenues par BOCZ et al. [Bocz2016] en DSC sont très similaires à ceux présentés ici. Ils ont observé qu'avec la diminution de la température, la porosité augmente, et sur les signaux DSC, le pic de cristallisation froide s'estompe tandis que les deux pics de fusion sont remplacés par un seul pic avec un épaulement.

Table 3.3 – Les paramètres déterminés par MDSC pour les mousses de PLA

Échantillon	Reversing HF		Non-reversing HF		Total HF		
	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ °C ⁻¹)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	χ (%)
PLA_160_0	59,8	0,4	97,0	30,1	142,9	30,3	0,2
PLA_140_0	60,7	0,5	92,3	22,9	141,2	25,3	2,6
PLA_111_3	59,8	0,6	88,3	19,9	141,2	25,9	6,4
PLA_108_3,5	59,6	0,5	91,5	21,6	140,8	25,9	4,6
PLA_105_3	59,4	0,4	72,7	14,7	140,6	24,6	10,7
PLA_103_3,5	59,6	0,4	76,3	13,1	139,7	27,4	15,3
PLA_102_3,5	59,8	0,4	77,6	12,1	139,5	25,7	14,6

b. Analyse du taux de cristallinité

Les taux de cristallinité des échantillons analysés en MDSC ont été calculés avec l'équation (2.3.9) (page 63). Il est observé dans la table 3.3, pour les échantillons fabriqués à une température supérieure à 108 °C, que la cristallinité reste relativement faible (environ 5 %). Cependant, pour les échantillons fabriqués à une température inférieure à 105 °C, la cristallinité a augmenté (environ 14 %).

Des résultats similaires ont été obtenu par MIHAI et al. [Mihai2007]. Ils ont indiqué que malgré l'utilisation de températures d'extrusion basses, le PLA ne pouvait pas cristalliser significativement pendant le processus d'extrusion, car cela augmenterait rapidement la viscosité du matériau. Cependant, grâce à la plastification du PLA avec le CO₂, la cristallinité en sortie de filière est développée pendant la croissance cellulaire avec l'étirement des parois cellulaires.

Dans leur étude sur le cisaillement, JALALI et al. [Jalali2017] ont montré qu'après avoir appliqué du pré-cisaillement sur un échantillon, celui-ci avait un plus fort taux de cristallinité, ce qui indiquerait qu'une quantité significative de nucléis induits par cisaillement a été formée. De plus, la littérature a également montré que la cristallisation peut avoir lieu dans la filière et que la cinétique de cristallisation est principalement fonction de la température, du temps de mise en œuvre, de la concentration en CO₂, du cisaillement dans la filière ainsi qu'à l'extension associée à la croissance des bulles en sortie de filière [Gupta2007 ; Schultz2001 ; Wang2012]. NOFAR et al. [Nofar2014a] ont montré que la vitesse de cristallisation du PLA avec une faible teneur en D(-)-acide lactique était augmentée avec l'augmentation du CO₂ dissous. Ils ont également observé que la cristallinité était affectée par la densité des nucléis sur la mobilité moléculaire du PLA et par l'effet de plastification résultant du CO₂ à différentes pressions de CO₂. Pour TSUTSUMI et al. [Tsutsumi2016] des analyses DSC ont montré que la cristallinité du PLA changeait en fonction de la température et de la pression durant un traitement au CO₂. Ils en ont conclu que l'inclusion des molécules de CO₂ dans les chaînes de polymères affectait ces dernières et donc la

crystallinité.

En conclusion, le cisaillement et le CO₂ jouent un grand rôle sur la cristallisation. Aux hautes températures de filière, l'effet de cisaillement est moindre sur la cristallinité. À l'opposé, aux basses températures de filière, avec le cisaillement et un temps caractéristique d'agitation thermique plus long, les molécules ont plus de temps pour se ré-organiser et donc la cristallisation est facilitée.

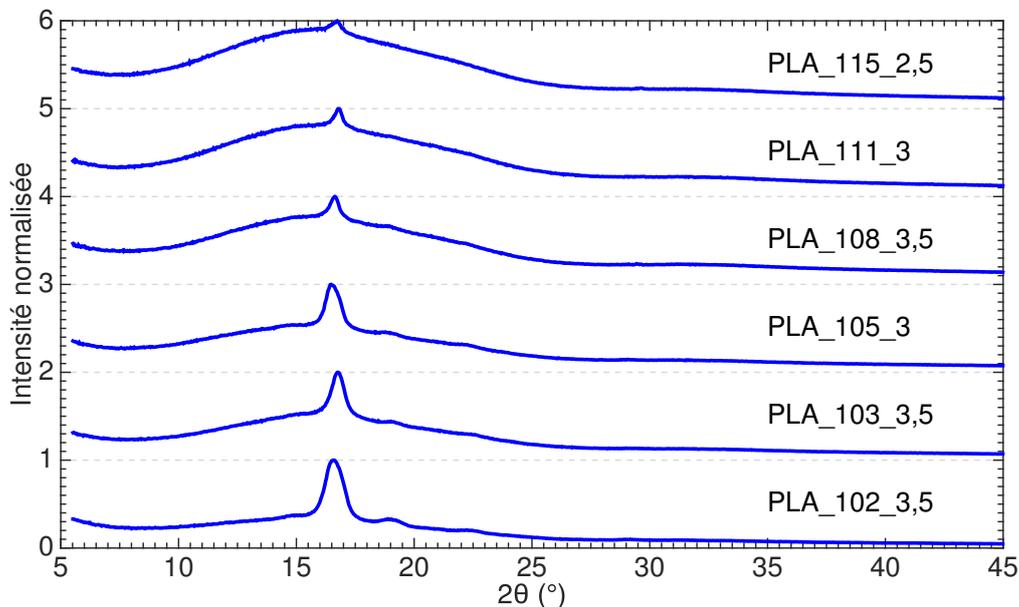


Figure 3.11 – Diffractogrammes aux rayons X pour différentes mousses de PLA

En plus de l'analyse thermique pour déterminer le taux de cristallinité, une analyse diffractométrique aux rayons X (DRX) a également été réalisée pour estimer le taux de cristallinité et est présentée figure 3.11. Tous les échantillons présentent un pic cristallin. Cependant, il est observé qu'avec la diminution de la température, un pic beaucoup plus net se dessine. Ceci est en bon agrément avec les résultats donnés en MDSC listés dans la table 3.3. Qui plus est, le pic est observable à $2\theta = 16,4^\circ$, indiquant la présence de cristaux α [Sawai2002 ; Vleeshouwers1996]. Ceci confirme l'analyse de JALALI et al. [Jalali2017] sur la présence de cristaux α .

c. Relations entre la cristallinité et le moussage du PLA

Le PLA est connu pour avoir une faible résistance à l'état fondu [Lim2008] et cela a un effet sur l'expansion durant le procédé de moussage [Nofar2014b]. Il a été montré dans la littérature que d'améliorer la cinétique de cristallisation du PLA durant le moussage permettrait d'améliorer sa résistance à l'état fondu, en surmontant ses faibles propriétés viscoélastiques et en améliorant ainsi sa moussabilité [Mihai2009 ; Mihai2010 ; Nofar2014b ; Wang2012]. Cette augmentation de la résistance à l'état fondu se fait à travers le réseau de cristaux nucléés et cela permet de minimiser la perte en gaz et la coalescence des cellules [Mihai2009 ; Nofar2014b ; Wang2012]. WANG et al. [Wang2012] ont en effet observé que le module de conservation était doublé pour un PLA avec une cristallinité de 15 %. Ils ont donc suggéré que la cristallinité avait une importance majeure sur la résistance à l'état fondu et qu'elle pouvait être contrôlée durant le procédé de moussage pour diminuer la rupture des parois cellulaires.

De plus, MIHAI et al. [Mihai2010] ont mis en avant la relation entre viscosité et cristallisation. Ils ont observé que la présence de cristallites pouvait augmenter la viscosité du PLA en agissant comme des particules solides dispersées dans l'écoulement de la matrice amorphe.

Dans le cas présenté ici, les échantillons fabriqués à basse température de filière (entre 102 °C et 105 °C) présentent une relative haute cristallinité en comparaison avec les autres échantillons (cf. table 3.3 et figure 3.11). Il est donc assumé qu'au vu de cette augmentation de cristallinité, il y a eu une augmentation de la résistance à l'état fondu durant le procédé d'extrusion. Ceci est en bonne corrélation avec la diminution de porosité en dessous de 109 °C montrée sur la figure 3.2, quand la résistance à l'état fondu devient trop importante et limite l'expansion. De plus, cette augmentation de la cristallinité a un effet majeur sur la porosité ouverte. Les figures 3.4 et 3.5 montrent en effet que la porosité ouverte a diminué pour les trois échantillons montrant une forte cristallinité, indiquant ici qu'il y a une diminution de la rupture des cellules. Ceci rejoint l'analyse de WANG et al. [Wang2012]. En s'attardant sur la figure 3.1, il peut être admis que l'augmentation de la pression dans la filière est donc liée à cette augmentation de la cristallinité et de résistance à l'état fondu, qui joue un rôle sur la viscosité (cf. analyse de MIHAI et al. [Mihai2010]).

3.1.5 Étude du type d'expansion des mousses de PLA

a. Rapport d'expansion

Comme il a été expliqué dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, en connaissant la quantité de CO₂ injectée, l'expansion maximale est calculée (cf. équation (2.3.5), page 62). Sur la figure 3.12 est tracée le ratio d'expansion R_E , le rapport entre l'expansion totale réelle et l'expansion maximale pouvant être obtenue, en fonction de la température.

Ce graphique montre que pour les faibles concentrations en CO₂ (à 1,5 et 2 ml min⁻¹, c.-à-d. une teneur de 3,4 et 4,7 % de CO₂), la différence entre l'expansion totale réelle (E_T) et l'expansion maximale (E_T^M) est importante, ce qui entraîne un petit R_E d'environ 10 %. Pour ces échantillons, ceci indique qu'il y a une forte perte en CO₂. Avec la diminution en température, la différence entre E_T et E_T^M diminue, ce qui entraîne un plus fort R_E . Le plus fort R_E obtenue est de 73 % à 112 °C, indiquant que le potentiel moussant total du CO₂ a presque été atteint. Avec une plus forte diminution en température, le ratio d'expansion diminue à une hauteur de 30 %. Cette diminution est due à l'augmentation de la résistance à l'état fondu, empêchant le CO₂ de produire son effet moussant maximal.

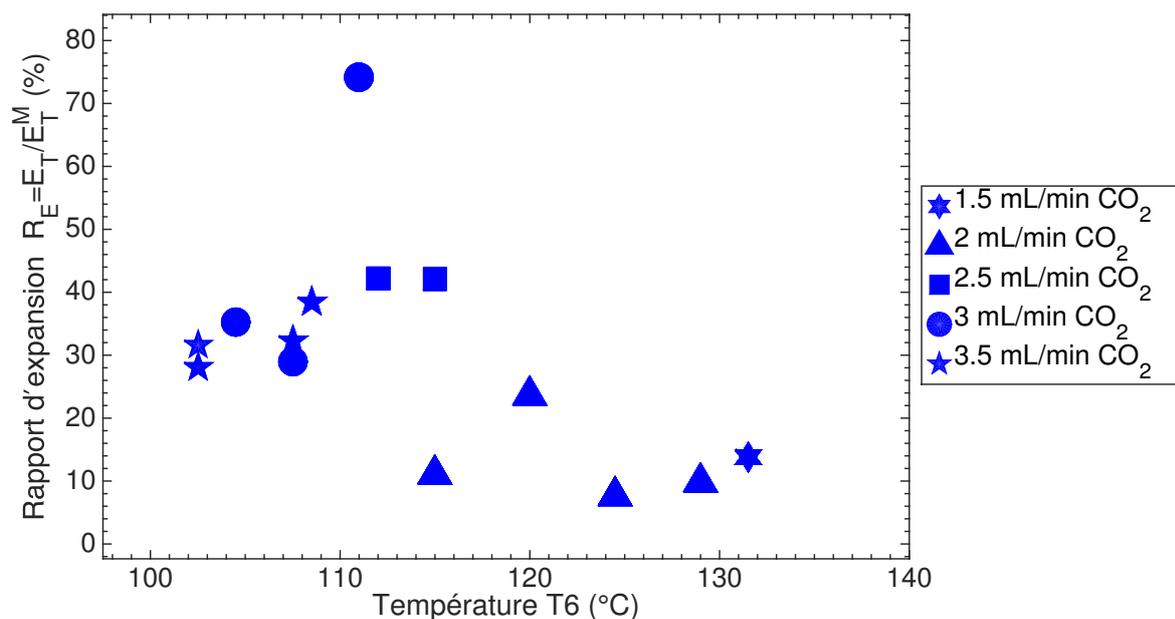


Figure 3.12 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Expansion en sortie de filière

Les figures 3.13 et 3.14 montrent les expansions radiale et longitudinale des mousses en fonction de la température de la filière. Pour l'expansion radiale, il est observé que, comme pour NAGUIB et al. [Naguib2004] avec du polypropylène, avec la diminution de température, une plus haute expansion radiale est atteinte car le gaz pousse les parois de la mousse. À cause de cette augmentation radiale, l'expansion longitudinale diminue légèrement (cf. figure 3.14). L'expansion radiale maximale obtenue est ici de 6, ce qui représente un extrudat de diamètre de 18,5 mm. Avec une plus forte diminution en température, en dessous de la température seuil de 110 °C, l'expansion radiale diminue, au profit de l'expansion longitudinale, qui, elle, augmente. Une valeur de 2,4 a été atteinte à 102 °C (représentant une vitesse de sortie de 7 m min⁻¹). Ce changement de phénoménologie est expliqué par l'augmentation de la rigidité du polymère à basse température. En effet, dans la gamme des basses températures, une peau "froide" se crée à la surface de l'extrudat, le gaz ne peut donc plus pousser les parois de l'extrudat. En conséquence, le gaz va pousser l'échantillon axialement en sortie de filière, augmentant ainsi l'expansion longitudinale.

Le débit massique est calculé $\dot{m}_{\text{polymère}}^c$ à l'aide de l'équation (2.3.7) (page 62) en utilisant le diamètre, la longueur et la porosité de l'échantillon. En calculant le pourcentage d'erreur entre ce débit massique calculé et le débit massique mesuré ($\dot{m}_{\text{polymère}}^m$), il est trouvé que les valeurs varient entre 0,8 % et 30 %. Ce résultat confirme que les valeurs trouvées pour le diamètre, la longueur et la porosité sont dans le bon ordre de grandeur.

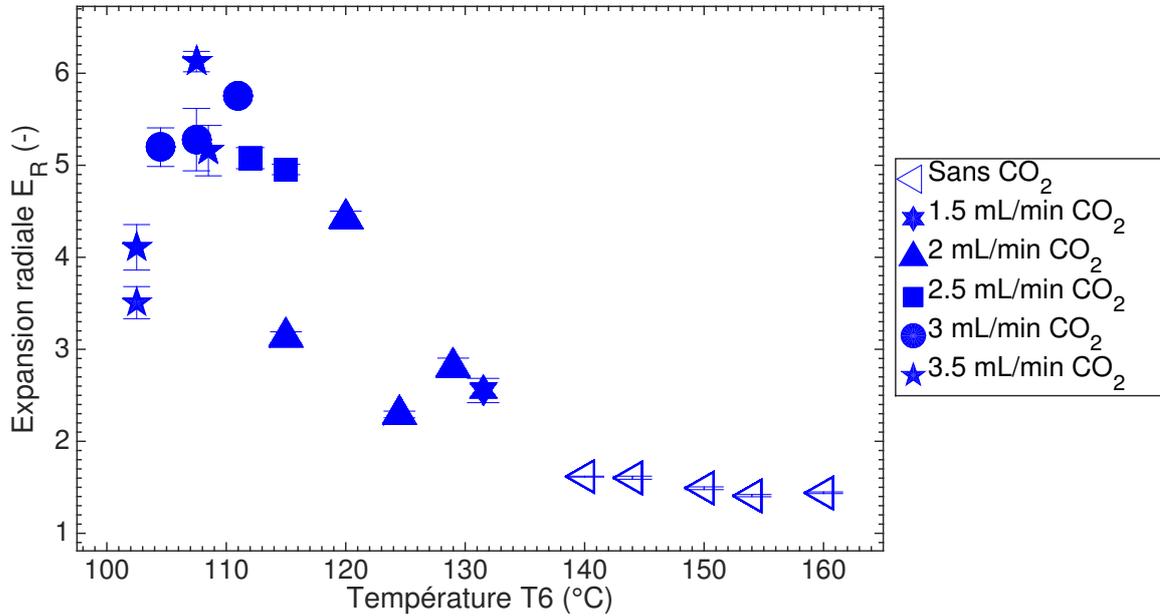


Figure 3.13 – L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

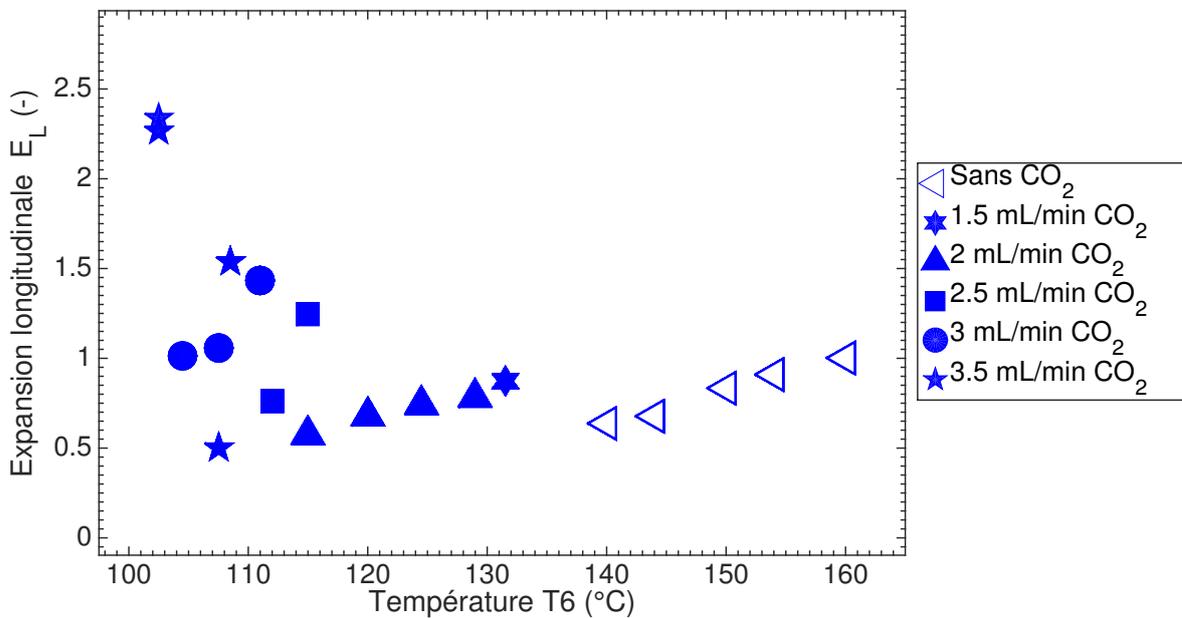


Figure 3.14 – L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

3.1.6 Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA

a. Morphologie des mousses

Les microphotographies MEB des différentes mousses sont présentées sur la figure 3.15. Ces images témoignent de l'influence de la température sur la taille et le nombre de cellules. Les deux premières images montrent qu'à haute température de filière, peu de pores sont présents, ils sont très gros et la structure est très grossière. Les photographies à 111 et 115 °C montrent que les pores sont plus petits qu'à plus haute température. De plus, les parois des pores sont très déchirées, confirmant que la porosité est ouverte (cf. figure 3.4). Les microphotographies suivantes présentent des porosités plutôt fermées (pour l'échantillon PLA_109_3,5 la teneur en cellules ouvertes est de 96 %). Ces images montrent que les pores sont bien formés. Les pores présentés ici sont plus petits que les pores précédents.

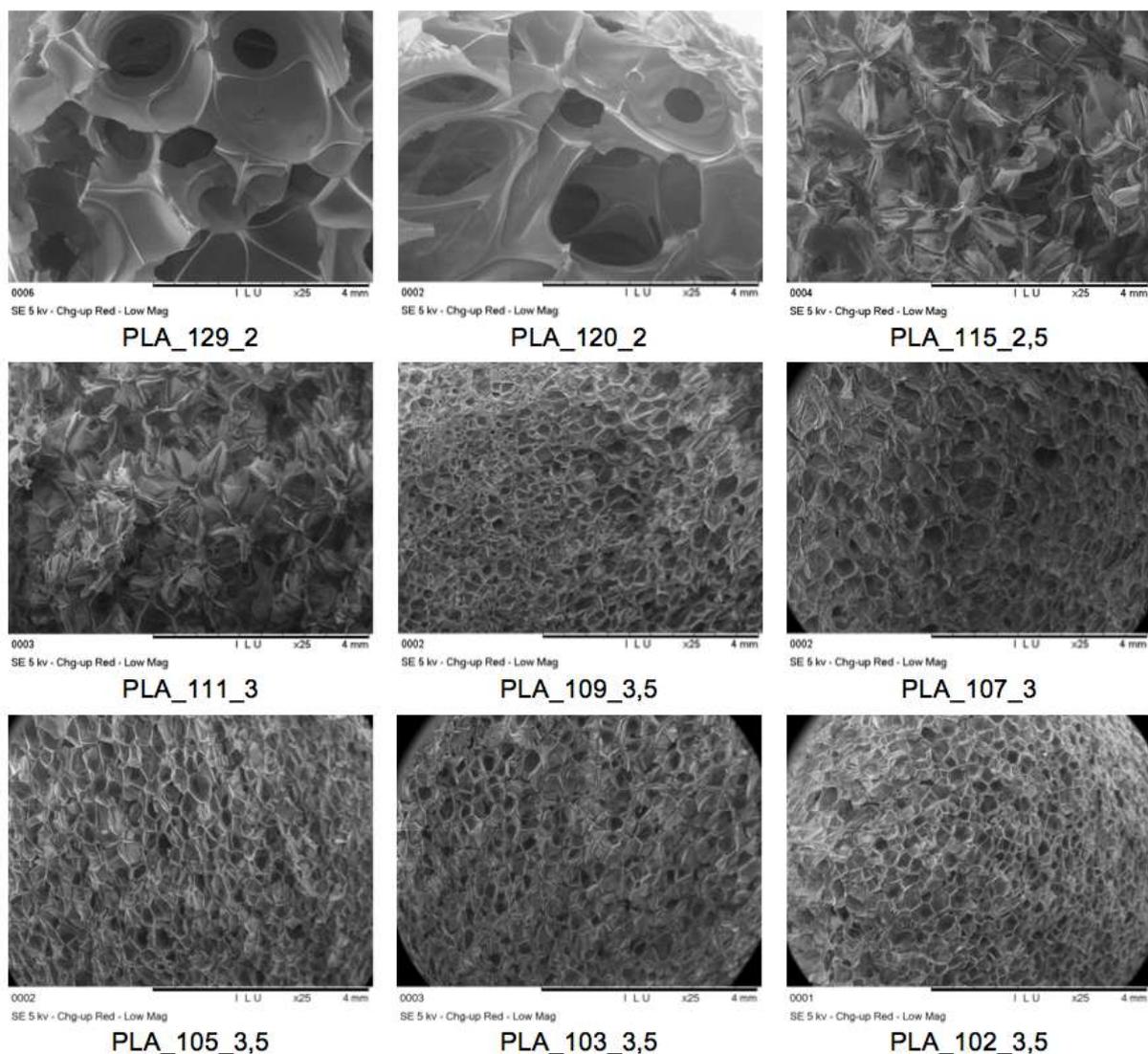


Figure 3.15 – Microphotographies des mousses de PLA en fonction de la température finale

Les images montrent bien ici la compétition entre la croissance et la nucléation. En effet, il apparaît sur les premières images que seules quelques cellules sont visibles, mais que la croissance

a été importante. Dans ce cas des hautes températures, la croissance s'est faite au détriment de la nucléation. À l'inverse, aux basses températures, la nucléation a pris le dessus sur la croissance.

MIHAI et al. [Mihai2010] ont calculé, sur des microphotographies MEB, la densité cellulaire de nucléation. Ils ont observé que pour un PLA semi-cristallin, la densité cellulaire de nucléation était élevée, et que c'était un signe indirect de la formation de noyaux cristallins avant la sortie de la filière. Cette hypothèse rejoint le travail exposé ici, il peut être pensé que les cristaux nés dans la filière ont donc induit de la nucléation de pores.

b. Etude de la dépressurisation le long de la filière

ZHANG et al. [Zhang2011] ont étudié l'influence de la diminution de la température sur la nucléation des bulles par l'intermédiaire de la pression. Ils ont observé qu'avec la diminution de la température, le point de départ de la sursaturation se rapprochait de la sortie de la filière, et que donc, le temps restant pour la croissance des cellules était plus court, ce qui mène à des petites cellules et une structure régulière. Ils en ont déduit que la diminution de la température de la filière est avantageuse pour la nucléation cellulaire, car elle augmente la pression de la matrice et déplace le point de sursaturation au plus proche de la sortie de filière. De plus, par simulation, ils ont effectivement trouvé que la vitesse de dépressurisation augmentait avec la diminution de la température pour un même temps de séjour.

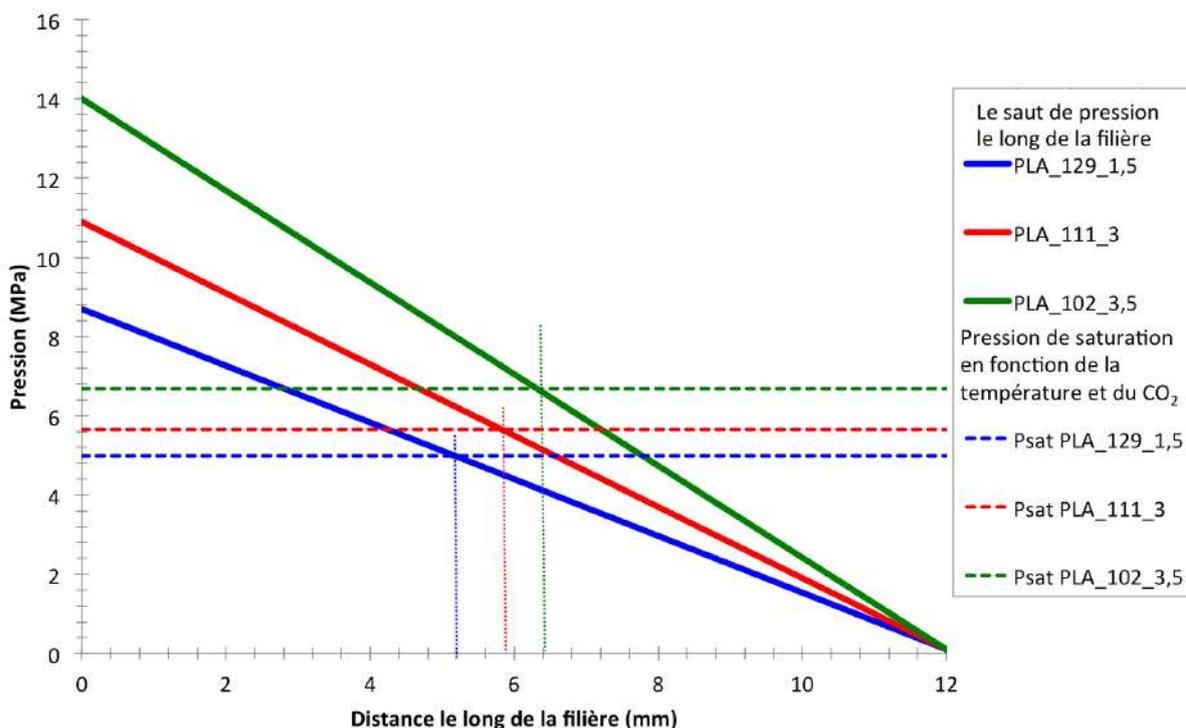


Figure 3.16 – La dépressurisation dans la filière et la pression de saturation en fonction de la distance dans la filière pour différentes mousses de PLA

Dans la présente étude, il a été montré qu'avec la diminution de la température, la pression augmentait dans la filière (cf. figure 3.1) en raison d'une augmentation de la viscosité du polymère. Sur la figure 3.16 est représentée la dépressurisation le long du capillaire de la filière. Il a été choisi ici de représenter cette décroissance de pression de façon linéaire entre la pression P_4 et la pression atmosphérique. La pression de saturation est également tracée. Elle a été calculée grâce à l'équation (2.4.4) (page 71) en fonction de la concentration en CO_2 déterminée avec

l'équation (2.2.5) (page 61) et de la température de la filière. Les trois courbes correspondent à trois températures de filière différentes et donc à des pressions différentes (plus la pression est élevée, plus la température est basse et donc plus il y a de CO_2). Cette figure est en bonne corrélation avec l'analyse de ZHANG et al. [Zhang2011]. En effet pour la courbe verte (plus haute pression), la pression dans la filière croise la pression de saturation à une distance plus importante que pour les deux autres courbes et la nucléation a été plus importante pour cet échantillon, comme observé sur les images MEB, figure 3.15. De plus, la structure est régulière avec de petits pores.

3.1.7 Propriétés mécaniques des mousses de PLA

Le module spécifique d'élasticité est tracé en fonction de la température sur la figure 3.17. Il est observé que le module diminue avec la température. Ceci est largement relié à la température et donc à la porosité. Pour les mousses fabriquées à hautes températures, la porosité est de l'ordre de 70 %, le polymère reste rigide. À partir de 110 °C, le module d'élasticité spécifique reste relativement constant à environ 0,05 MPa. Une comparaison avec des mousses industrielles sera faite dans le chapitre suivant.

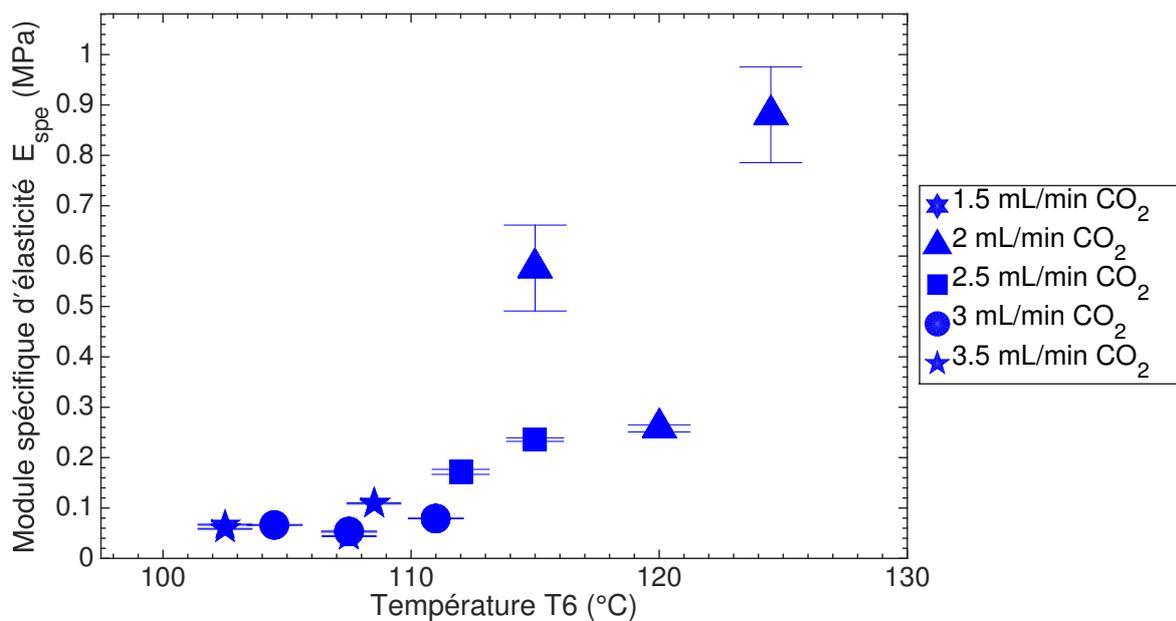


Figure 3.17 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA

3.1.8 Le changement de phénoménologie est-il reproductible ?

La figure 3.18 représente la pression P_4 , la porosité totale et l'expansion totale, radiale et longitudinale en fonction de la température pour un autre essai d'extrusion-moussage du PLA. Dans cet essai, le CO_2 a été injecté à température plus haute en comparaison avec l'essai précédent.

Il est remarqué, que, comme pour le premier essai, la pression reste pratiquement constante pour une température de filière entre 110 et 150 °C, puis la pression augmente à cause de l'augmentation de la viscosité.

Pour la porosité, il est observé que les valeurs à hautes températures sont plus faibles. Comme le polymère était encore trop chaud, le CO₂ s'est échappé de la mousse et a conduit à une faible porosité. Il faut attendre 130 °C pour obtenir des valeurs comparables à l'essai précédent. Après 130 °C, la porosité augmente jusqu'à des valeurs de 96 %. À partir de la température seuil de 110 °C, la porosité diminue légèrement, ce qui est dû à l'augmentation de la résistance à l'état fondu du polymère. La même conclusion est applicable à l'expansion totale.

En terme du type d'expansion en sortie de filière, pour cet essai d'extrusion aussi, au dessus de la température seuil de 110 °C, l'expansion est de type radiale avec un extrudat de mousse avec un gros diamètre et une faible longueur. Tandis qu'en dessous de la température seuil, une expansion longitudinale remplace l'expansion radiale.

Cet ensemble de figures montre le même changement de phénoménologie que pour l'essai d'extrusion précédent. Il peut être aisément supposé que les échantillons obtenus à plus basses températures, présentent une augmentation de la cristallinité et des pores plus petits.

3.1.9 Conclusion partielle : le moussage du PLA est très dépendant de la température

Cette partie sur le moussage du poly(acide lactique) a montré l'importance des conditions opératoires. En effet, selon la température du mélangeur statique et de la filière, deux types de mousses ont été obtenus :

- Au dessus de la température seuil, en sortie de filière, les mousses ont un fort diamètre et présentent seulement de la porosité ouverte. Le taux de cristallinité est faible.
- En dessous de la température seuil, les mousses sont très longues en sortie de filière et présentent les deux types de porosités. Le taux de cristallinité est assez élevé.

Pour ces deux types de mousses des porosités élevées peuvent être obtenues (> 93 %).

La température seuil est de l'ordre de 107 °C. La température de cristallisation froide du PLA utilisé est de l'ordre de 104 °C (cf. figure 2.5, page 65). Il est donc pensé que cette température seuil est liée à la température de cristallisation. En effet, comme l'on expliqué NAGUIB et al. [Naguib2004], le polymère se rigidifie au moment de la cristallisation et cela va limiter l'expansion.

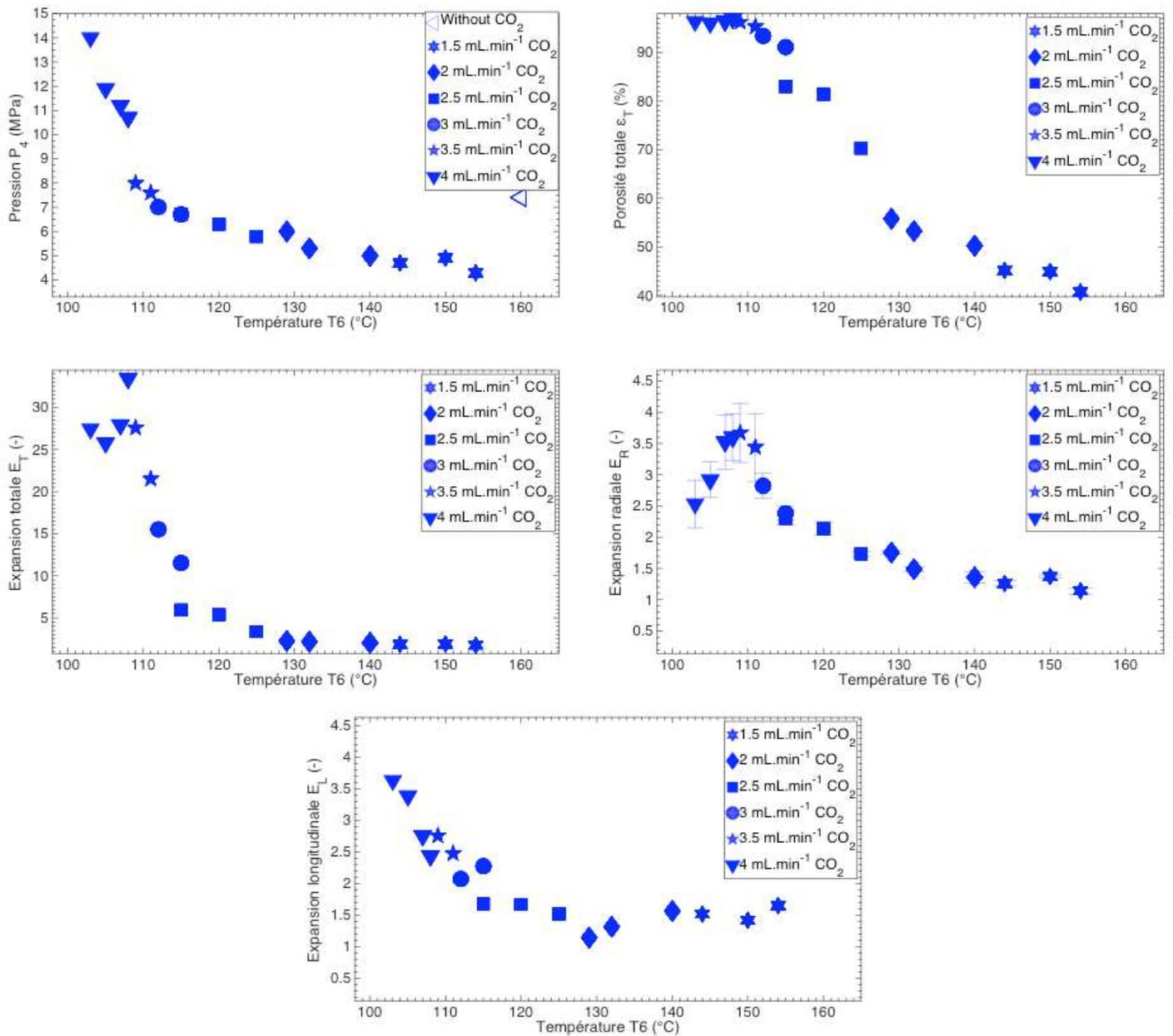


Figure 3.18 – Un essai de reproductibilité d'extrusion moussage avec le PLA

3.2 Influence des paramètres opératoires avec le TPS amorphe

3.2.1 Conditions d'extrusion lors du moussage du TPS

Quelques changements opératoires ont été nécessaires pour l'extrusion du TPS par rapport aux conditions standards décrites dans *Matériels et Méthodes*. Les analyses DSC et MDSC montrent une transition vitreuse peu marquée à -45 °C . Les recommandations du fournisseur sont de chauffer à une température approchant les 150 °C pour transformer le polymère. Pour la zone d'alimentation, il faut réguler la température sous la trémie le plus bas possible pour éviter la formation de bouchon. Ce polymère est sensible à la durée d'exposition, il peut se dégrader thermiquement. Il faut donc faire attention à ne pas avoir un temps de séjour trop important.

Les essais préliminaires avec la filière de 3 mm de diamètre ont permis de déterminer un profil de température satisfaisant avec le polymère non dégradé en sortie et dans un aspect bien fondu. Cependant, cette filière ne convenait pas, car il n'y avait pas assez de pression dans l'extrudeuse, notamment en P_1 , là où le CO_2 est injecté. La filière a donc été remplacée par une filière de 2 mm. Avec le changement de géométrie, le débit de matière en sortie d'extrudeuse était trop faible, il était donc compliqué d'injecter le CO_2 à ce faible débit de matière, car la teneur aurait été trop importante. En outre, la partie *État de l'art* a montré que la solubilité du CO_2 dans le TPS était moins élevée que dans le PLA. La rotation de la vis a donc été fixée à 40 rpm.

Comme il a été expliqué dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, la pression dans la pompe est maintenue à une pression supérieure à celle relevée en P_1 , puis les vannes sont ouvertes avec la pompe fonctionnant en débit volumique constant. Lors des essais d'extrusion sans CO_2 , la pression en P_1 était faible et proche de la pression atmosphérique (0,1 MPa). Il a été choisi d'injecter le CO_2 malgré cette faible pression en P_1 . Étonnamment, lors de l'ouverture des vannes pour l'injection du CO_2 , la pression P_1 qui était très faible augmentait brutalement jusqu'à dépasser de 2 MPa la pression dans la pompe. Les essais ont été réalisés plusieurs fois, et le problème est apparu à chaque fois. Il est probable que ce soit dû à la moins bonne solubilité du CO_2 dans le TPS.

Malgré les problèmes rencontrés, il a été choisi de présenter dans cette thèse les résultats d'un essai de moussage de TPS, même si les résultats ne sont exploitables que d'un point de vue qualitatif (notamment sur la quantité de CO_2 injectée) pour observer l'influence du procédé sur ce matériau.

Les conditions d'extrusion sont recensées dans la table 3.4. Contrairement aux essais avec le PLA, la pression avant la filière a été très peu modifiée durant les essais (pression entre 8,2 et 9,6 MPa), il a donc été choisi de ne pas la représenter graphiquement. Le débit minimum choisi sur la pompe était de 1 ml min^{-1} . Il aurait été intéressant de travailler à débit plus faible, mais nous étions dans la limite basse de la pompe.

Table 3.4 – Les conditions d’extrusion lors du moussage du TPS

Conditions d’extrusion	
T_1	50 °C
T_2	150 °C
T_3	150 °C
T_4	130 °C
T_5	86 - 105 °C
T_6	= T_5
\dot{V}_{CO_2}	1 - 2 ml min ⁻¹
N	40 rpm

3.2.2 Réalisation des échantillons de TPS par extrusion-moussage

Les échantillons prélevés sont recensés dans la table 3.5. Comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, la quantité de CO₂ est indiquée dans la table, mais cette valeur n’est qu’une valeur approximative. La teneur en CO₂ est donc également à prendre à titre d’indication. Il aurait été possible de diminuer encore plus la température de filière, mais en raison des instabilités les essais ont été arrêtés à 86 °C. Contrairement au PLA, le débit massique de TPS en sortie a été fortement affecté par l’ajout de CO₂.

La dernière colonne donnant la pression de saturation en fonction de la température et de la quantité de CO₂ injectée permet de comprendre pourquoi l’extrusion-moussage du TPS est un vrai défi. En effet, il est remarqué que la pression P_1 est inférieure à la pression de saturation, cela signifie donc que le CO₂ était en excès dans l’extrudeuse, ce qui a joué un rôle sur l’écoulement.

Pour les calculs de porosité et d’expansion, la masse volumique du polymère a été prise égale à $\rho_{TPS}^{H_2O} = 1,7037 \text{ g cm}^{-3}$ et la longueur de référence mesurée en 30 secondes à 105 °C sans CO₂ est égale à 1,69 m.

Table 3.5 – Les échantillons de TPS extrudés

Échantillon	T_6 (°C)	\dot{V}_{CO_2} (ml min ⁻¹)	$\dot{m}_{\text{polymère}}^m$ (g min ⁻¹)	P_1 (MPa)	$\rho_{CO_2}^{\text{pompe}}$ (g ml ⁻¹)	w_{CO_2} (%)	$P_{\text{saturation}}$ (MPa)
TPS_105_0	105	0	36,92	1,0	0,9175	0	0
TPS_105_1	105	1	30,3	10,0	0,9566	3,1	13,7
TPS_101_1	101	1	32,8	10,6	0,9592	2,8	12,4
TPS_96_1	96	1	28,5	11,3	0,9623	3,3	13,9
TPS_91_1,5	91	1,5	32,2	12,7	0,9684	4,3	17,8
TPS_86_2	86	2	25,8	11,4	0,9627	6,9	27,7

3.2.3 Influence de la température sur la porosité des mousses de TPS

a. Porosité et expansion totale

La porosité en fonction de la température de la filière est représentée sur la figure 3.19. Elle montre que pour le TPS aussi, dès l'injection du CO_2 , 70 % de porosité est créée. La différence notable avec le PLA, est qu'ici, avec la diminution de température, la porosité reste relativement constante autour de cette valeur de 70 %. Le graphique représentant le taux d'expansion en fonction de la température (figure 3.20) montre la même tendance, le taux d'expansion restant relativement constant entre 3,5 et 4,5.

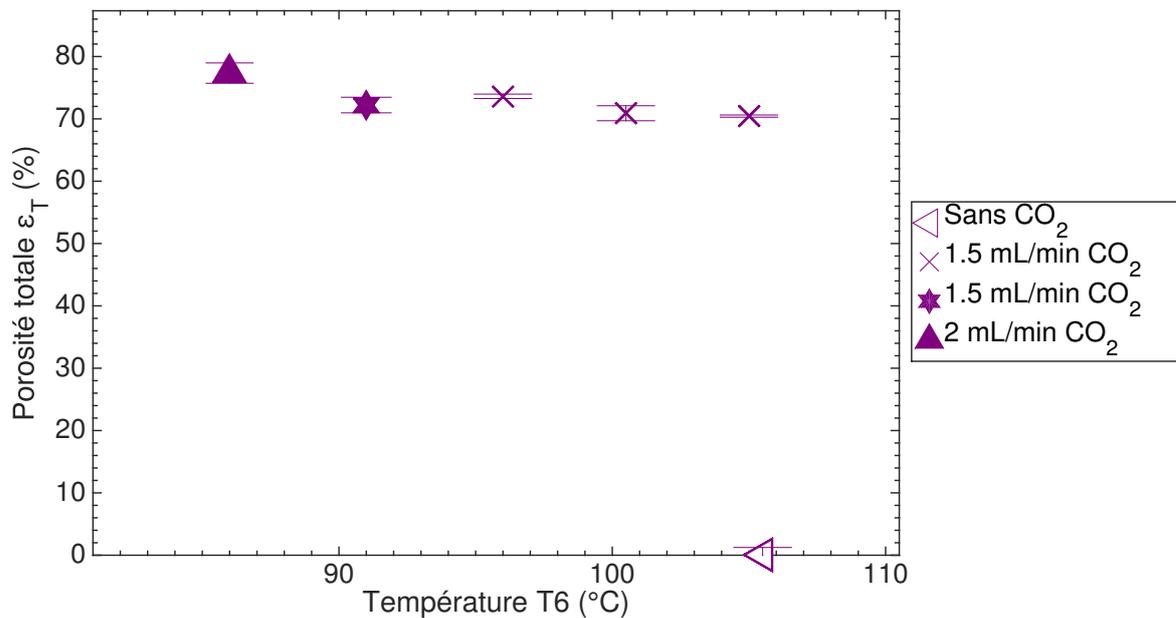


Figure 3.19 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

Pour expliquer ce faible taux d'expansion, une première hypothèse concernant le taux de remplissage de l'extrudeuse peut être émise. Il a été expliqué que les essais d'extrusion-moussage avec le TPS étaient très instables en raison d'une inversion de pression entre P_1 dans l'extrudeuse et la pression dans la pompe. Ceci a été attribué à la faible solubilité du CO_2 dans l'amidon. Il a été supposé que l'extrudeuse n'était pas bien remplie en polymère, et lors de l'injection du CO_2 celui-ci était donc en excès. RIZVI et al. [Rizvi1992] ont en effet expliqué dans leur brevet qu'un remplissage total de l'extrudeuse était nécessaire pour éviter la formation de deux phases distinctes. Dans cette étude, comme le CO_2 est en excès, il y a présence de deux phases distinctes et cela explique donc le faible taux d'expansion.

De plus, LEE et al. [Lee1999] ont étudié l'influence de différents paramètres (température, vitesse de vis et quantité d'eau injectée) sur le moussage d'amidon de maïs avec du CO_2 supercritique en travaillant à des températures similaires à celles de cette étude (entre 80 et 100 °C). Ils ont obtenu des valeurs d'expansion comprises entre 1 et 8,6. Contrairement aux autres polymères, ils ont observé que le taux d'expansion augmentait avec la température du fourreau et que ceci était sûrement dû à la gélatinisation de l'amidon. En effet, l'amidon gélatinisé forme une matrice viscoélastique dans le fourreau et a donc la capacité de retenir le gaz pour former les cellules. Des

résultats similaires ont été obtenus par ALAVI et al. [Alavi1999]. Il aurait fallu étudier d'autres températures et teneurs en CO_2 pour pouvoir observer des résultats similaires.

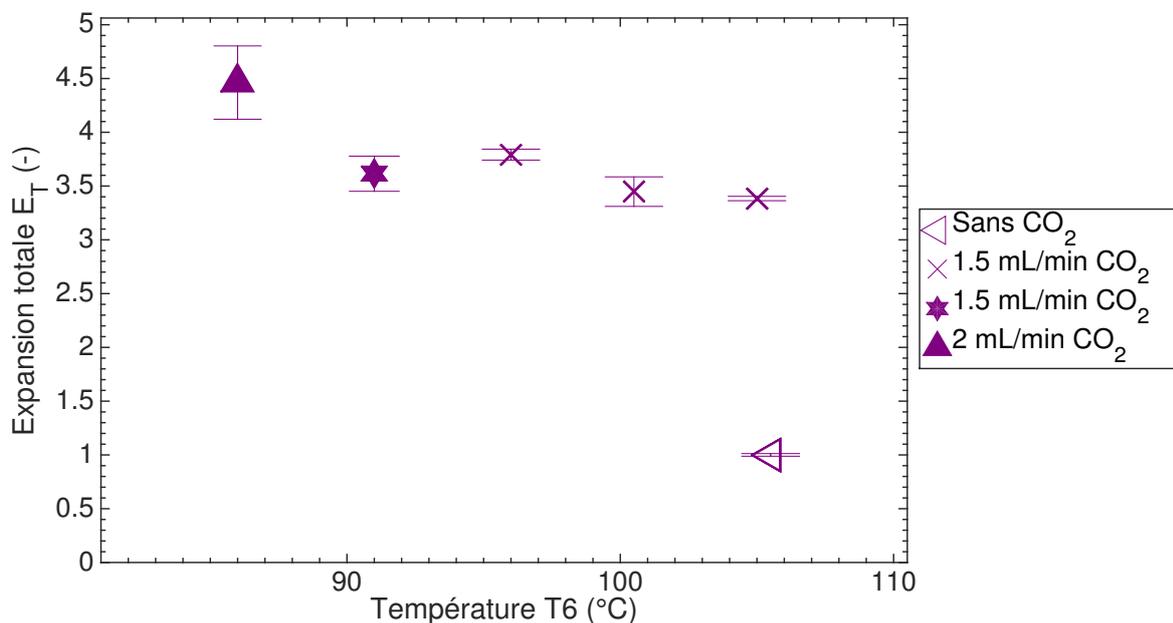


Figure 3.20 – L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

Les figures 3.21 et 3.22 représentent le taux de porosité ouverte et la teneur en cellules ouvertes respectivement. La première montre qu'avec la diminution de la température, le taux de porosité ouverte reste relativement constant vers 67 %.

La deuxième montre que le taux de cellules ouvertes est compris entre 91 et 97 %, indiquant que quelques cellules fermées sont présentes.

Puisque le TPS a une température de transition vitreuse basse, il est dans un état vitreux à température ambiante. Il n'a pas pu retenir le CO_2 et celui-ci a donc pu casser les parois cellulaires ce qui donne lieu à une forte teneur en porosité ouverte.

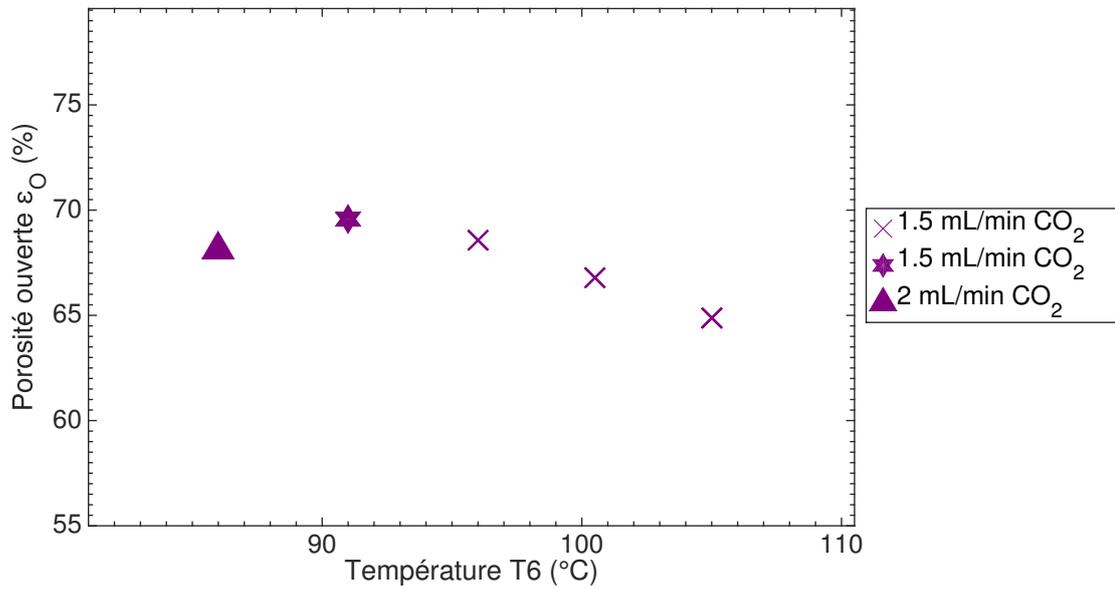


Figure 3.21 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

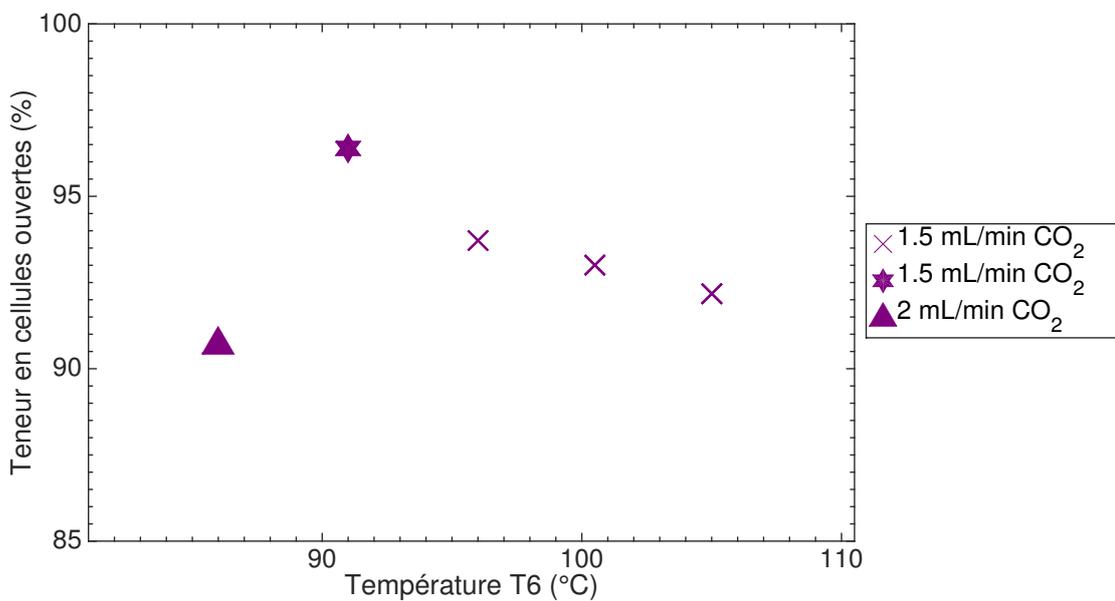


Figure 3.22 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

3.2.4 Analyse thermique des mousses en TPS

La figure 3.23 montre le premier cycle de chauffe pour une mousse de TPS. Les autres courbes ne sont pas visibles ici mais présentent le même comportement. Contrairement à ce qu'il a été observé dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, le saut de C_p n'est plus visible sur la mousse post-extrusion sur le signal *Reversing Heat Flow*. Un large endotherme est visible de 0 à 120 °C et correspond probablement à des transitions de l'amidon. Entre 50 et 90 °C, le pic endothermique pourrait correspondre à la fusion des cristallites d'amylopectine [Forssell1997 ; Fredriksson1998]. Vers -20 °C, un endotherme est présent sur le *Total Heat Flow* et le *Non Reversing Heat Flow*. Cet évènement est réversible car il est retrouvé sur le deuxième cycle de chauffe. Cette transition est probablement liée à la présence de plastifiant dans le TPS.

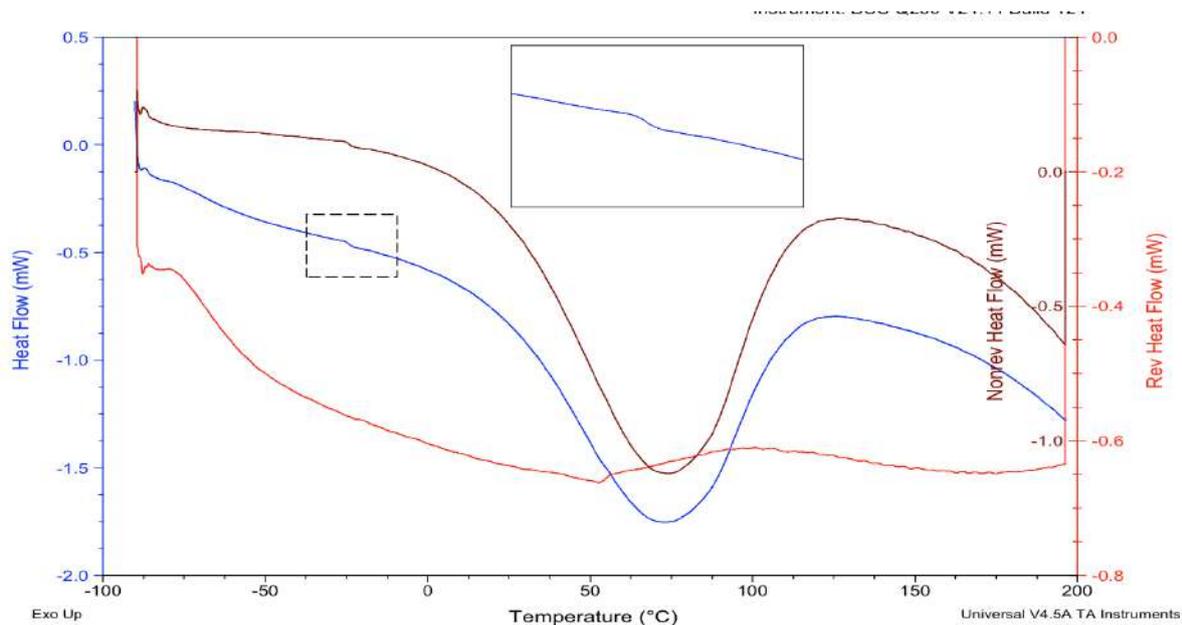


Figure 3.23 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon TPS_105_1

3.2.5 Étude du type d'expansion des mousses de TPS

a. Rapport d'expansion

Le rapport entre le taux d'expansion réel et le taux d'expansion maximal est tracé en fonction de la température sur la figure 3.24. Le rapport varie entre 6 et 13 %, et diminue avec la température. La table 3.5 a montré que pour le point TPS_86_2 la teneur en CO₂ supercritique est supposée égale à 6,9 %, mais la figure 3.19 a montré que la porosité n'avait pas changé par rapport aux autres échantillons. Ceci explique donc pourquoi le rapport d'expansion est très faible pour ce point là : comme il y avait plus de CO₂, la porosité aurait dû être plus importante.

Cette étude confirme que le moussage du TPS est très dépendant des propriétés intrinsèques du matériau.

b. Expansion en sortie de filière

La figure 3.25 représente l'expansion radiale en fonction de la température. Avec l'injection de CO₂, il y a une légère augmentation de l'expansion radiale (du diamètre de l'extrudat) en comparant à l'échantillon obtenu sans CO₂. Cette figure montre, par contre, qu'il n'y a pas de changement notable avec la diminution de la température. Le polymère est très mou en sortie de

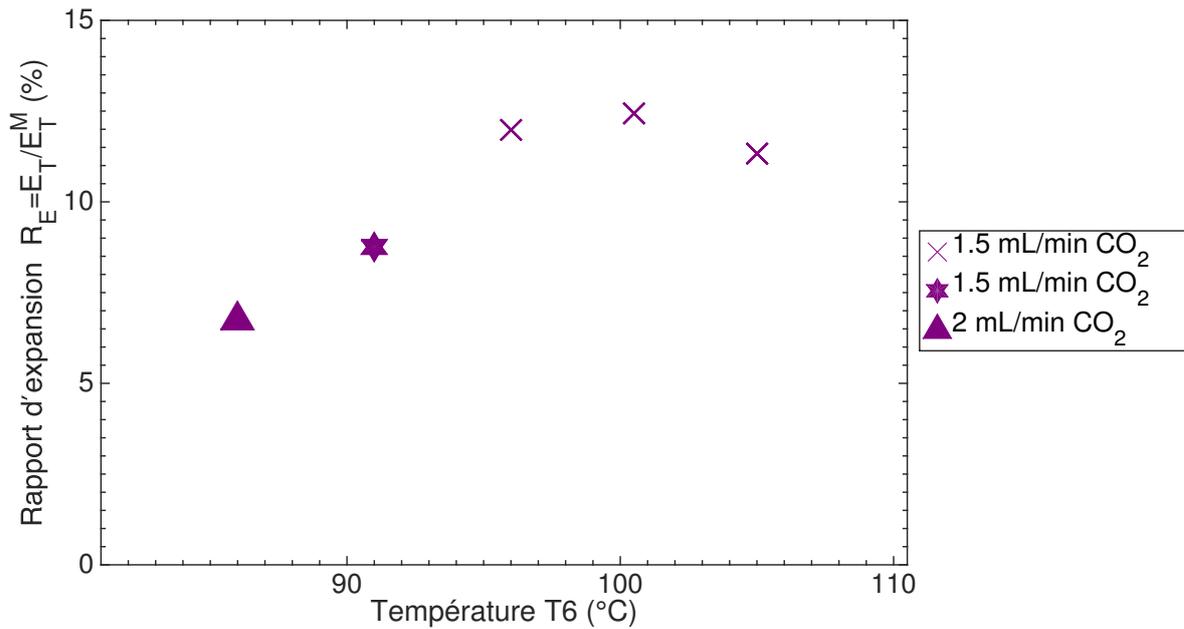


Figure 3.24 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

filrière et donc la structure n'est pas stabilisée, la mousse se rétracte et ne retient pas le CO₂. Ceci est très différent des essais de moussage menés avec le PLA, pour lesquels apparaissait la présence d'une peau solide qui permettait de stabiliser la structure.

L'expansion longitudinale représentée sur la figure 3.26 montre que la vitesse en sortie d'extrudeuse augmente très légèrement avec la diminution de la température. La différence de vitesse entre l'échantillon à 105 °C sans CO₂ et avec 1 ml min⁻¹ de CO₂ est, elle, plus importante.

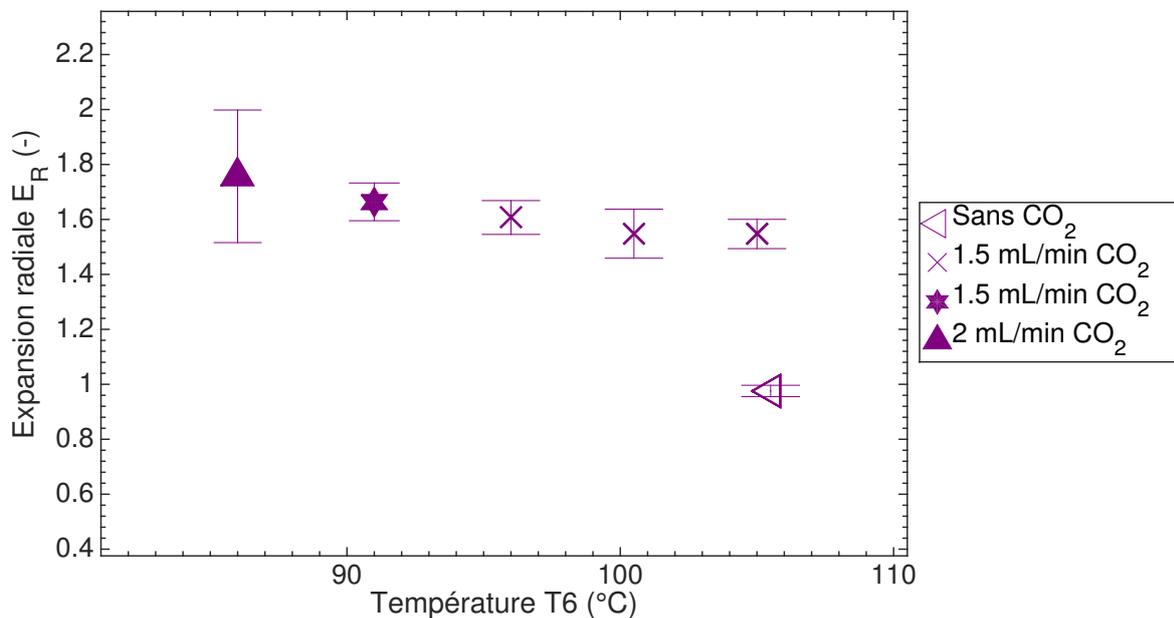


Figure 3.25 – L’expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

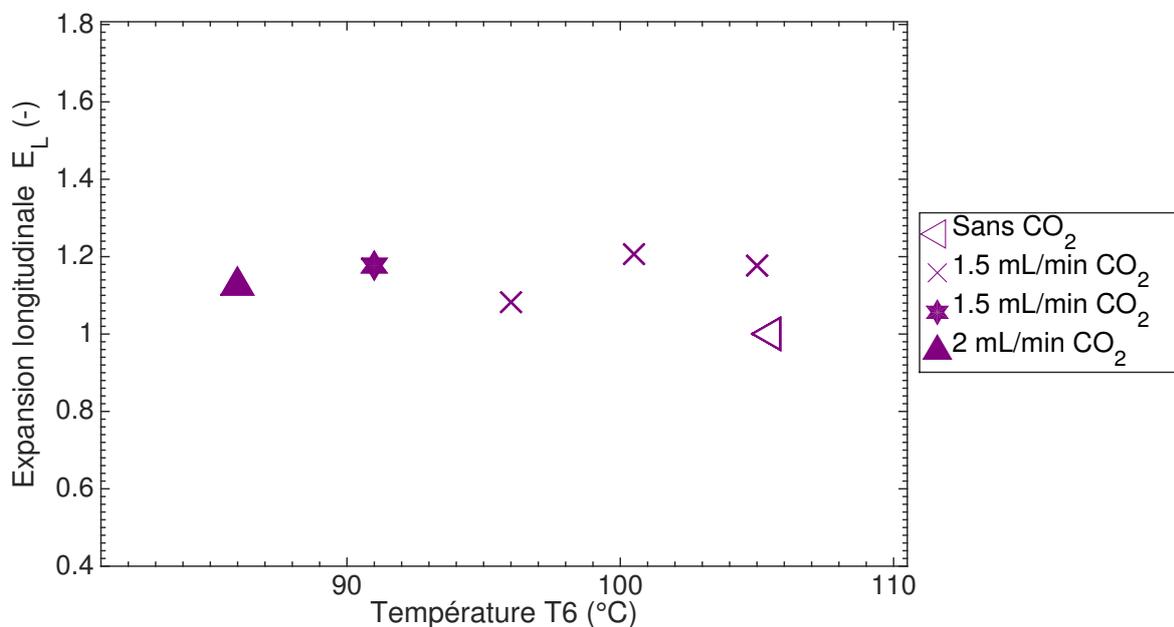


Figure 3.26 – L’expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

3.2.6 Caractérisation morphologique de la structure des mousses de TPS

Les microphotographies MEB des mousses de TPS sont représentées sur la figure 3.27. À haute température, la structure est très inhomogène avec des pores de tailles différentes et non sphériques. Avec la diminution de la température, la densité cellulaire augmente accompagnée par une diminution de la taille des pores. Cependant, avec la diminution de la température, la distribution de taille des pores reste assez large. Il peut être envisagé que des pores aient nucléés et se soient cassés en raison du caractère amorphe du matériau ne permettant pas de stabiliser la structure. L'utilisation du CO₂ en excès lors des essais a nui au moussage, comme l'illustre la coalescence des pores.

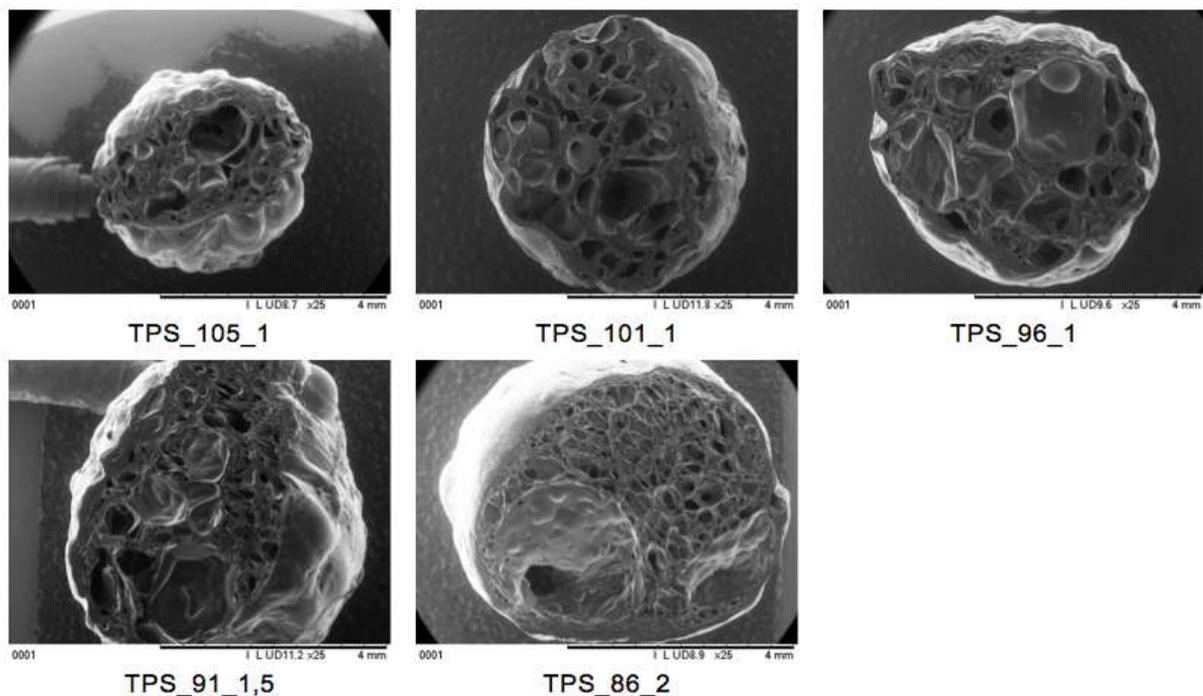


Figure 3.27 – Microphotographies des mousses de TPS en fonction de la température finale

3.2.7 Propriétés mécaniques des mousses de TPS

La figure 3.28 montre le module d'élasticité spécifique en fonction de la température de filière des mousses. La première observation concerne l'effet de la température : à l'inverse des mousses de PLA, le module ne varie que très peu avec la température. La deuxième observation concerne les valeurs de ce module. Pour le PLA, aux hautes températures, le module est important, signifiant que les mousses sont rigides. Ici, le module est très faible pour toutes les températures indiquant que les mousses sont très élastiques. Ceci est attribué à la très basse T_g et au caractère amorphe du polymère à la température ambiante. Il a en effet la capacité de se déformer et de revenir dans son état initial.

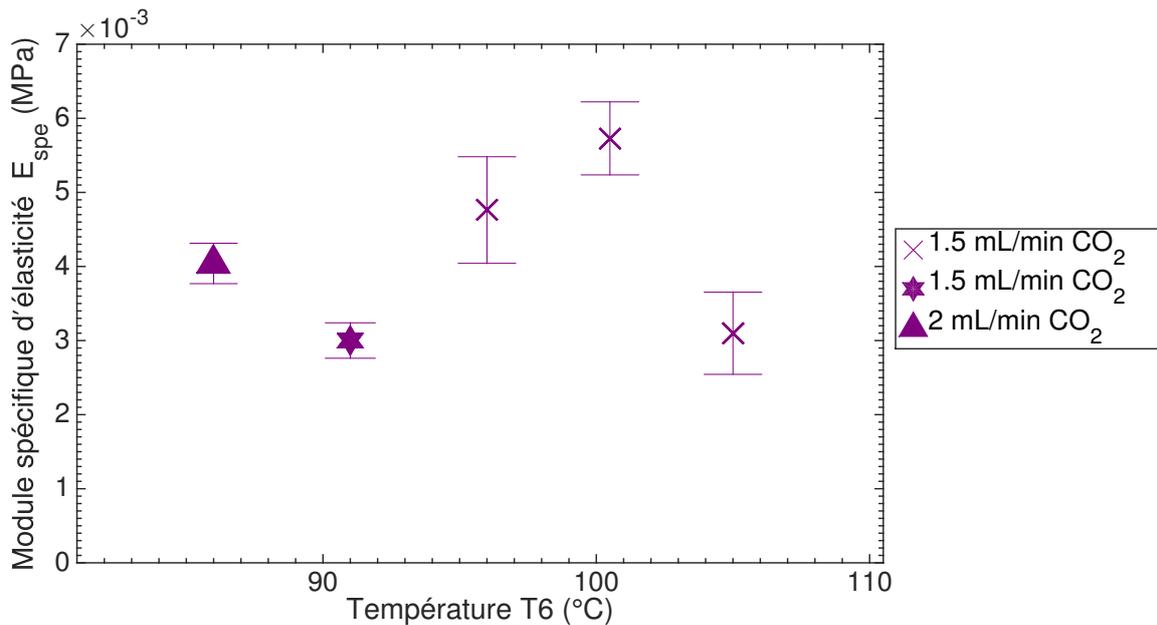


Figure 3.28 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

3.2.8 Conclusion partielle : peu d'influence de la température sur le moussage TPS

Cette partie a montré que le moussage du TPS est très peu dépendant de la température. En effet, même avec la diminution de la température de la filière, la porosité, le type de porosité, le diamètre de la mousse ou encore les propriétés mécaniques restent relativement constants. De plus, il est apparu difficile de mousser correctement le TPS.

3.3 Conclusion : le PLA et le TPS présentent des comportements très différents lors du procédé d'extrusion-moussage

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la différence de comportement entre le PLA et le TPS.

Il a été observé que le moussage du PLA est très dépendant de la température de mise en œuvre. En effet, un changement de phénoménologie a été observé et est illustré sur la figure 3.29.

Aux hautes températures, la porosité augmente avec la diminution de la température. Il a été mis en évidence que le CO₂ permettait d'avoir une forte expansion radiale, car celui-ci pousse sur les parois de la mousse, la longueur des échantillons diminuant légèrement donc avec l'augmentation du diamètre pour un même débit massique. La teneur en cellules ouvertes est de 100 % et les cellules sont de tailles importantes avec une faible densité cellulaire. Qui plus est, les mousses sont plutôt amorphes (le taux de cristallinité est inférieur à 5 %).

Au contraire, lorsque l'on descend sous une température seuil, la porosité des mousses de PLA diminue légèrement. De plus, en raison de l'augmentation de la résistance à l'état fondu et à la création de cristaux dans la filière, le gaz n'arrive plus à pousser les parois de la mousse, il

y a donc une augmentation de l'expansion longitudinale accompagnée par une diminution de l'expansion radiale. Il en résulte que la porosité est plutôt fermée et qu'il y a davantage de petites cellules.

Les tests de compression ont montré qu'avec la diminution de la température, le module diminuait jusqu'à atteindre un palier.

Pour le TPS, le procédé de moussage n'a pas eu le même effet. De la porosité a été créée dès l'injection du CO₂, mais la porosité reste constante avec la diminution de la température. En outre, toute la porosité est ouverte. Comme expliqué dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, le polymère est dans un état vitreux à température ambiante (avec la température de transition vitreuse à -45 °C) et, en sortie d'extrudeuse, il reste mou à n'importe quelle température. N'étant pas rigide, il n'a donc pas pu empêcher le CO₂ de s'échapper, ce qui mène à une faible porosité. Les tests de compression ont effectivement confirmé que les mousses sont très élastiques, car le module spécifique d'élasticité est très faible. De plus, il a pu être observé que, dès l'injection du CO₂, celui-ci est en excès et modifie l'écoulement du polymère. Pour améliorer le moussage du TPS, il faudrait travailler à plus haute pression pour ne pas avoir de CO₂ en excès dans l'extrudeuse. Ceci pourrait être fait en travaillant avec une filière de diamètre plus petit et avec une rotation de vis plus rapide.

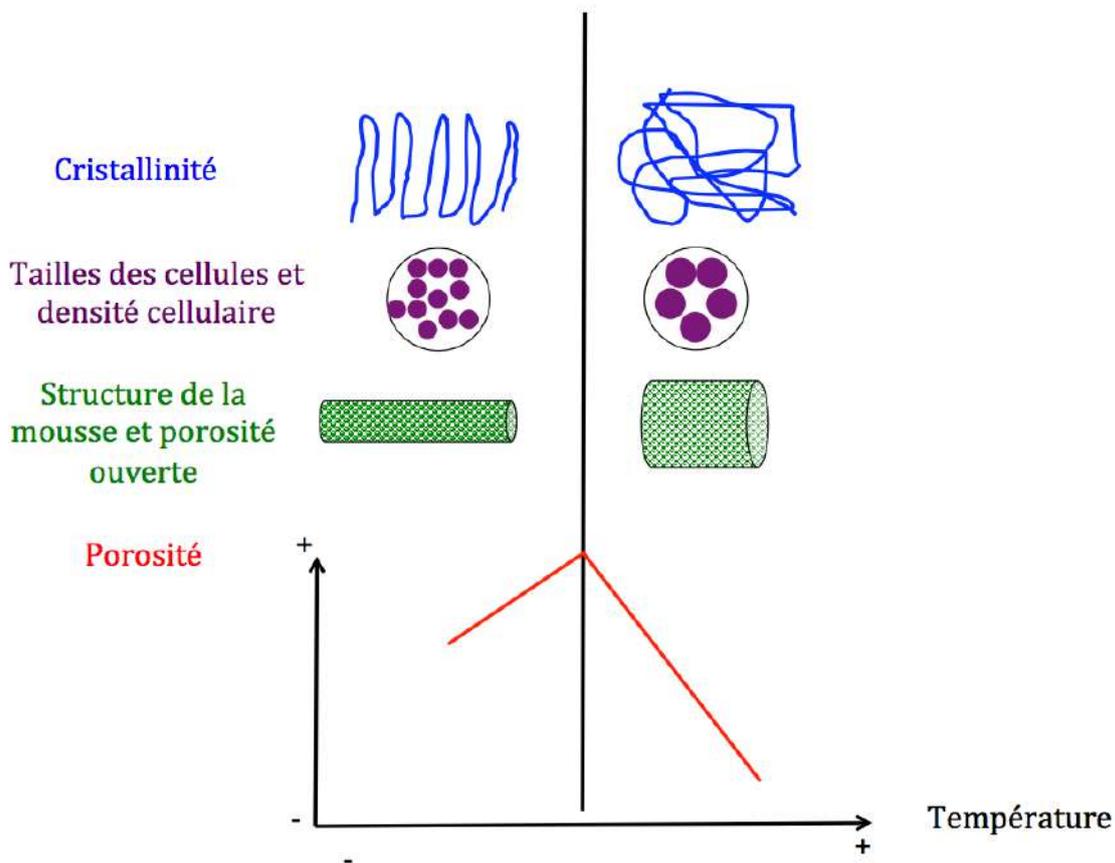


Figure 3.29 – Le changement de phénoménologie pour les mousses de PLA

