HAL
open science

Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA)

Thibaut Gérard

To cite this version:

Thibaut Gérard. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA). Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0021 . pastel-00874861

HAL Id: pastel-00874861

https://pastel.hal.science/pastel-00874861v1

Submitted on 18 Oct 2013

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

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

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité " Sciences et Génie des Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Thibaut GERARD

le 29 août 2013

Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA)

Directrice de thèse : **Tatiana BUDTOVA**

Jury

M. René MULLER, Professeur, ECPM, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Yves GROHENS, Professeur, LIMATB, Université de Bretagne-Sud	Rapporteur
M. Cyrille SOLLOGOUB, Maître de conférences, CNAM	Examinateur
M. Jean-Jacques FLAT, Docteur, CERDATO, Arkema	Examinateur
Mme Tatiana BUDTOVA, Maître de recherche, CEMEF, Mines ParisTech	Examinatrice

T H È S E

MINES ParisTech
CEMEF – UMR CNRS 7635
rue Claude Daunesse, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (Mines ParisTech) à Sophia Antipolis, dans le cadre de la Chaire Industrielle Bioplastiques, au sein du groupe de recherche Physico-Chimie des Polymères (PCP).

En premier lieu, je tiens à remercier très vivement ma directrice de thèse, Madame Tatiana Budtova, pour son soutien, sa disponibilité et son implication tout au long de ce travail. En particulier, je lui sais gré de la confiance qu'elle m'a toujours témoignée, de ses qualités humaines et de sa bonne humeur communicative.

En second lieu, je remercie chaleureusement Monsieur René Muller, Professeur à l'Université de Strasbourg, et Monsieur Yves Grohens, Professeur à l'Université de Bretagne-Sud, de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Cyrille Sollogoub, Maître de conférences au CNAM, et Monsieur Jean-Jacques Flat, Docteur-ingénieur à Arkema (CERDATO), pour avoir accepté d'être examinateurs de mes travaux de thèse.

De même, je souhaite remercier tous les partenaires industriels de la Chaire Industrielle Bioplastiques, qui ont suivi l'évolution de mon travail tout au long de ces trois années et m'ont apporté leur soutien technique et leurs conseils avisés.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Stanislav Patlazhan, Professeur à l'Institut Semenov de Chimie Physique de l'Académie des Sciences russe, pour sa contribution à mes travaux. Les échanges scientifiques que nous avons eus se sont révélés fructueux.

Je souhaite exprimer mes remerciements à l'ensemble des permanents du laboratoire et notamment Thierry Colin, Suzanne Jacomet, Gilbert Fiorucci, Gabriel Monge, Christian Peiti, Alain Burr, Simon Becker, Erick Brotons, Marc Bouyssou et Francis Fournier, pour leur aide lors de l'utilisation des différentes techniques expérimentales et pour leur réactivité dans la résolution des problèmes techniques inévitables. Un grand merci à Bruno Vergnes, Edith Peuvrel-Disdier, Patrick Navard, Michel Vincent, Rudy Valette et Noëlle Billon pour leurs conseils scientifiques. De même, je suis reconnaissant envers Marie-Françoise Guénégan, Geneviève Anseeuw et Patrick Coels pour leur aide sur le plan administratif et leur gentillesse.

Mes remerciements vont aussi aux collègues doctorants et post-doctorants que j'ai pu côtoyer pendant ma thèse, au premier rang desquels toute l'équipe de la Chaire Bioplastiques : François, Edwige, Anne et Yang, avec qui j'ai pu partager d'excellents moments, tant au sein du laboratoire que lors de nos déplacements chez les partenaires industriels ou au cours des différents congrès auxquels nous avons participé. Je remercie chaleureusement les différents stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer, Tiffany et Mouhannad, qui ont apporté une importante contribution à la présente étude. Merci également à vous, Nicolas, Fabien, Trystan, Florian, Georg, Alice, Cyrielle, Benjamin, Christophe, Yann, Sébastien, Théophile et Aurélien pour les bons moments passés ensemble pendant ces trois années.

Enfin, et pour conclure, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de ce travail de thèse. Je souhaite tout spécialement exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui ont toujours été là pour moi pendant toutes ces longues années d'études et qui m'ont encouragé sans relâche, ainsi qu'à Nathalie, dont l'amour et le soutien m'ont permis, malgré l'éloignement, de surmonter les moments difficiles et parfois les périodes de doute.

Table des matières

Abréviations ix

Production scientifique xi

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Etude bibliographique 5

I. Le PLA et les PHA, des polymères biosourcés 6

I.1. Les biopolymères 6

I.1.1. Les polymères biodégradables 7

I.1.2. Les polymères durables issus de ressources renouvelables 8

I.1.3. Marché et applications des bioplastiques 9

I.2. Le polylactide 12

I.2.1. Synthèse 12

I.2.2. Propriétés 14

I.2.3. Applications et marché 21

I.3. Les polyhydroxyalcanoates 22

I.3.1. Modes d'obtention 22

I.3.2. Propriétés 24

I.3.3. Applications et marché 27

II. Les mélanges de polymères : généralités 30

II.1. Miscibilité 30

II.2. Morphologie 31

II.2.1. Les différents types de morphologie 31

II.2.2. Le développement de la morphologie 32

II.3. Compatibilisation 37

II.3.1. L'ajout de copolymères adéquats 37

II.3.2. Compatibilisation réactive 38

II.4. Propriétés mécaniques 39

III. Etat de l'art sur les mélanges de polymères à base de PLA et de PHA 42

III.1. Mélanges à base de PLA ou de PHA avec d'autres polymères 42
III.1.1. Mélanges de PLA avec d'autres polymères 42
III.1.2. Mélanges de PHA avec d'autres polymères 44
III.2. Mélanges à base de PLA et de PHA 46
III.2.1. Mélanges PLA/PHB 46
III.2.2. Mélanges PLA/copolymères de PHA 50
Conclusion de l'étude bibliographique 59
Références bibliographiques 60

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales 71
I. Matériaux 72
I.1. Le polylactide 72
I.1.1. Description des grades utilisés 72
I.1.2. Quelques propriétés de base du PLA 73
I.2. Le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate 75
I.2.1. Choix et description du polymère utilisé 75
I.2.2. Quelques propriétés de base du PHBV 76
I.3. Autres polymères utilisés au cours de l'étude 81
I.3.1. Le Lotader GMA 81
I.3.2. Le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) 82
I.3.3. Le copolymère de PHB 82
II. Procédés de mélange et de mise en forme 84
II.1. Mélangeur interne 84
II.2. Extrusion bi-vis 85
II.3. Broyage et compression 87
II.3.1. Broyeur 87
II.3.2. Presse hydraulique 87
II.4. Injection 88
II.4.1. Presse Haake MiniJet II 88
II.4.2. Presse à injecter 90
III. Techniques de caractérisation 92
III.1. Caractérisation rhéologique 92
III.2. Caractérisation morphologique 94
III.2.1. Microscopie électronique à balayage 94
III.2.2. Microscopie optique en réflexion 95
III.3. Caractérisation thermique et structurale 96
III.3.1. Analyse calorimétrique différentielle 96

III.3.2. Diffraction des rayons X 96
III.4. Caractérisation mécanique 97
III.4.1. Traction uniaxiale 97
III.4.2. Choc 98
Références bibliographiques 99

Chapitre 3 : Caractérisation des mélanges à l'état fondu 101
I. Etude des propriétés rhéologiques des composants initiaux 102
I.1. PHBV 102
I.1.1. Propriétés rhéologiques 102
I.1.2. Quantification de la dégradation du PHBV par chromatographie d'exclusion stérique 105
I.2. PLA 108
II. Etude des propriétés des mélanges de PLA et de PHBV à l'état fondu 113
II.1. Réalisation des mélanges en mélangeur interne 113
II.1.1. Détermination des conditions opératoires optimales 113
II.1.2. Réalisation de mélanges de PLA et de PHBV 117
II.2. Etude rhéologique des mélanges 121
II.3. Estimation de la tension interfaciale 128
II.4. Système ternaire PLA/PHBV/Lotader GMA 131
III. Réalisation des mélanges par extrusion bi-vis et comparaison avec le mélangeur interne 136
III.1. Influence des paramètres d'extrusion 136
III.1.1. Temps de séjour 137
III.1.2. Evolution de la température en sortie de filière et du couple 137
III.1.3. Evolution de l'énergie mécanique spécifique 138
III.2. Comparaison des procédés de mise en œuvre des mélanges 139
Synthèse des résultats et conclusions 142
Références bibliographiques 143

Chapitre 4 : Caractérisation thermique, structurale et morphologique des mélanges 145
I. Etude des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage 146
I.1. Composants initiaux 146
I.1.1. PLA 146
I.1.2. PHBV 152
I.2. Mélanges PLA/PHBV 156

I.2.1. Première chauffe 157
I.2.2. Refroidissement 158
I.2.3. Deuxième chauffe 160
II. Caractérisation structurale des mélanges PLA/PHBV par diffraction des rayons X 163
III. Etude de la morphologie des mélanges 165
III.1. Mélanges PLA/PHBV 165
III.1.1. Microscopie électronique à balayage 165
III.1.2. Microscopie optique en réflexion 171
III.2. Autres mélanges à base de PLA et de PHBV 175
III.2.1. Mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader GMA 175
III.2.2. Mélanges avec PBAT 181
Synthèse des résultats et conclusions 183
Références bibliographiques 184

Chapitre 5 : Etude des propriétés mécaniques 187
I. Propriétés au choc 188
I.1. Mélanges réalisés en mélangeur interne et mis en forme par compression 188
I.1.1. Présentation des conditions de mise en forme des barreaux de choc 188
I.1.2. Propriétés au choc de mélanges de PLA et de PHBV 189
I.1.3. Influence de l'ajout de modifiant choc 192
I.2. Mélanges réalisés par extrusion et mis en forme par compression 201
I.3. Mélanges réalisés par extrusion et mis en forme par injection 207
II. Propriétés en traction 214
II.1. Mode opératoire détaillé 214
II.2. Influence de la dégradation du PHBV pendant la mise en oeuvre sur ses propriétés mécaniques 215
II.3. Résultats des essais de traction uniaxiale 217
II.3.1. Polymères purs 217
II.3.2. Mélanges PLA/PHBV 218
II.3.3. Mélanges PLA/PHBV/Lotader 222
II.3.4. Autres mélanges à base de PLA 225
II.3.5. Comparaison avec la littérature 226
II.4. Mise en évidence du vieillissement physique 227
Synthèse des résultats et conclusions 229
Références bibliographiques 231

Chapitre 6 : Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques 233

I. Etude du vieillissement physique du PLA 234

I.1. Mise en évidence du vieillissement 234

I.1.1. Propriétés mécaniques en traction 234

I.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage 237

I.1.3. Diffraction des rayons X 239

I.2. Influence de différents paramètres sur la réponse du matériau dans le temps 242

I.2.1. Influence de la vitesse de sollicitation 242

I.2.2. Influence de la température de stockage 244

I.3. Compréhension du phénomène et discussion 252

I.3.1. Comparaison avec d'autres polymères amorphes 252

I.3.2. Modèle de vieillissement physique hétérogène 255

II. Etude du vieillissement des mélanges à base de PLA 259

II.1. Mélanges PLA/PHBV 259

II.1.1. Propriétés mécaniques en traction 259

II.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage 263

II.2. Mélanges avec Lotader GMA 266

II.2.1. Mélanges binaires PLA/Lotader 266

II.2.2. Mélange ternaire PLA/PHBV/Lotader 268

II.3. Mélanges PLA/PBAT 270

II.4. Synthèse et discussion des résultats 272

II.4.1. Synthèse 272

II.4.2. Discussion 277

Synthèse des résultats et conclusions 279

Références bibliographiques 281

Conclusion générale et perspectives 283

Abréviations

Paramètres expérimentaux :

ϕ (%) : fraction volumique

λ (nm) : longueur d'onde

2θ (°) : angle de diffraction

M_n : masse molaire moyenne en poids

M_w : masse molaire moyenne en nombre

T_c (°C) : température de cristallisation

T_{cc} (°C) : température de cristallisation froide

T_f (°C) : température de fusion

T_g (°C) : température de transition vitreuse

ΔH_c (J/g) : enthalpie de cristallisation

ΔH_f (J/g) : enthalpie de fusion

ΔH_f^0 (J/g) : enthalpie de fusion théorique pour un polymère 100 % cristallin

χ_c (%) : taux de cristallinité

ω (rad/s) : fréquence angulaire

γ (%) : déformation

G' (Pa) : module élastique

G'' (Pa) : module visqueux

η^* (Pa) : viscosité complexe

E (MPa) : module d'Young

EMS (kWh/t) : énergie mécanique spécifique

R_n / D_n : rayon / diamètre moyen en nombre

R_v / D_v : rayon / diamètre moyen en volume

Ip : indice de polydispersité

Techniques :

ATG : analyse thermogravimétrique

DMA : analyse mécanique dynamique

DSC : differential scanning calorimetry = calorimétrie différentielle à balayage

MEB : microscopie électronique à balayage

GPC / SEC : chromatographie d'exclusion stérique

GC – MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Matériaux :

CAB : acétobutyrate de cellulose

CAP : acétopropionate de cellulose

PA : polyamide

PBA : poly(butylène adipate)

PBAT : poly(butylène adipate-co-téréphtalate)

PBS : poly(butylène succinate)

PBSA : poly(butylène succinate-co-butylène adipate)

PC : polycarbonate

PCL : polycaprolactone

PE : polyéthylène

PEBDL : polyéthylène basse densité linéaire

PEHD : polyéthylène haute densité

PEEK : polyétheréthercétone

PET : poly(éthylène téréphtalate)

PHA : polyhydroxyalcanoate

P(3HB) ou PHB : poly(3-hydroxybutyrate)

P(3HB-3HV) ou PHBV : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

P(3HB-co-3HHx) ou PHBHHx : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)

P(3HB-co-4HB) : poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)

P(3HO) ou PHO : poly(3-hydroxyoctanoate)

P(3HV) ou PHV : poly(3-hydroxyvalérate)

PLA ou PDLLA : polylactide (ou acide polylactique)

PDLA : poly-D-lactide

PLLA : poly-L-lactide

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

POE : polyoxyéthylène

PP : polypropylène

PPC : poly(propylène carbonate)

PS : polystyrène

PVA : poly(alcool vinylique)

PVAc : polyacétate de vinyle

PVC : polychlorure de vinyle

TPU : élastomère thermoplastique polyuréthane

Production scientifique

Ce travail de thèse a donné lieu à un article dans une revue internationale et à différentes communications (orales ou par affiches).

- ***Publication dans une revue internationale :***

Gérard T., Budtova T., Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends, *European Polymer Journal*, **2012**, 48(6):1110-1117.

- ***Présentations orales lors de conférences nationales et internationales :***

- Gérard T., Budtova T., Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polyhydroxyalcanoate (PHA) et de polylactide (PLA), 38èmes Journées d'Etudes des Polymères (JEPO), 19-24 septembre 2010, La Teste de Buch (France).

- Gérard T., Budtova T., Preparation and characterization of blends of polyhydroxyalkanoates (PHA) and polylactide (PLA), Second End-Year Meeting of STEP-ITN / EPNOE, 28 septembre - 1er octobre 2010, Sophia Antipolis (France).

- Gérard T., Budtova T., Preparation and characterization of blends of polyhydroxyalkanoates (PHA) and polylactide (PLA), 27th Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS), 10-14 mai 2011, Marrakech (Maroc).

- Gérard T., Noto T., Budtova T., Tensile properties of PLA and PHBV blends: anomalous elongation and aging, 11th European Symposium on Polymer blends, 25-28 mars 2012, Donostia - San Sebastian (Espagne).

- ***Communication par affiches :***

- Gérard T., Budtova T., PLA-PHA blends: Morphology, thermal and mechanical properties, 3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL - 2011), 29-31 août 2011, Strasbourg (France).

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La plupart des matériaux plastiques sont élaborés à partir du pétrole. Cependant, cette ressource est limitée et l'on atteindra dans les prochaines décennies un pic pour lequel la demande, tirée à la hausse par le développement des pays émergents, sera supérieure à l'offre, faisant grimper toujours plus haut les cours de l'or noir. En outre, en ce début de siècle, les enjeux sociétaux et environnementaux liés au changement climatique sont très importants. Dans ce contexte, le concept de développement durable est apparu à la fin du XXème siècle.

C'est pourquoi les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, certaines propriétés importantes des polymères biosourcés ne rivalisent pas encore avec celles des polymères pétrochimiques classiques tels que le polyéthylène et le polypropylène. Pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des polymères biosourcés, de nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des matériaux issus de ressources renouvelables plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre de la **Chaire Industrielle Bioplastiques**, qui a été établie au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) en 2008. Cette chaire d'enseignement et de recherche est financée à parts égales pour une durée initiale de 6 ans par MINES ParisTech et 5 entreprises partenaires : Arkema, L'Oréal, Nestlé, PSA Peugeot Citroën et Schneider Electric. L'intérêt est porté avant tout aux bioplastiques durables, à l'étude de leur mise en forme et de leurs propriétés. C'est grâce à une meilleure connaissance de ces matériaux qu'il sera possible d'élargir leur champ d'applications et/ou de faire émerger de nouvelles applications.

Il existe une très grande diversité de polymères issus de ressources renouvelables, parmi lesquels on trouve des polyesters tels que le polylactide (PLA) et les polyhydroxyalcanoates (PHA). Le PLA est synthétisé à partir d'acide lactique obtenu par fermentation de sucres ou d'amidon et les PHA, dont il existe une très grande variété, sont produits naturellement par de nombreux microorganismes à partir de sources de carbone variées. Ces bioplastiques constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie. Cependant, leur coût est encore souvent trop élevé et certaines de leurs propriétés sont encore trop faibles pour qu'ils

puissent se substituer aux polymères issus du pétrole. Le PLA et les PHA ont notamment un comportement mécanique fragile et une stabilité thermique médiocre à l'état fondu. D'autre part, afin de pouvoir être utilisés dans des applications à forte valeur ajoutée, comme dans le domaine médical, de bonnes propriétés mécaniques sont incontournables. Il est donc nécessaire d'améliorer les propriétés du PLA et des PHA.

Une solution peut consister en la réalisation de mélanges de ces biopolymères. En effet, la stratégie du mélange de polymères permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées et est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères. La littérature concernant les mélanges de polymères à base de PLA et de PHA est abondante. Cependant, la grande majorité des études ont été conduites sur des mélanges réalisés par « solvent casting » et très peu de références traitent de leur mélange à l'état fondu. En outre, certains auteurs ont montré que les mélanges de PLA et de PHA peuvent permettre d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques améliorées (en particulier en ce qui concerne l'allongement à la rupture), sans toutefois préciser les mécanismes mis en jeu. Ainsi, afin de progresser dans la connaissance des mélanges PLA/PHA préparés à l'état fondu, il est nécessaire de conduire une étude systématique et détaillée.

Cette thèse est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide et de polyhydroxyalcanoates. Les polymères utilisés sont des grades commerciaux et le PHA choisi est un polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV), dont la structure sera décrite plus loin dans le manuscrit. L'objectif de ce travail est de réaliser une étude systématique et détaillée de la mise en œuvre des mélanges de PLA et de PHBV réalisés à l'état fondu, ainsi que des propriétés obtenues. En particulier, le comportement rhéologique, le comportement thermique, la morphologie, les propriétés mécaniques et l'influence du vieillissement physique sur les propriétés en traction des mélanges PLA/PHBV seront étudiés.

Le présent manuscrit est constitué de six chapitres, dont le contenu est présenté ci-après.

- Le **premier chapitre** présente une étude bibliographique portant sur le polylactide et les polyhydroxyalcanoates ainsi que sur les mélanges de polymères. Dans un premier temps, les biopolymères seront brièvement décrits et les principales caractéristiques et propriétés du PLA et des PHA seront présentées. Puis, une deuxième partie sera consacrée aux aspects théoriques importants des mélanges de polymères, qui seront utilisés dans la suite du manuscrit. La miscibilité, le développement de la morphologie, les stratégies de compatibilisation et l'amélioration des propriétés mécaniques dans les mélanges de polymères seront abordés. Enfin, un état de l'art sur les mélanges à base de polylactide et de polyhydroxyalcanoates sera présenté. Il nous permettra notamment de mettre en évidence l'intérêt pour les mélanges PLA/PHA et le manque de références traitant de l'étude de ces mélanges réalisés à l'état fondu.

- Le **deuxième chapitre** est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans une première partie, les propriétés des différents polymères utilisés seront détaillées. Puis, les différents procédés de mélange et de mise en forme des polymères à l'état fondu employés lors de cette étude seront décrits. Enfin, les techniques de caractérisations rhéologique, morphologique, thermique et mécanique seront présentées.

- Le **troisième chapitre** traite de la caractérisation des mélanges de PLA et de PHBV à l'état fondu. Les mélanges PLA/PHBV ont été réalisés à l'état fondu, car il s'agit de la méthode la plus simple et la plus utilisée industriellement dans le cadre de la réalisation de mélanges de polymères thermoplastiques. L'étude et la compréhension des propriétés rhéologiques sont importantes, car la morphologie se développe durant la mise en œuvre à l'état fondu. En premier lieu, les propriétés rhéologiques dynamiques des composants initiaux seront étudiées et permettront de mettre en évidence la dégradation très importante et très rapide du PHBV ainsi que l'influence de la présence d'eau dans les échantillons de PLA sur les propriétés rhéologiques. Après avoir déterminé les conditions opératoires optimales pour la réalisation des mélanges PLA/PHBV en mélangeur interne, les propriétés rhéologiques de ces mélanges seront analysées sur toute une gamme de composition. L'importance des interfaces sur le comportement rhéologique aux basses fréquences sera démontrée et l'utilisation du modèle de Palierne permettra de donner une estimation de la tension interfaciale entre le PLA et le PHBV. Les propriétés rhéologiques de mélanges contenant un terpolymère utilisé afin de tenter de compatibiliser le PLA et le PHBV (Lotader GMA) seront également abordées. Enfin, la dernière partie traitera de la réalisation des mélanges par extrusion bi-vis et de l'évolution de différents paramètres expérimentaux lors des essais d'extrusion.

- Le **quatrième chapitre** est dédié à la caractérisation thermique, structurale et morphologique des mélanges PLA/PHBV, ainsi que de certains mélanges contenant du Lotader GMA. La plupart du temps, les mélanges de polymères sont immiscibles et présentent une structure multiphasique qui a une grande influence sur les propriétés mécaniques obtenues. C'est pourquoi il est primordial d'étudier la miscibilité et la morphologie des mélanges. L'étude réalisée par calorimétrie différentielle à balayage démontrera l'immiscibilité des mélanges PLA/PHBV sur toute la gamme de composition. La morphologie des différents mélanges de polymères réalisés au cours de ce travail de thèse sera étudiée par microscopie électronique à balayage et microscopie optique en réflexion, sur des échantillons cryofracturés dans l'azote liquide et des échantillons polis. Ces deux techniques permettront notamment de mettre en évidence deux types de morphologies distinctes des mélanges PLA/PHBV (nodulaire et co-continue) et de caractériser l'état de dispersion du Lotader GMA dans les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader GMA.

- Le **cinquième chapitre** concerne l'étude des propriétés mécaniques de différents mélanges, principalement à base de PLA et de PHBV. Dans un premier temps, la résistance au choc des mélanges PLA/PHBV avec et sans modifiant choc sera étudiée. Nous montrerons que l'ajout de Lotader GMA permet d'améliorer considérablement les propriétés d'impact du PLA à partir de 10 %

en masse. L'influence de différents modes de préparation des mélanges et de mise en forme des échantillons sur les propriétés au choc sera également évaluée. Dans un deuxième temps, le comportement en traction uniaxiale des mélanges PLA/PHBV et des mélanges de PLA avec différents polymères en tant que phases dispersées sera caractérisé. Nous mettrons en évidence une augmentation très importante de l'allongement à la rupture des mélanges contenant 90 % en masse de PLA et 10 % en masse de différents polymères (PHBV, Lotader GMA, PBAT) par rapport au PLA pur fragile. Enfin, nous constaterons que le temps de stockage des échantillons avant l'essai de traction a un impact important sur les propriétés mécaniques mesurées et en déduirons la nécessité de la prise en compte et de l'étude du phénomène de vieillissement physique.

- Le **sixième chapitre** présente l'étude de l'influence du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques des mélanges à base de PLA. Dans une première partie, le vieillissement physique du PLA seul sera étudié par calorimétrie différentielle à balayage et son effet sur les propriétés mécaniques en traction sera examiné. Un modèle qualitatif permettant d'expliquer le mode d'action du vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction du PLA sera proposé. Dans une deuxième partie, l'effet du vieillissement physique sur les propriétés de mélanges à base de PLA et de différents polymères en tant que phases dispersées sera étudié. En particulier, nous montrerons que l'obtention de valeurs d'allongement à la rupture élevées (entre 100 et 250 %) pendant un certain temps (de quelques jours à quelques semaines) après la mise en forme des échantillons est un phénomène assez général pour les mélanges de PLA contenant une faible quantité de phase dispersée (entre 5 et 15 % en masse). Nous verrons également que la cinétique de la perte de cette ductilité dépend de la nature de la phase dispersée, de la composition du mélange, de la température de vieillissement des échantillons et de la vitesse de traction employée. Les résultats obtenus pour les différents mélanges réalisés seront comparés et analysés dans le cadre du modèle de vieillissement physique proposé pour le PLA pur.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et donnera différentes perspectives pour les études futures.

Chapitre 1 :
Etude bibliographique

Les enjeux environnementaux auquel l'homme est confronté en ce début de XXIème siècle sont énormes. La prise de conscience partout dans le monde du changement climatique et des ressources fossiles limitées de notre planète joue un rôle moteur pour les gouvernants, les entreprises et les scientifiques afin de trouver des alternatives au pétrole. Une des solutions est le recours à des matériaux issus de ressources renouvelables. Parmi ceux-ci, les polymères biosourcés et/ou biodégradables (dont la définition sera donnée par la suite) revêtent une importance grandissante auprès du monde académique et industriel.

Cette étude bibliographique poursuit plusieurs objectifs : donner une description générale des deux polymères biosourcés principaux de l'étude, le polylactide (PLA) et les polyhydroxyalcanoates (PHA), fournir au lecteur les éléments nécessaires à la compréhension des mélanges de polymères et présenter un état de l'art sur les mélanges de polymères à base de PLA et de PHA. Elle est donc découpée en trois grandes parties.

Dans la première partie, nous présenterons d'abord succinctement les biopolymères : nous donnerons une classification de ces matériaux ainsi que quelques éléments sur leur marché et leurs applications diverses. Puis, le mode d'obtention, les propriétés et les applications variées du PLA et des PHA seront abordés plus en détail. La deuxième partie sera consacrée aux mélanges de polymères. Différents aspects nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit seront abordés : la miscibilité, le développement de la morphologie, la compatibilisation et la mécanique. Enfin, nous présenterons une revue de littérature sur les mélanges de polymères à base de PLA et/ou de PHA, sur laquelle nous pourrons nous appuyer par la suite. Nous mettrons notamment en lumière le relatif manque de références traitant des mélanges de PLA et de PHA réalisés à l'état fondu.

I. Le PLA et les PHA, des polymères biosourcés

I.1. Les biopolymères

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

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

Les principaux polymères biosourcés actuels et émergents (ainsi que certains polymères traditionnels) sont classés selon leur origine et leur biodégradabilité sur la Figure I.1. Dans ce classement, Shen et al. (2009) ne considèrent que les polymères utilisés pour produire des matériaux (et pas ceux utilisés pour l'alimentation). Ainsi, un grand nombre de polymères aux propriétés variées peuvent être produits en totalité ou partiellement à partir de ressources renouvelables.

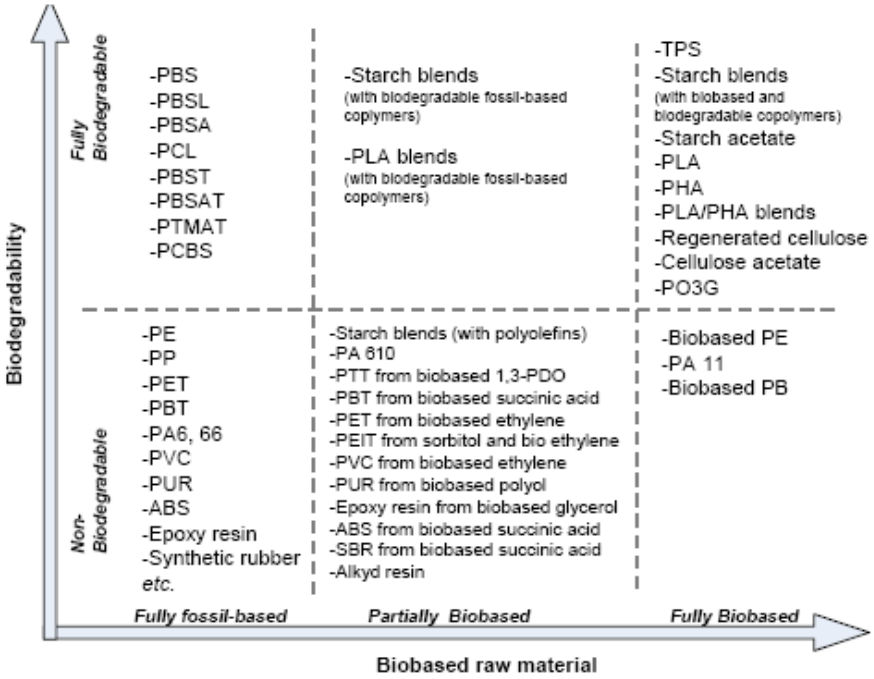


Figure I.1 : *Classement des principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité (Shen et al., 2009)*

En fonction du critère de biodégradabilité et de l'origine des ressources utilisées pour leur production, les biopolymères peuvent être classifiés en trois groupes principaux [Chanprateep, 2010] :

- les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables ;
- les polymères biodégradables issus de ressources fossiles ;
- les polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables.

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

I.1.1. Les polymères biodégradables

La biodégradation est définie par le Comité Européen de Normalisation par la « dégradation d'un système polymère due à un phénomène résultant de l'action de cellules » (norme CEN 15351:2006). Ainsi, un matériau biodégradable est dégradé sous l'action de microorganismes naturels tels que les bactéries ou les champignons avec un certain délai. Les principaux produits de dégradation sont l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane et éventuellement une nouvelle biomasse non toxique [Rutot et Dubois, 2004].

La norme européenne EN 13432, publiée en 2000, définit les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Ainsi, pour pouvoir être considéré comme compostable, un matériau destiné à l'emballage doit remplir plusieurs critères :

- un taux de biodégradation de 90 % minimum au bout de 6 mois dans des conditions de compostage contrôlées ;
- une désintégration en fragments suffisamment petits (les résidus de taille supérieure à 2 mm doivent représenter au maximum 10 % de la masse initiale) ;
- une écotoxicité limitée (faible concentration en métaux lourds).

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Avérous (2004) a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse et l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (Figure I.2) :

- les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales ;
- les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction : les polyhydroxyalcanoates ;
- les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide ;
- les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit de polyesters tels que le poly(ε-caprolactone), les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatiques (PBAT).

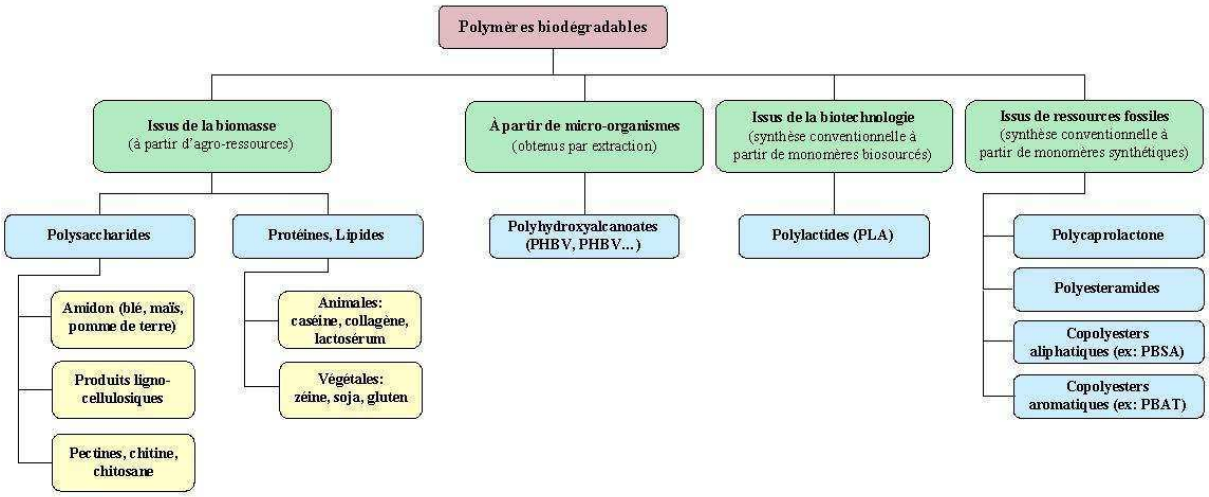


Figure I.2 : *Classification des polymères biodégradables (d'après Avérous, 2004)*

Nous ne nous étendrons pas dans cette partie sur les propriétés de tous les polymères biodégradables cités. Seuls le polylactide et les polyhydroxyalcanoates seront décrits en détail plus loin dans ce chapitre (Parties I.2 et I.3).

I.1.2. Les polymères durables issus de ressources renouvelables

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

- les **polyamides** biosourcés, comme le polyamide 11, produit par Arkema à partir d'huile de ricin (seul polyamide totalement biosourcé) ou le polyamide 6/10, partiellement biosourcé, synthétisé à partir de l'acide sébacique obtenu à partir de l'huile de ricin (60 % de carbone biosourcé) ;
- certains **polyesters**, tels que le polytriméthylène téréphtalate (PTT), un polyester linéaire aromatique produit par polycondensation du 1,3-propanediol (biosourcé) et de l'acide téréphtalique ou du diméthyl téréphtalate (issus du pétrole), produit par DuPont ; le développement de polyéthylène téréphtalate (PET) biosourcé et d'autres polyesters à partir de synthons biosourcés est également le sujet de nombreuses recherches [Shen et al., 2009] ;
- les **polyoléfines** biosourcées (polyéthylène et polypropylène), obtenues à partir d'éthanol produit par fermentation de sucres, qui sont actuellement en plein développement ; notons que l'éthylène dérivé du bioéthanol peut également servir à synthétiser du polychlorure de vinyle (PVC) biosourcé [Shen et al., 2009].

La Figure I.3 regroupe une partie des principaux polymères biosourcés (biodégradables ou durables). Les monomères nécessaires à la synthèse de ces polymères, comme l'acide lactique, le bio-éthylène ou le 1,3-propanediol, sont produits par fermentation bactérienne à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon, la cellulose, les sucres ou les protéines [Chen et Patel, 2012].

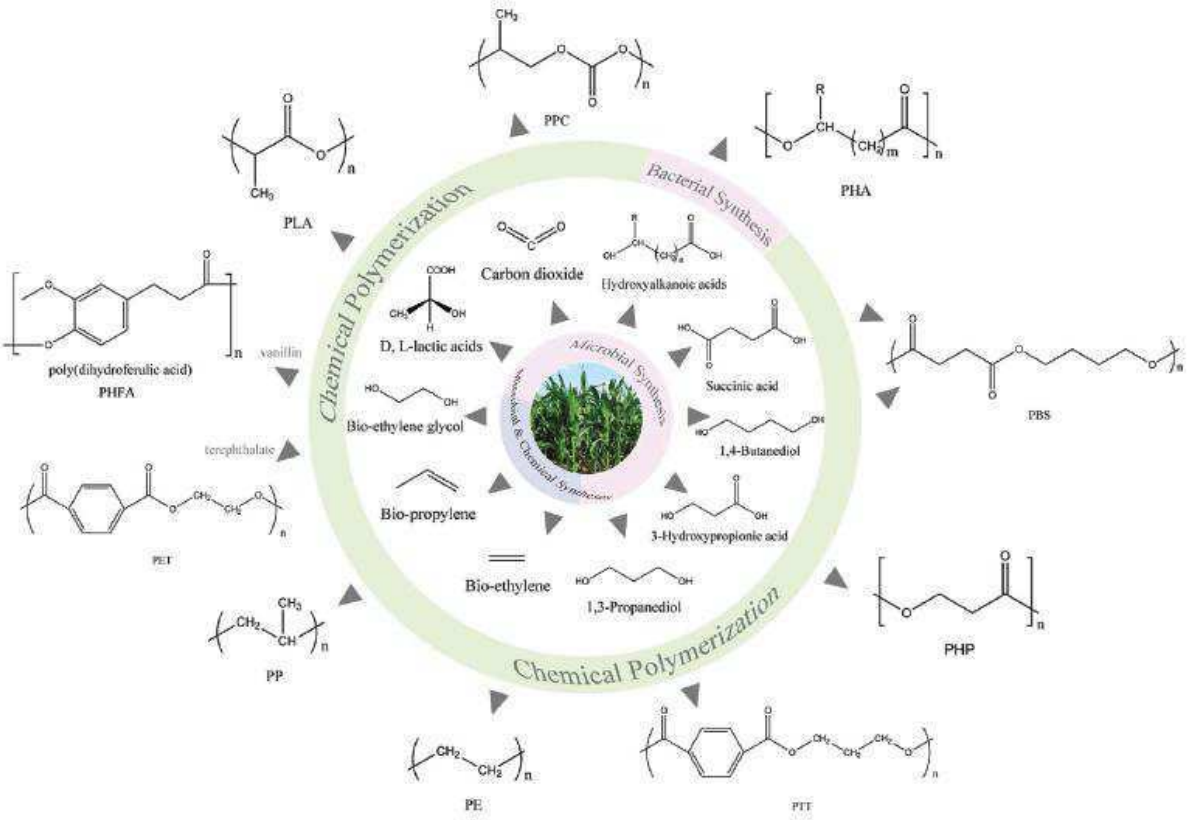


Figure I.3 : *Polymères biosourcés et leurs monomères produits par fermentation microbienne couplée à une synthèse chimique (Chen et Patel, 2012)*

I.1.3. Marché et applications des bioplastiques

a) Evolution des capacités de production

D'après une étude réalisée en 2009 sur les prévisions de marché des polymères biosourcés, la capacité totale de production de ces polymères est estimée à 360 000 tonnes à la fin de l'année 2007, ce qui représente environ 0,2 % de la production mondiale de plastiques. Cependant, la croissance du marché est rapide (environ 40 % par an entre 2003 et 2007) [Shen et al., 2010].

Techniquement parlant, le potentiel de substitution des polymères pétrochimiques par des polymères biosourcés et des fibres est estimé à 240 millions de tonnes, soit 90 % des polymères (incluant les fibres) qui ont été consommés dans le monde en 2007 [Shen et al., 2009]. Cependant, il existe de nombreux verrous à lever avant de pouvoir exploiter pleinement ce potentiel : il s'agit de barrières économiques (en particulier les coûts de production trop élevés pour le moment), de défis techniques pour passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, de la disponibilité à court terme des matières premières biosourcées nécessaires à la fabrication des polymères ainsi que du besoin pour les transformateurs de s'adapter à ces nouveaux plastiques [Shen et al., 2009-2010].

La Figure I.4 présente les prévisions de marché effectuées en 2012 par l'association « European Bioplastics », qui réunit environ 70 entreprises au sein de l'Union Européenne. Selon ces prévisions, la capacité mondiale de production de bioplastiques, qui est estimée à plus d'un million de tonnes pour l'année 2011, sera portée à plus de 5 millions de tonnes en 2016.

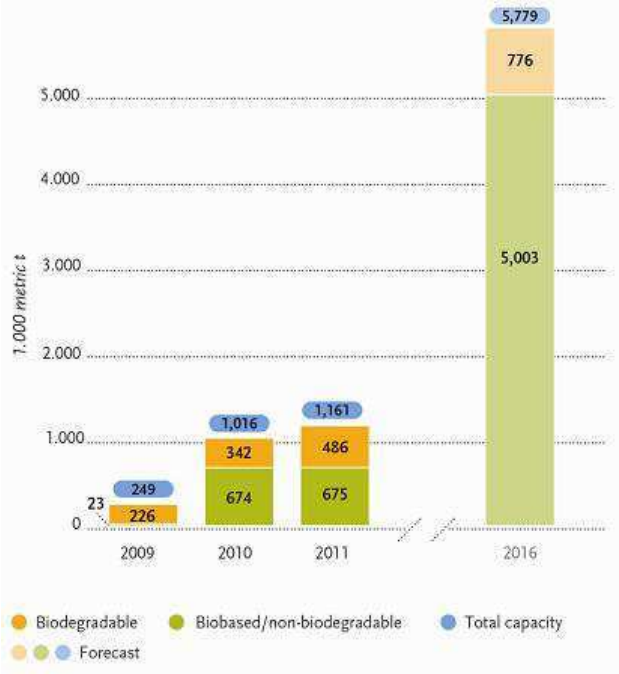


Figure I.4 : *Evolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Bioplastics, 2012)*

En 2011, les polymères biosourcés non biodégradables comme le PET et le PE représentent déjà la plus grande partie des capacités mondiales de production de bioplastiques (Figure I.5). Cette tendance va s'amplifier dans les prochaines années, portée par le développement du PET biosourcé : ainsi, les polymères biosourcés non biodégradables devraient représenter plus de 86 % des capacités de production de bioplastiques en 2016. Quant à la production des polymères biodégradables, elle devrait continuer à augmenter sur un rythme de croissance assez soutenu dans les prochaines années [European Bioplastics, 2012].

On constate également qu'en 2011, le PLA est le troisième polymère en termes de capacités de production, avec 16,1 % des capacités mondiales, et que le PHA arrive loin derrière, avec seulement 1,6 % du tonnage total.

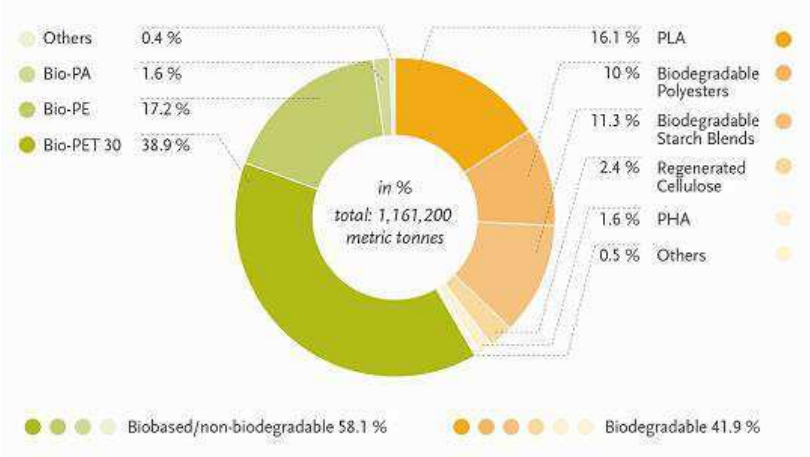


Figure I.5 : *Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2011 (European Bioplastics, 2012)*

b) Applications

Les applications des polymères biosourcés (biodégradables ou durables) sont très diverses. En particulier, les polymères biodégradables sont utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels…). Quant aux polymères biosourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE…) ou l'automobile.

Les capacités mondiales de production des bioplastiques, classées par application, sont présentées sur la Figure I.6. On constate sans surprise que le plus gros tonnage concerne le secteur de l'emballage, où les polymères biosourcés non biodégradables sont déjà fortement représentés en 2011. Les applications du PLA et des PHA seront détaillées lors de la description de ces deux polymères (Parties I.2.3 et I.3.3).

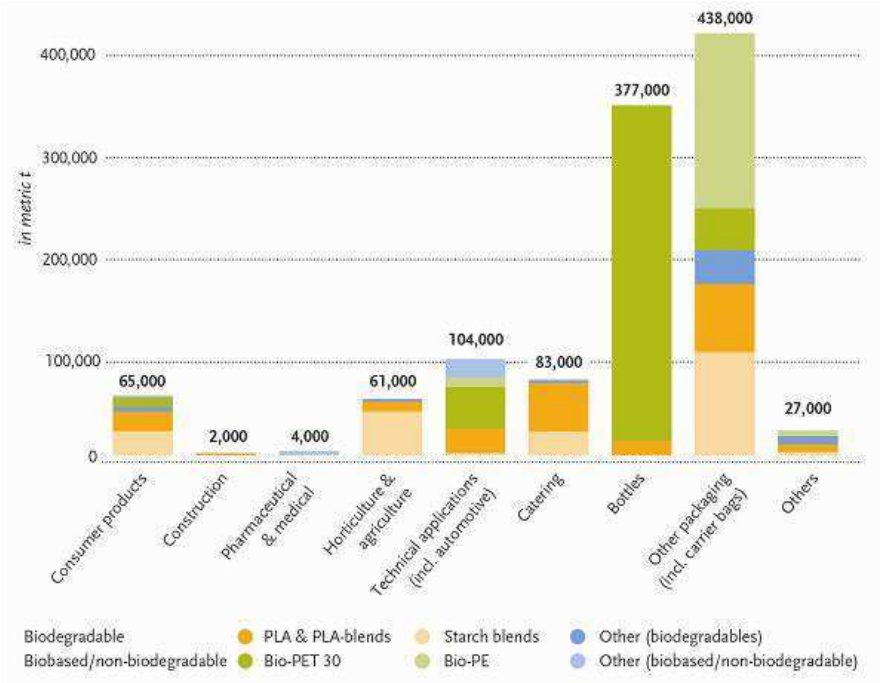


Figure I.6 : *Classement des capacités mondiales de production des bioplastiques selon leurs applications pour l'année 2011 (European Bioplastics, 2012)*

Différents facteurs favorisent aujourd'hui le développement des polymères biosourcés. Parmi ceux-ci, on peut citer la raréfaction des ressources fossiles (pétrole et gaz), qui entraîne une augmentation continue des prix des polymères pétrochimiques, et les considérations environnementales ayant trait au réchauffement climatique (diminution de l'émission de gaz à effet de serre…). Cependant, il reste de nombreux défis à relever afin d'améliorer les propriétés encore trop faibles de certains polymères biosourcés et de diminuer leurs coûts de production afin de les rendre plus compétitifs. Une attention toute particulière devra également être accordée à la limitation de l'utilisation de terres agricoles pour éviter toute compétition avec la production alimentaire et à la réduction des impacts environnementaux des polymères issus de ressources renouvelables.

I.2. Le polylactide

L'acide polylactique, ou polylactide, appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés habituellement à partir d'α-hydroxyacides [Garlotta, 2001]. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné.

L'acide lactique, ou acide 2-hydroxypropanoïque, est issu de la fermentation des sucres ou de l'amidon provenant d'agro-ressources telles que le maïs, la canne à sucre, la pomme de terre ou la betterave. Il s'agit d'une molécule chirale ; il existe deux stéréoisomères distincts de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I.7). La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [Gupta et Kular, 2007].

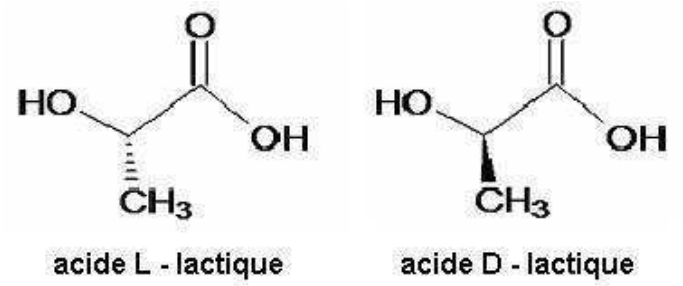


Figure I.7 : *Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique*

I.2.1. Synthèse

Carothers est l'un des premiers à s'être intéressé à la synthèse de l'acide polylactique à partir de l'acide lactique, dès 1932. Il obtint cependant un polymère de faible masse molaire possédant des propriétés mécaniques faibles [Carothers et al., 1932]. On confond souvent l'acide polylactique et le polylactide, car ils possèdent la même unité répétitive. La différence entre les deux termes vient du fait que l'acide polylactique est synthétisé directement à partir d'acide lactique alors que le polylactide est produit à partir de lactide.

Il existe différentes voies de synthèse de PLA de haute masse molaire : condensation/couplage de prépolymères, distillation azéotropique et polymérisation par ouverture de cycle du lactide (Figure I.8).

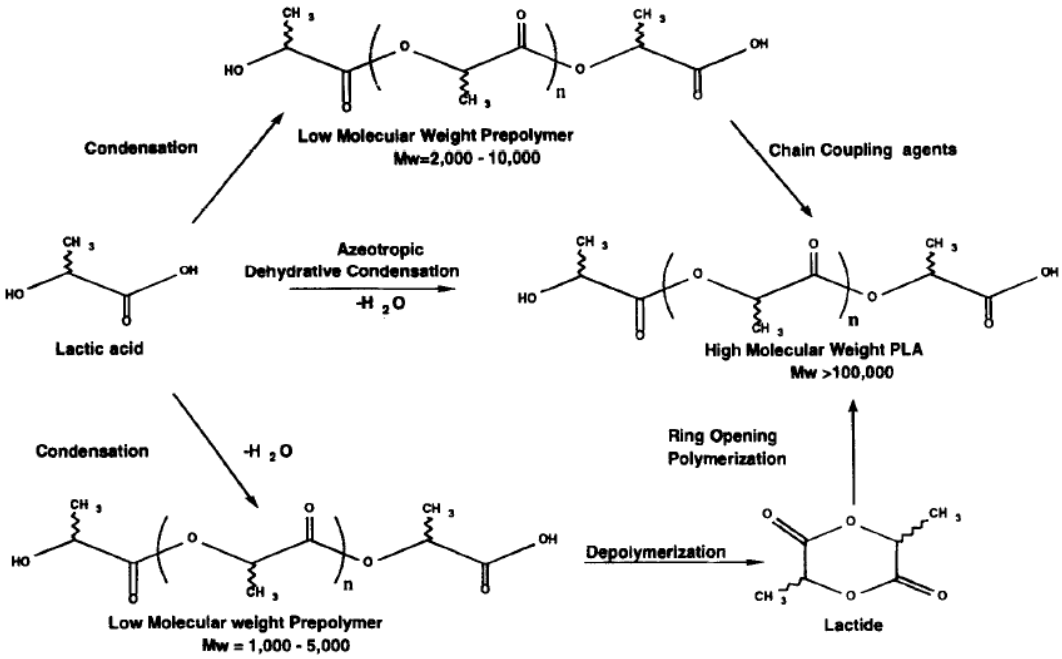


Figure I.8 : *Les différentes voies de synthèse du PLA (Lunt, 1998)*

Dans la première méthode, le PLA est synthétisé par polycondensation directe de l'acide lactique. Cependant, la polycondensation ne permet d'obtenir que des polymères de faible masse molaire en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Dès lors, il est nécessaire d'avoir recours à des agents de couplage ou des additifs favorisant l'estérification, ce qui entraîne un coût important [Garlotta, 2001].

La polymérisation par condensation azéotropique permet d'obtenir directement un polymère de haute masse molaire sans utiliser d'extenseurs de chaînes. Pour ce faire, l'acide lactique est distillé sous pression réduite pendant deux à trois heures à 130°C afin de retirer la majeure partie de l'eau produite par la réaction de condensation [Ajioka et al., 1995]. Ce procédé a été développé par la société Mitsui Toatsu Chemicals. Il a pour inconvénient d'utiliser une quantité relativement grande de catalyseur, qui se retrouve dans le produit final et qui peut être à l'origine de divers problèmes pendant la mise en œuvre ultérieure [Garlotta, 2001].

La méthode de synthèse du PLA la plus utilisée industriellement (notamment par NatureWorks) est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Dans un premier temps, un prépolymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température ; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [Ajioka et al., 1995]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques : le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide (Figure I.9). Les différents pourcentages des isomères de lactide formés dépendent de l'isomère d'acide lactique, de la température et du catalyseur utilisé [Hartmann, 1998]. Après purification, le lactide est utilisé pour la production du PLA de haute masse molaire par polymérisation par ouverture de cycle catalysée. Un grand nombre de catalyseurs peuvent être utilisés : on peut citer notamment les complexes à base d'étain [Groot et al., 2010].

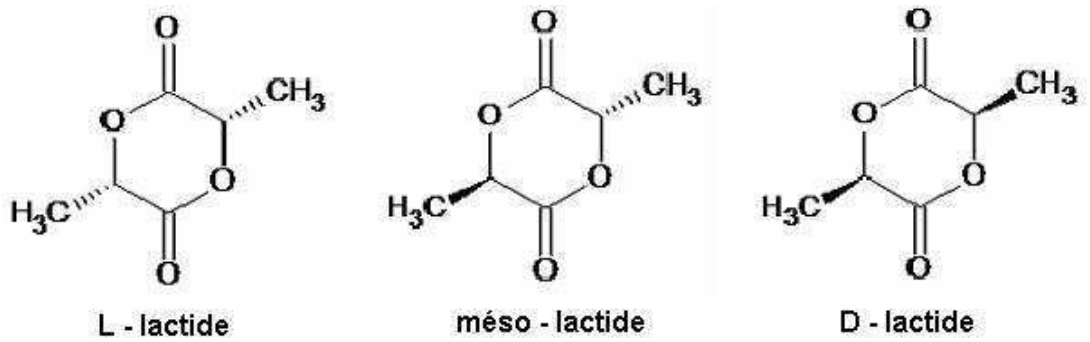


Figure I.9 : *Représentation des trois stéréo-isomères de lactide*

La mise en œuvre, la cristallisation et la dégradation du PLA dépendent de la structure et de la composition des chaînes et en particulier du ratio des énantiomères L et D de l'acide lactique. La structure stéréochimique du PLA peut être modifiée par copolymérisation de mélanges de différents isomères de lactide (L-, D-, méso-lactide). Les polymères ainsi obtenus sont amorphes ou semi-cristallins avec une température de fusion allant de 130 à 185°C [Groot et al., 2010]. L'homopolymère isotactique PLLA, synthétisé uniquement à partir de L-lactide, est un matériau semi-cristallin avec la température de fusion la plus élevée, tandis que les copolymères de PLA avec des taux importants d'isomères D ont une température de fusion plus faible et une vitesse de cristallisation beaucoup moins élevée ; on considère qu'ils sont totalement amorphes à partir d'un taux d'isomère D compris entre 12 et 15 % [Groot et al., 2010].

I.2.2. Propriétés

Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques, ainsi qu'au vieillissement physique du PLA.

a) Propriétés thermiques et cristallisation

- ***Propriétés thermiques :***

Le PLA peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusque 40 %. Les PLA contenant plus de 93 % d'acide lactique L sont semi-cristallins alors que les PLA contenant entre 50 et 93 % d'acide lactique L sont totalement amorphes [Auras et al., 2004]. Par exemple, le PLLA présente une température de fusion comprise entre 170 et 183°C et une température de transition vitreuse comprise entre 55 et 65°C, alors que le PDLLA a une température de transition vitreuse de 59°C [Gupta et Kumar, 2007]. Dorgan et al. (2005) ont montré que la température de transition vitreuse du PLA augmente avec la masse molaire et le taux d'isomère L (Figure I.10).

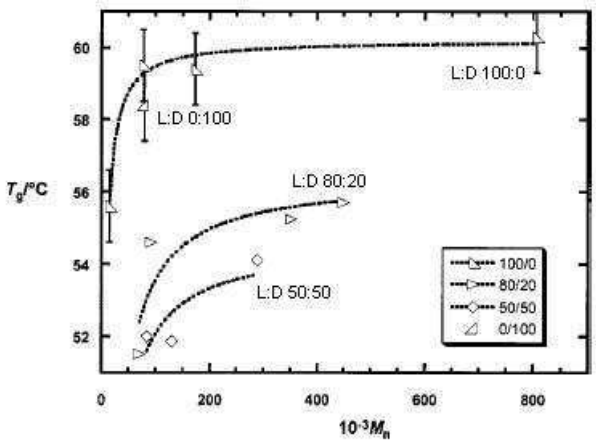


Figure I.10 : *Température de transition vitreuse de polylactides contenant différents taux d'isomères L en fonction de la masse molaire (Dorgan et al., 2005)*

La Figure I.11 montre les différents états des polylactides amorphes et semi-cristallins de masses molaires élevées [Auras et al., 2004]. Il est important de connaître les températures de transition des différents PLA et leurs propriétés sur les différentes plages de températures pour pouvoir mieux identifier leurs applications. En dessous de la température de relaxation β, le PLA amorphe est complètement fragile. Entre T_β et T_g, le PLA amorphe subit un vieillissement physique et peut montrer une fracture fragile ou ductile. Dans la zone de transition comprise entre 110 et 150°C, le PLA caoutchoutique devient visqueux. Enfin, le PLA amorphe se décompose entre 215 et 285°C (Figure I.11a). Pour les PLA semi-cristallins, la température de transition vitreuse indique la transition fragile-ductile. La température de fusion maximale pour les polylactides ne contenant qu'un seul isomère (L ou D) est d'environ 180°C (Figure I.11b).

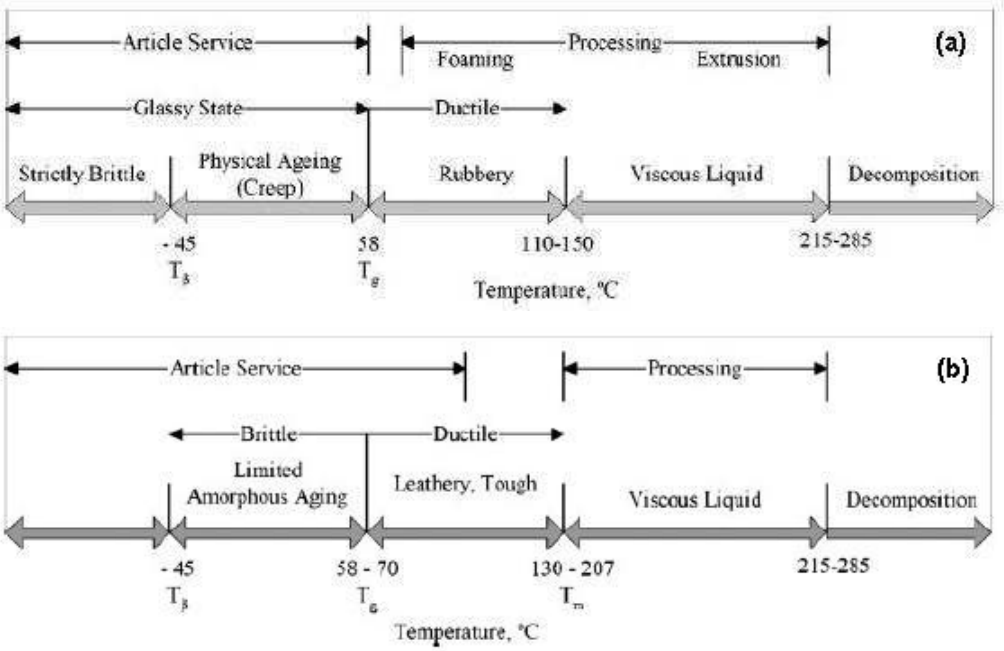


Figure I.11 : *Etats métastables de polylactides de masses molaires élevées : (a) amorphes ; (b) semi-cristallins (Auras et al., 2004, adapté de Witzke, 1997)*

- ***Cristallisation :***

La microstructure du PLA a été beaucoup étudiée au cours des dernières années, car le niveau de cristallinité détermine une grande partie des propriétés du PLLA (mécaniques, thermiques, chimiques, biodégradation) ; notons que l'homopolymère PLLA a reçu plus d'attention en raison de sa plus longue histoire et de son importance dans le domaine médical.

Le PLA est un matériau polymorphe : il peut se présenter sous différentes structures cristallines (les formes α, β et γ) selon ses conditions de préparation [Pan et Inoue, 2009]. La cristallisation depuis l'état fondu ou à partir d'une solution mène à la formation de la forme α, qui est la plus commune [De Santis et Kovacs, 1968 ; Miyata et Masuko, 1997]. La forme β est obtenue par étirage de fibres de PLLA à haute température avec un rapport d'étirage élevé [Eling et al., 1982]. Enfin, Cartier et al. (2000) ont obtenu la forme γ par cristallisation épitaxiale sur un substrat cristallin d'hexaméthylbenzène.

Kawai et al. (2007) ont décrit une autre forme cristalline pour le PLLA: il s'agit d'une forme désordonnée, nommée α', qui est obtenue à une température de cristallisation inférieure à 90°C, alors que le PLLA cristallise selon la forme α pour une température supérieure à 120°C. Zhang et al. (2008) ont montré que la phase α' se transforme en phase α pendant le chauffage, entraînant lors de mesures de calorimétrie différentielle à balayage l'apparition d'un petit pic exothermique avant la fusion de la phase α.

Enfin, il existe également une forme stéréocomplexe qui résulte du mélange de PLLA et de PDLA. Ikada et al. (1987) ont montré que la structure cristalline obtenue est différente de celle de chacun des deux homopolymères et que la température de fusion du PLA stéréocomplexe peut atteindre 230°C.

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont identifié l'existence d'une fraction amorphe rigide (RAF) dans plusieurs polymères, dont le PLA. Il s'agit de la partie de la phase amorphe qui ne relaxe pas au passage de la transition vitreuse [Menczel et Wunderlich, 1981 ; Suzuki et al., 1985]. Ainsi, le PLA peut être décrit [Delpouve et al., 2008 ; Zuza et al., 2008] selon un modèle à trois phases : la phase cristalline et deux fractions de phases amorphes : la fraction amorphe mobile (MAF) et la fraction amorphe rigide (RAF).

La compréhension du comportement de cristallisation du PLA est cruciale dans le cadre de l'amélioration de ses propriétés thermiques, optiques et mécaniques ainsi que de ses propriétés barrières. De très nombreuses études ont porté sur l'amélioration de la cinétique de cristallisation du PLA par ajout d'agents nucléants afin d'augmenter sa densité de nucléation ou de plastifiants permettant d'augmenter la mobilité des chaînes [Saeidlou et al., 2012].

Différents auteurs ont mis en évidence l'influence de la cristallinité sur les propriétés barrières du PLA. Tsuji et al. (2006) ont montré que plus le taux de cristallinité du PLA est important, plus la perméabilité à la vapeur d'eau est faible. Par contre, aucun effet notable de la masse molaire et du ratio d'isomères L et D sur les valeurs de perméabilité n'a pu être mis en évidence. Courgneau et al. (2012)

et Guinault et al. (2012) ont étudié les propriétés barrières du PLA à différents gaz (hélium et oxygène). Ils ont montré que la perméabilité à ces gaz diminuait légèrement avec le taux de cristallinité. En revanche, ils n'ont observé aucun effet du polymorphisme du PLA (cristallisation sous la forme α et α') sur ses propriétés barrières aux gaz.

On peut également noter que l'apparence du PLA est affectée par le taux de cristallinité. Les PLA amorphes ou faiblement cristallins sont des matériaux clairs et transparents tandis que le PLA fortement cristallin est un matériau blanc opaque [Dorgan, 2010].

b) Rhéologie et stabilité thermique

La rhéologie à l'état fondu des matériaux polymères reflète la relation entre la structure moléculaire et les propriétés dynamiques. Parmi ces propriétés, la viscosité et l'élasticité du polymère fondu sont d'une importance capitale pour la mise en forme des plastiques [Dorgan, 2010]. Les facteurs intrinsèques affectant la rhéologie du PLA sont la distribution de masse molaire, la composition (ratio d'isomères L et D) et la stabilité thermique [Henton et al., 2005].

- ***Rhéologie*** **:**

La viscosité à taux de cisaillement nul η_0 et le comportement rhéofluidifiant du PLA ont été étudiés par de nombreux groupes de recherche [Cooper-White et Mackay, 1999 ; Dorgan et al., 2000 ; Lehermeier et Dorgan, 2001 ; Palade et al., 2001]. Cooper-White et Mackay (1999) se sont intéressés à l'effet de la masse molaire (en étudiant des polylactides de masse molaire allant de 2000 à 360 000 g/mol) sur les propriétés rhéologiques du PLLA. Ils ont montré que les PLLA de faible masse molaire (M_w = 40 000 g/mol) ont un comportement quasi-newtonien pour des taux de cisaillement représentatifs de ceux atteints pendant le procédé d'extrusion de films, alors que les polymères de masse molaire plus importante se comportent comme des fluides pseudo-plastiques classiques. De plus, ils ont constaté que la viscosité à taux de cisaillement nul dépendait de la longueur de chaîne selon une relation à la puissance 4 (M_w^4). Cependant, des travaux ultérieurs ont montré que cette valeur relativement élevée était due à un trop faible nombre d'échantillons testés et au phénomène de dégradation. Ainsi, Palade et al. (2001) ont montré que, pour des échantillons stabilisés contre la dégradation thermique, la viscosité η_0 du PLA suit une loi d'échelle selon la valeur de 3,4 habituellement obtenue pour les polymères linéaires flexibles. Ils ont également constaté que le PLA obéit à la loi de Cox-Merz sur un large domaine dans la région rhéofluidifiante.

- ***Stabilité thermique*** **:**

Comme la majorité des polyesters aliphatiques, le PLA présente une stabilité thermique médiocre en milieu fondu. De nombreuses réactions à l'origine de la diminution de la masse molaire du PLA peuvent se produire pendant la mise en forme sous l'effet de la température, du temps de séjour et du cisaillement [Södergard et Stolt, 2002 ; Lim et al., 2008] : hydrolyse due aux traces d'eau restantes, dépolymérisation selon le mécanisme de rétroscission (« back-bitting »), coupure de chaîne

aléatoire thermo-oxydante, réactions de transestérifications intermoléculaire et intramoléculaire menant à la formation d'oligomères cycliques d'acide lactique ou de lactide de faible masse molaire [McNeill et Leiper, 1985 ; Kopinke et al., 1996].

La cinétique d'hydrolyse dépend de la concentration en eau et en restes de catalyseur utilisé lors de la polymérisation [Henton et al., 2005]. Ainsi, pour diminuer la dégradation thermique du PLA, il est recommandé de sécher convenablement le polymère avant l'opération de mise en forme afin d'éviter la réaction d'hydrolyse en milieu fondu. L'élimination des traces résiduelles de catalyseur et de monomère permet également d'améliorer la stabilité thermique du PLA [Lim et al., 2008]. Des agents stabilisants peuvent aussi être employés afin de limiter la dégradation du PLA. Par exemple, l'ajout de petites quantités de tris-(nonylphényl)phosphite (TNPP) permet de stabiliser la viscosité pendant les essais rhéologiques [Lehermeier et Dorgan, 2001 ; Palade et al., 2001]. Cicero et al. (2002) expliquent que le mécanisme le plus probable pour expliquer la stabilisation de la masse molaire du PLA par les phosphites est l'extension de chaîne.

c) Propriétés mécaniques

Le PLA présente des propriétés mécaniques relativement bonnes, avec un module élastique de l'ordre de 3 à 4 GPa et une résistance à la traction allant de 50 à 70 MPa. Cependant, son allongement à la rupture faible (de 2 à 10 %) limite son utilisation. Avec une température de transition vitreuse généralement comprise entre 60 et 70°C, il est fragile à température ambiante et se rompt selon un mécanisme par craquelage (« crazing ») [Perego et Cella, 2010].

Le Tableau I.1 compare les propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET. On constate que la résistance au choc Izod entaillé du PLLA est proche de celle du PS et que le PLLA a une résistance à la traction et un module élastique comparable au PET.

	PLLA	**PS**	**PET**
Densité	1,26	1,05	1,4
Résistance à la traction (MPa)	59	45	57
Module élastique (MPa)	3,8	3,2	2,8 - 4,1
Allongement à la rupture (%)	4 - 7	3	300
Choc Izod entaillé (J/m)	26	21	59
Température de fléchissement sous charge (°C)	55	75	67

Tableau I.1 : *Comparaison des propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET (d'après Anderson et al., 2008)*

Perego et al. (1996) ont étudié l'effet de la masse molaire et de la cristallinité sur les propriétés mécaniques du polylactide. Ils ont montré que les propriétés mécaniques des PLA de masse molaire

plus élevée sont légèrement meilleures que celles des PLA de plus faible masse molaire. Ils ont également constaté que le PLLA recuit avait de meilleures propriétés mécaniques que le PLLA non recuit et ont expliqué cette différence par le taux de cristallinité plus important dû à l'étape de recuit. L'amélioration de la résistance mécanique du PLLA grâce au recuit a également été mise en évidence par Park et al. (2004-1).

Grjpma et al. (2002) ont montré que la résistance au choc du PLA est relativement sensible à l'entaille et que plus le rayon de l'entaille est petit, plus la résilience est faible. Ainsi, ils ont obtenu une résilience de 12,3 kJ/m² pour un échantillon non entaillé, de 2,2 kJ/m² pour un échantillon entaillé avec un rayon de 1 mm et de 1,2 kJ/m² pour un échantillon entaillé avec un rayon de 0,1 mm (essais de choc en configuration Izod).

Nous avons vu que le PLA possède des propriétés mécaniques correctes, mais que l'allongement à la rupture et la tenue au choc doivent être améliorés pour pouvoir rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques. Pour ce faire, plusieurs voies ont été étudiées : la plastification, la modification de la structure chimique du PLA et le mélange avec d'autres polymères ou des charges renforçantes. Une littérature abondante traite du renforcement du PLA ; elle sera en partie abordée dans la Partie III du présent chapitre.

d) Vieillissement physique

Le PLA, à l'instar de nombreux autres polymères, est affecté par le vieillissement physique lorsqu'il se trouve à une température inférieure à sa température de transition vitreuse.

Le vieillissement physique englobe une très grande variété de comportements, qui sont tous liés par le même phénomène : l'observation d'un changement d'une propriété du polymère en fonction du temps de stockage, à une température constante, dans un état de contrainte nul et sans aucune autre influence extérieure. De nombreuses propriétés telles que le volume spécifique, l'enthalpie, le comportement mécanique ou la réponse diélectrique, peuvent être affectées par le vieillissement. Le terme « physique » permet de distinguer ce phénomène du vieillissement chimique ou biologique. En effet, dans ces deux derniers cas, le changement de propriétés du matériau est accompagné de changements irréversibles de sa structure, impliquant par exemple la rupture de liaisons atomiques. Au contraire, le vieillissement physique implique seulement des changements réversibles des propriétés du polymère, sans modification irréversible de sa structure [Hutchinson, 1995].

La situation la plus commune pour laquelle le vieillissement physique peut être observé est lorsqu'un polymère amorphe est refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse. En effet, lorsqu'ils se trouvent en dessous de leur température de transition vitreuse, les polymères amorphes sont dans un état hors d'équilibre thermodynamique, alors qu'ils atteignent très facilement leur état d'équilibre à une température supérieure à leur T_g [Hutchinson, 1995].

Les PLA faiblement cristallins ont une tendance à subir un vieillissement rapide en quelques jours dans des conditions ambiantes [Celli et Scandola, 1992 ; Cai et al., 1996]. Pour des échantillons

amorphes de PLLA stockés à température ambiante après une trempe depuis l'état fondu, Celli et Scandola (1992) et Cai et al. (1996) ont constaté l'apparition d'un pic endothermique sur les thermogrammes de DSC au niveau de la transition vitreuse (Figure I.12). L'aire sous ce pic de relaxation enthalpique augmente avec le temps, très rapidement au début de la phase de vieillissement, puis plus lentement. Pan et al. (2007) expliquent ce phénomène par une réduction du volume libre due à la relaxation structurale du matériau : l'échantillon vieilli a un volume libre plus petit ainsi qu'une enthalpie et une énergie potentielle plus faible que l'échantillon non vieilli. Par conséquent, lors du chauffage dans l'appareil de DSC, une énergie plus importante est nécessaire pour la transition vitreuse, ce qui entraîne une augmentation de l'aire sous le pic endothermique.

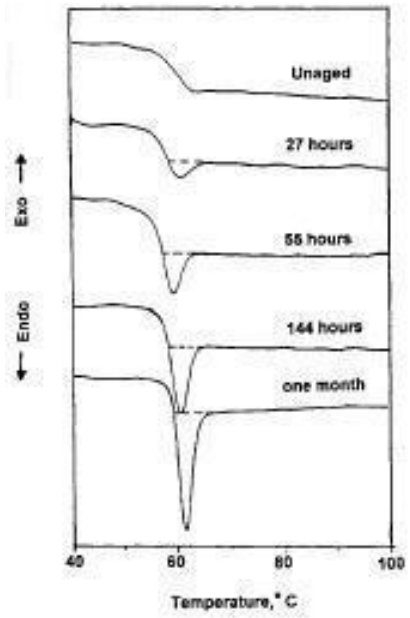


Figure I.12 : *Thermogramme DSC au voisinage de la transition vitreuse pour des échantillons de PLLA vieillis à température ambiante pendant différents temps (Cai et al., 1996)*

La température de stockage de l'échantillon est un paramètre très important pour déterminer l'étendue du vieillissement physique [Celli et Scandola, 1992]. Le vieillissement est d'autant plus rapide que l'on se rapproche de la température de transition vitreuse. En revanche, pour des températures très faibles par rapport à T_g, le vieillissement est extrêmement lent et ses effets disparaissent.

D'autre part, différents auteurs ont montré que le vieillissement physique du PLA a des conséquences sur ses propriétés mécaniques [Pan et al., 2007 ; Gamez-Perez et al., 2011]. Ainsi, Pan et al. (2007) ont montré que l'allongement à la rupture d'échantillons vieillis est considérablement diminué, alors que la contrainte d'écoulement et le module d'Young augmentent légèrement (Figure I.13). Les échantillons de PLLA non vieillis sont ductiles et flexibles : une striction se forme durant l'essai de traction et l'allongement à la rupture atteint 300 %. En revanche, les échantillons vieillis pendant 144 heures ont un comportement fragile.

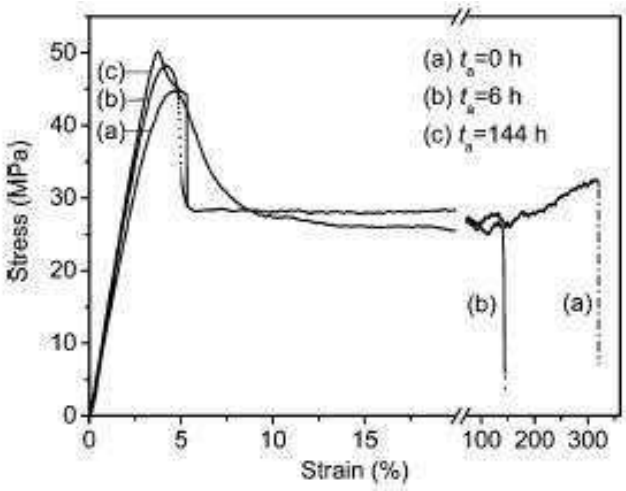


Figure I.13 : *Courbes contrainte – déformation de différents échantillons de PLLA : (a) non vieilli ; (b) vieilli à 25°C pendant 6 h ; (c) vieilli à 25°C pendant 144 h (Pan et al., 2007)*

Le vieillissement physique du PLA peut donc avoir des conséquences importantes sur les propriétés macroscopiques du matériau. Cependant, relativement peu d'intérêt a été accordé à l'étude de ce phénomène lors de la réalisation de mélanges à base de PLA et aucun mécanisme précis n'a été proposé à notre connaissance concernant le mode d'action du vieillissement physique.

I.2.3. Applications et marché

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants dégradables, à cause de son coût de production important. Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité [Anderson et al., 2008]. La création d'une coentreprise entre Cargill Inc. et The Dow Chemical Company en 1997 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de NatureWorks LLC au début des années 2000 [Auras et al., 2010]. Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications.

Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité [Anderson et al., 2008]. On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction, etc. [Shen et al., 2009]. Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs biomédicaux et en particulier pour la libération lente de médicaments, alors que le PLLA semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [Perego et Cella, 2010].

En 2011, le PLA a représenté environ 16 % des capacités mondiales de production de bioplastiques, soit un peu moins de 200 000 tonnes par an [European Bioplastics, 2012]. Le marché du polylactide est dominé par NatureWorks LLC, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140 000 tonnes par an aux Etats-Unis. Les produits sont vendus sous les noms de marque NatureWorks® et Ingeo™. La matière première utilisée par NatureWorks LLC pour la fabrication du PLA est le maïs, en raison de sa grande disponibilité, de son faible coût et de sa haute teneur en amidon. D'autres sociétés conduisent actuellement des projets de développement d'unités pilotes, qui permettront à terme d'augmenter les capacités de production du PLA [Shen et al., 2009].

I.3. Les polyhydroxyalcanoates

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polymères thermoplastiques naturels produits par de nombreux microorganismes. Leur structure chimique générale est donnée sur la Figure I.14.

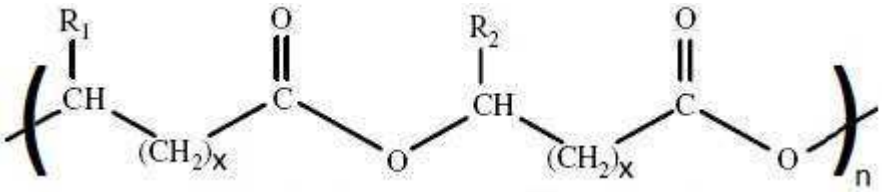


Figure I.14 : *Représentation de la structure générale des polyhydroxyalcanoates*

La longueur des groupes alkyles (R_1 et R_2) peut varier d'un atome de carbone à plus de 14 atomes de carbone. Il existe trois grandes classes de PHA, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'unité monomère : on parle de PHA à chaînes courtes (scl) si le groupe alkyle comporte 1 ou 2 atomes de carbone, de PHA à chaînes moyennes (mcl) pour 3 à 13 atomes de carbone et de PHA à chaînes longues pour plus de 14 atomes de carbone. Les valeurs pour x varient de 1 à 4 selon les PHA et le degré de polymérisation n peut être compris entre 100 et 30 000 [Philip et al., 2007].

I.3.1. Modes d'obtention

Le premier membre de la famille des polyhydroxyalcanoates a été découvert par Lemoigne en 1927 : il a pu extraire avec du chloroforme des inclusions présentes dans des bactéries *Bacillus megaterium* et a pu identifier le poly(3-hydroxybutyrate) [Lemoigne, 1927], que l'on note P(3HB) (Figure I.15). A partir des années 1970, d'autres hydroxyalcanoates (HA) que le 3-hydroxybutyrate ont été mis en évidence : le 3-hydroxyvalérate (3HV) et le 3-hydroxyhexanoate (3HHx) [Sudesh et al., 2000]. Plus de 100 unités monomériques hydroxyalcanoates différentes sont connues de nos jours et permettent de produire des PHA ayant des propriétés très variées [Steinbüchel et Valentin, 1995].

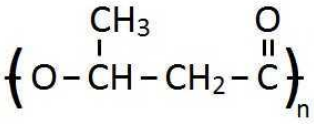


Figure I.15 : *Formule chimique du P(3HB)*

Les polyhydroxyalcanoates de haute masse molaire sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules, sous la forme d'inclusions insolubles, par une grande variété de bactéries [Anderson et Dawes, 1990]. Les bactéries fabriquent et stockent le PHA lorsqu'elles sont privées de tous les éléments nutritifs nécessaires à la division de la cellule et sont mises en présence d'une importante source de carbone (acides gras, alcanes, carbohydrates simples, déchets issus de mélasses de betterave et de canne…) [Sudesh et al., 2000]. La polymérisation est assurée par une enzyme, nommée « PHA synthase », dont il existe différents types. Une autre enzyme, nommée « PHA dépolymerase », permet de dépolymériser les inclusions de PHA et ainsi de rendre à nouveau disponible l'excès de carbone pour la bactérie. Différentes voies métaboliques de biosynthèse de PHA existent, mettant en jeu différentes enzymes et des sources de carbone variées [Sudesh et al., 2000] ; elles ne sont pas explicitées dans le présent manuscrit.

Les PHA constituent un matériau de stockage idéal de carbone et d'énergie en raison de leur faible solubilité et de leur grande masse molaire, qui exerce une pression osmotique négligeable sur la cellule bactérienne [Dawes et Senior, 1973]. Certaines bactéries peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées ; ainsi, on peut voir sur la Figure I.16 des sections de bactéries remplies d'inclusions de PHA.

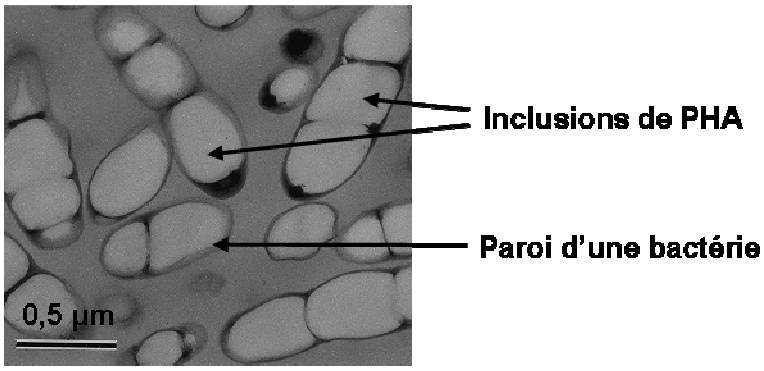


Figure I.16 : *Image de sections fines de bactéries contenant une grande quantité de PHA (plus de 90 % de la masse sèche de la cellule), prise par microscopie électronique à transmission (Sudesh et al., 2000)*

Le procédé industriel d'obtention des PHA a lieu en deux étapes : la fermentation bactérienne, puis l'extraction et la purification. La phase de fermentation a pour but de faire accumuler les inclusions de PHA au sein des bactéries ; elle est très dépendante de la nature du microorganisme utilisé. Ensuite, les cellules contenant le polymère doivent être extraites par des méthodes de séparation telles que la centrifugation ou la filtration. Deux méthodes différentes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère. La plus conventionnelle est l'extraction du PHA des cellules à l'aide de différents solvants. Elle est basée sur la solubilité des PHA dans le chloroforme et leur insolubilité dans le méthanol, mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. Le second protocole consiste à traiter les cellules bactériennes avec un cocktail d'enzymes afin de solubiliser et retirer les composants cellulaires autres que le PHA en laissant le polymère intact [Suriyamongkol et al., 2007]. Le polymère obtenu est ensuite purifié.

Grâce à des microorganismes génétiquement modifiés, les chercheurs ont pu produire des PHA ayant des propriétés physiques variées. On peut citer l'exemple de la bactérie *E. coli* recombinante, qui permet d'obtenir des PHA à partir d'une grande variété de sources de carbone avec des coûts réduits [Sudesh et al., 2000]. En outre, la production de PHA à grande échelle par des plantes transgéniques sera peut-être rendue possible prochainement. Par exemple, Monsanto a développé une modification génétique de plantes pour les faire produire de petites quantités de PHBV [Slater et al., 1999]. Cependant, un important travail de recherche est encore nécessaire pour que ce mode de production de PHA devienne économiquement viable : le défi majeur consiste à obtenir des rendements supérieurs à 15 % (masse sèche de polymère) sans compromette la croissance et le développement de la plante [Suriyamongkol et al., 2007].

Enfin, on peut noter que la majorité des PHA peuvent être obtenus par synthèse chimique classique à partir de lactones substituées [Müller et Seebach, 1993]. Par exemple, le PHBV peut être produit par polymérisation par ouverture de cycle de butyrolactone et de valérolactone en présence d'un catalyseur.

I.3.2. Propriétés

Nous avons vu qu'il existe un grand nombre de PHA différents. Leurs propriétés varient selon leur composition, mais la plupart des grades de PHA se rapprochent des polyoléfines. Dans cette partie, nous nous intéresserons essentiellement aux propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques des PHA.

a) Propriétés thermiques et cristallisation

Le PHA le plus connu est le poly-3-hydroxybutyrate P(3HB) (qui sera noté PHB par la suite). Il a une structure parfaitement isotactique : il ne contient que des unités monomères hydroxybutyrate de configuration (R). Ceci est dû à la stéréospécificité de l'enzyme de polymérisation, la « PHA synthase » [Anderson et Dawes, 1990]. Son taux de cristallinité est compris entre 55 et 80 %, alors que les macromolécules à l'intérieur des bactéries in vivo sont amorphes et se présentent sous la forme d'inclusions mobiles insolubles dans l'eau. Les masses volumiques du PHB cristallin et amorphe sont respectivement de 1,26 et de 1,18 g/cm^3 [Sudesh et al., 2000]. A l'instar du PLA, le PHB est un matériau polymorphe. Il peut cristalliser selon deux formes différentes : les formes α et β. Dans les conditions de cristallisation classiques (depuis l'état fondu ou en solution), il se forme généralement uniquement des cristaux de type α [Pan et Inoue, 2009]. La température de transition vitreuse du PHB est d'environ 4°C, alors que sa température de fusion est proche de 180°C.

En jouant sur la composition des PHA, il est possible de faire varier notablement leur température de transition vitreuse et leur température de fusion [Sudesh et al., 2000]. Les copolymères de PHA « Nodax », développés par la société Procter & Gamble, comprennent des unités 3-hydroxybutyrate (3HB) et une quantité relativement faible d'unités comonomères 3-hydroxyalcanoate

à chaîne moyenne (mcl-3HA). Ces unités mcl-3HA sont plus grandes que le 3-hydroxyvalérate (3HV): elles comprennent des groupes latéraux comportant au moins trois atomes de carbone. La forme la plus simple de cette classe de copolymères est le poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate) (P(3HB-*co*-3HHx), noté PHBHHx par la suite), qui possède des unités 3HB et 3-hydroxyhexanoate (3HHx) (Figure I.17) [Noda et al., 2005]. Les copolymères « Nodax » ont des propriétés thermiques similaires à celles du polyéthylène. L'incorporation d'unités mcl-3HA permet d'abaisser la cristallinité et la température de fusion des PHA : l'effet perturbateur des groupes latéraux est similaire à celui obtenu par l'incorporation d'α-oléfines de longueur de chaîne moyenne pour produire du polyéthylène basse densité linéaire.

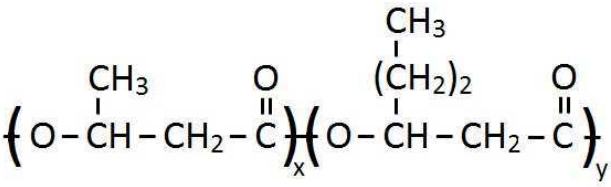


Figure I.17 : *Formule chimique du P(3HB-co-3HHx)*

Doi et al. (1995) ont étudié la structure et les propriétés physiques de PHBHHx contenant de 0 à 25 % en mol de comonomères hydroxyhexanoates (HHx). Ils ont montré que la température de fusion diminue de 177 à 52°C lorsque la fraction de comonomères HHx augmente de 0 à 25 %. Dans le même temps, la température de transition vitreuse diminue de 4 à -4°C.

b) Rhéologie et stabilité thermique

Un des principaux inconvénients des PHA est leur faible stabilité thermique. En effet, ils se dégradent rapidement aux températures classiques de mise en œuvre à l'état fondu [Harrison et Melik, 2006]. Par exemple, dans le cas du PHB, qui a une température de fusion d'environ 180°C, la température de mise en œuvre doit être au moins de 190°C. A cette température, la dégradation thermique est très rapide et le temps de séjour maximum acceptable dans l'outil de mise en forme est seulement de quelques minutes [Janigova et al., 2002].

L'étude des propriétés rhéologiques à l'état fondu des PHA est importante, et ce à plusieurs titres. D'une part, elle permet de connaître le comportement rhéologique de cette famille de polymères afin d'optimiser les conditions de mise en œuvre. D'autre part, les mesures rhéologiques sont un moyen de déterminer la cinétique de dégradation, car les propriétés rhéologiques sont très dépendantes de la masse molaire [Partini et al., 2009].

De nombreuses études réalisées sur le PHB et le PHBV ont montré que la dégradation a lieu rapidement au niveau de la température de fusion selon un processus aléatoire de coupure de chaîne (élimination cis du groupe ester) [Hablot et al., 2008]. Les premiers travaux sur le sujet ont été menés par Grassie et al. (1984-1,2,3). Ils ont montré que les sous-produits principaux de la réaction de dégradation du PHB sont l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire au cours du temps passé à l'état fondu est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes de

polyhydroxyalcanoate. Ce processus de dégradation se produit quasiment exclusivement selon un mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes (Figure I.18), avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position β par rapport à la liaison ester [Grassie et al., 1984-3 ; Lehrle et al., 1995]. Kunioka et Doi (1990) ont montré que la dégradation thermique de différents P(3HB-*co*-3HV) et P(3HB-*co*-4HB) suit le même mécanisme que dans le cas du PHB. En revanche, pour les PHA à chaînes latérales moyennes, le mécanisme de coupure de chaîne aléatoire semble impliquer plutôt une scission de chaînes α par hydrolyse des liaisons esters [Sin et al., 2010].

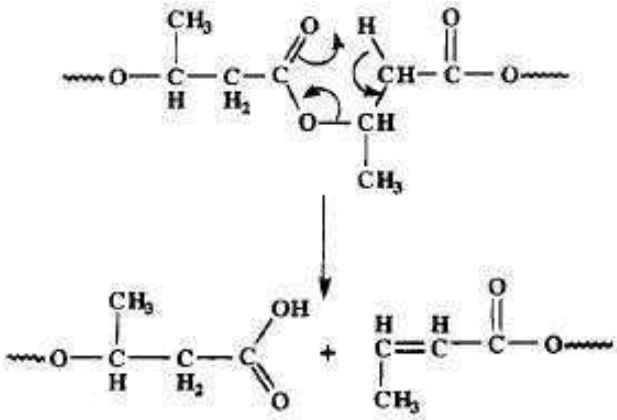


Figure I.18 : *Mécanisme de coupure de chaîne aléatoire sur le PHB (Lehrle et al., 1995)*

Les propriétés rhéologiques en régime dynamique et la cinétique de dégradation thermique du PHBHHx, un des copolymères de la famille des « Nodax », ont également été étudiées. Liao et al. (2009) ont montré que la viscosité du PHBHHx approche un plateau newtonien pour les pulsations faibles, puis commence à décroître lorsque la fréquence angulaire augmente ; la viscosité à taux de cisaillement nul η_0 suit approximativement la loi de puissance classique $M_w^{3,4}$ en fonction de la masse molaire en poids. Daly et al. (2005) ont constaté que la viscosité du PHBHHx diminue de manière très rapide lors des essais de balayages en temps pour des températures supérieures à 165°C et que le phénomène de dégradation suit une cinétique du premier ordre.

c) Propriétés mécaniques

La famille de polyesters PHA offre une grande variété de matériaux polymères possédant des propriétés variées, allant de plastiques durs cristallins aux caoutchoucs élastiques.

Les propriétés mécaniques du PHB telles que le module d'Young et la résistance à la traction sont proches de celles du polypropylène isotactique (Tableau I.2). L'allongement à la rupture du PHB (5 %) est cependant beaucoup plus faible que celui du PP (400 %) [Sudesh et al., 2000]. Le PHB est donc un matériau rigide et fragile, ce qui est un facteur limitant dans ses applications. La fragilité du PHB peut s'expliquer par la formation de sphérolites de très grande taille à partir de peu de germes lors de la cristallisation [Ha et Cho, 2002].

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation to break (%)	Young's modulus (GPa)
P(3HB)	40	5	3.5
P(3HB-*co*-20 mol% 3HV)	20	50	0.8
P(3HB-*co*-6 mol% 3HA)[a]	17	680	0.2
Polypropylene	38	400	1.7
Low-density polyethylene	10	620	0.2

[a] 3HA units: 3-hydroxydecanoate (3 mol%), 3-hydroxydodecanoate (3 mol%), 3-hydroxyoctanoate (<1 mol%), 3-hydroxy-*cis*-5-dodecenoate (<1 mol%).

Tableau I.2 : *Comparaison des propriétés mécaniques de différents PHA avec le polypropylène et le polyéthylène basse densité (d'après Sudesh et al., 2000)*

L'introduction de comonomères hydroxyalcanoates dans le PHB permet d'améliorer notablement ses propriétés mécaniques [Doi, 1990]. Les copolyesters à base de PHB sont en général beaucoup plus ductiles et élastiques que le PHB, comme le montrent les données présentées dans le Tableau I.2. Ainsi, l'introduction de 6 % en mol de différentes unités hydroxyalcanoates à chaînes moyennes permet d'atteindre un allongement à la rupture de 680 %. Le film de P(3HB-*co*-3HA) obtenu est flexible et ses propriétés sont similaires à celles du polyéthylène basse densité [Matsusaki et al., 2000].

D'autres pistes ont également été explorées afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'homopolymère PHB. De Koning et al. (1994) ont montré que le PHB peut être renforcé par un simple traitement de recuit après l'étape de cristallisation initiale. L'ajout de différents plastifiants dans le PHB permet d'augmenter sa flexibilité pour des taux massiques supérieurs à 20 % [Savenkova et al., 2000]. Le même effet a été observé sur le PHBV par Choi et Park (2004) : ils ont montré que l'ajout de citrate triéthylique (TEC) permet d'améliorer notablement la résistance à l'impact et l'allongement à la rupture du PHBV.

Nous avons vu que les polyhydroxyalcanoates (en particulier le PHB) ont des inconvénients non négligeables qui limitent considérablement leurs applications : ils ont une faible stabilité thermique, un comportement mécanique fragile et un prix élevé. Afin d'améliorer les propriétés des PHA, il existe deux grandes méthodes différentes : la modification de leur structure par l'incorporation de comonomères et le mélange avec d'autres polymères. Cette deuxième méthode sera abordée dans la suite de ce chapitre (Partie III).

I.3.3. Applications et marché

Les PHA ont un intérêt industriel important pour des applications variées du fait de leurs propriétés de biodégradabilité et/ou de biocompatibilité. Les applications potentielles des polyhydroxyalcanoates sont nombreuses et couvrent de nombreux domaines : emballage, médecine, agriculture, nanocomposites, mélanges de polymères et synthèse chirale [Philip et al., 2007].

Les PHA ont été utilisés depuis longtemps pour fabriquer des produits de la vie courante, notamment des matériaux d'emballages. Ainsi, dès 1990, Wella AG a lancé en Allemagne une bouteille de shampoing fabriquée avec un copolymère de PHB et de PHV (sous le nom commercial BIOPOL). Divers articles jetables comme des rasoirs, des couches, des sacs de courses ont également été réalisés avec des PHA [Philip et al., 2007 ; Chen, 2009]. Cependant, malgré ces initiatives, les PHA n'ont pas encore réussi à s'imposer sur le marché concurrentiel de l'emballage et des articles jetables.

La médecine constitue un autre champ d'application important des PHA. Ainsi, le P(3HB), le P(3HB-3HV), le P(4HB), le poly-3-hydroxyoctanoate (P(3HO)) et le P(3HB-3HHx) sont fréquemment employés, par exemple dans la fabrication de plaques osseuses, de sutures chirurgicales, d'endoprothèses vasculaires ou d'autres matériaux d'ostéosynthèse. Certains PHA peuvent aussi être utilisés pour la libération contrôlée de médicaments [Chen, 2009 ; Akaraonye et al., 2010]. Hazer et al. (2012) ont montré récemment l'étendue des travaux réalisés sur les applications biomédicales des PHA.

On peut également citer le domaine de l'agriculture, avec la production de films de paillage biodégradables à base de Nodax [Philip et al., 2007]. Enfin, la production de monomères de PHA chiraux par les bactéries revêt un intérêt certain : en effet, les hydroxyalcanoates obtenus sont tous de configuration R et peuvent servir de synthons pour la synthèse de composés chimiques [Chen, 2009].

De très nombreuses études académiques ont été menées sur la production des PHA et leurs applications. La plupart d'entre elles sont basées sur la recherche de sources de carbone bon marché pour réduire le coût de production des PHA et sur l'augmentation de la productivité par l'ingénierie génétique. Cependant, la majorité de toutes ces connaissances n'est à l'heure actuelle pas utilisée pour amener des produits sur le marché. En effet, seulement quelques PHA ont pu être produits en grandes quantités à l'échelle industrielle. Il s'agit principalement du PHB, du PHBV et du PHBHHx [Chanprateep, 2010].

La disponibilité des PHA est donc réduite et il existe relativement peu de fabricants. Le Tableau I.3 fait un état des lieux des PHA disponibles sur le marché en 2010, avec leur nom commercial, le nom du producteur ainsi qu'une estimation des capacités de production potentielles et du prix des différents polymères.

Polymer	Trade names	Manufacturers	Capacity (tons)	Price (kg^{-1}) (in 2010)
PHB	Biogreen®	Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. (Japan)	10,000	€2.5–3.0
PHB	Mirel™	Telles (US)	50,000	€1.50[a]
PHB	Biocycle®	PHB Industrial Company (Brazil)	50	n/a
PHBV and PHB	Biomer®	Biomer Inc. (Germany)	50	€3.0–5.0
PHBV, PHBV + Ecoflex blend	Enmat®	Tianan Biologic, Ningbo (China)	10,000	€3.26
PHBH	Nodax™	P&G (US)	20,000–50,000	€2.50
PHBH	Nodax™	Lianyi Biotech (China)	2000	€3.70
PHBH	Kaneka PHBH	Kaneka Corporation (Japan)	1000	n/a[b]
P(3HB-*co*-4HB)	Green Bio	Tianjin Gree Bio-Science Co/DSM	10,000	n/a
Polyhydroxyalkanoate from P&G	Meredian	Meredian (US)	272,000 (2013)	n/a

Tableau I.3 : *Liste des producteurs actuels de polyhydroxyalcanoates (Chanprateep, 2010)*

En 2011, les PHA ont représenté seulement 1,6 % des capacités mondiales de production de bioplastiques, soit un peu moins de 20 000 tonnes [European Bioplastics, 2012]. De nombreux projets d'augmentation des capacités de production de PHA ont été annoncés ces dernières années [Shen et al., 2009]. Cependant, il faudra encore du temps pour que les PHA prennent une place relativement importante au sein des bioplastiques.

Conclusion

Nous avons vu qu'il existait une grande variété de biopolymères, que ce soit des polymères biodégradables ou des polymères durables issus de ressources renouvelables. Parmi les biopolymères, on trouve le polylactide et les polyhydroxyalcanoates, qui sont à la fois biosourcés et biodégradables. Bien que connus depuis longtemps, ces deux polymères ont reçu ces dernières années un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel, car ils sont susceptibles d'être utilisés pour de nombreuses applications.

Cependant, le développement d'un nouveau polymère et son introduction sur le marché constituent un défi majeur, car il doit pouvoir rivaliser avec les plastiques pétrochimiques existants, qui sont maintenant très bien connus et dont la production a été optimisée pendant des décennies. Ainsi, le PLA, et surtout les PHA, souffrent en premier lieu de prix élevés qui limitent leur compétitivité sur le marché concurrentiel des polymères. Ils ont cependant un potentiel important de réduction des coûts à moyen ou long terme. D'une part, le prix des polymères issus du pétrole risque d'augmenter de manière importante à cause du renchérissement du prix du pétrole. D'autre part, des économies d'échelle peuvent être facilement réalisées par les producteurs de ces bioplastiques, qui ont pour le moment pour la plupart d'entre eux des usines de taille très limitée (avec des capacités de production de 1000 à 20 000 tonnes par an). Un obstacle important à l'utilisation du PLA et des PHA réside également dans certaines faiblesses concernant leurs propriétés (stabilité thermique, propriétés mécaniques…). Une des solutions pour améliorer leurs propriétés consiste à utiliser l'approche des mélanges de polymères, dont les bases théoriques sont développées dans la partie suivante.

II. Les mélanges de polymères : généralités

Le mélange de polymères est une méthode efficace permettant de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. Cette stratégie est la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères et/ou de modes de polymérisation [Koning et al., 1998]. Depuis le début des années 1980, de nombreux produits à base de mélanges de polymères ont été mis sur le marché alors que dans le même temps très peu de nouveaux polymères ont été développés [Germain et Glotin, 1995].

Dans cette partie, nous nous intéresserons à plusieurs aspects des mélanges de polymères : la miscibilité, les différents types de morphologies et leur développement, la compatibilisation et les propriétés mécaniques. Nous nous focaliserons sur les aspects généraux de base nécessaires à la compréhension de la suite du présent manuscrit.

II.1. Miscibilité

La plupart des mélanges de polymères sont immiscibles. La raison de cette incompatibilité est thermodynamique. D'après le second principe de la thermodynamique, l'énergie libre de mélange ΔG_m est définie par la relation suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

avec ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température.

Un mélange miscible est un système homogène vérifiant l'inéquation suivante : $\Delta G_m < 0$. Le terme entropique est toujours positif, car le mélange est toujours favorisé entropiquement, étant donné qu'il augmente le nombre d'arrangements possibles du système et donc le désordre. Cependant, dans le cas d'un mélange de polymères, l'augmentation d'entropie est très faible en comparaison avec le mélange de substances de faible masse molaire. Ceci s'explique par le nombre de configurations très réduit pour des molécules de très grande masse molaire par rapport aux petites molécules. Par conséquent, pour avoir un système miscible, le terme enthalpique doit être négatif ou très faible, ce qui est très rare. En effet, l'affinité entre deux chaînes de polymères de nature chimique différente est faible, ce qui conduit à des interactions répulsives. L'enthalpie de mélange ΔH_m est donc la plupart du temps positive. L'entropie de mélange ΔS_m étant trop faible pour contrebalancer la variation d'enthalpie, l'énergie libre de mélange ΔG_m est positive, ce qui entraîne la démixtion des polymères.

Il existe cependant quelques rares cas de mélanges de polymères miscibles. Pour ces cas favorables, des interactions attractives (par exemple des liaisons hydrogène) peuvent se former entre polymères de nature chimique différente, conduisant à un terme d'enthalpie de mélange ΔH_m négatif. On peut citer comme exemple de polymères miscibles le mélange de polystyrène (PS) et de polyoxyphénylène (PPO), connu sous le nom de Noryl® (General Electric Plastics), qui est apparu dans les années 1970 et a connu un développement commercial important [Germain et Glotin, 1995].

II.2. Morphologie

La majorité des polymères étant non miscibles entre eux, il est important de connaître les différentes morphologies de mélanges et d'étudier leur développement au cours du procédé de mise en œuvre utilisé. En effet, les propriétés finales du matériau obtenu sont étroitement liées à la morphologie.

II.2.1. Les différents types de morphologie

Les mélanges de polymères immiscibles peuvent présenter différents types de morphologie, selon leurs proportions respectives et les conditions expérimentales de mélange (température, taux de cisaillement, rapport de viscosité des deux polymères, etc.). Lorsqu'un des deux polymères est fortement majoritaire, une morphologie *nodulaire* est souvent observée : la phase minoritaire est dispersée sous la forme d'inclusions sphériques dans la matrice constituée du polymère majoritaire (Figure I.19a). Si l'on augmente la fraction volumique du polymère minoritaire, on obtient une structure *co-continue* composée de deux phases interpénétrées (Figure I.19b). En plus de ces deux grands types de morphologies, on peut parfois rencontrer des structures *fibrillaires* et *lamellaires* (Figures I.19c et d).

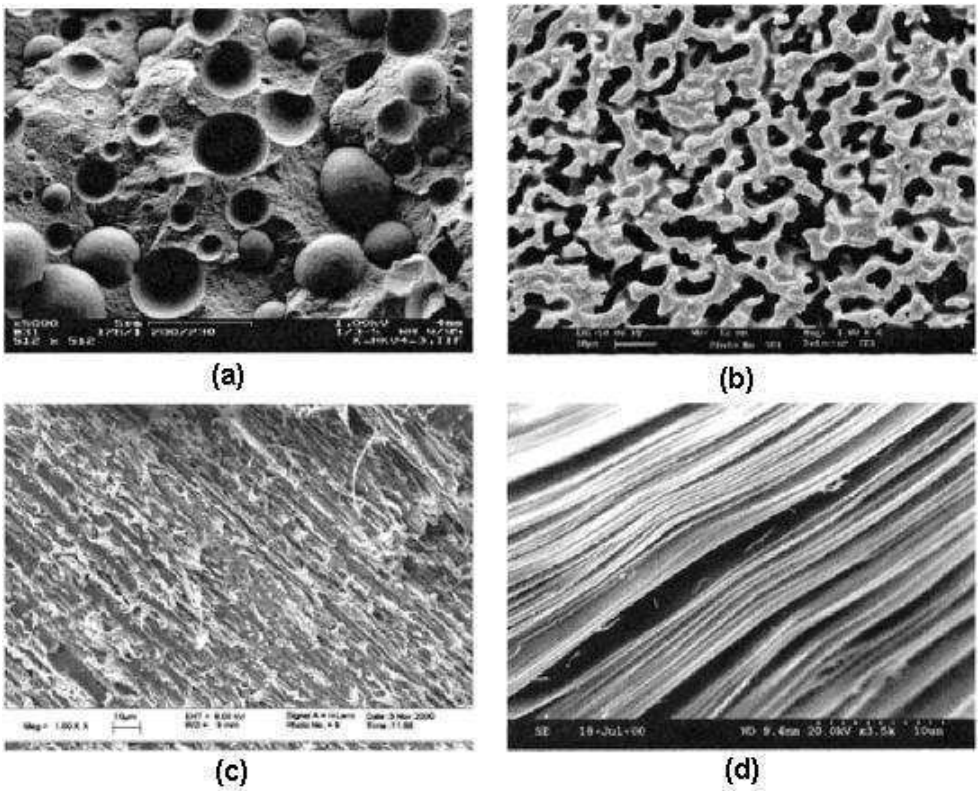


Figure I.19 : *Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (d'après Pötschke et Paul, 2003)*

II.2.2. Le développement de la morphologie

Le contrôle de la morphologie des mélanges de polymères lors de leur mise en oeuvre est un élément essentiel pour la production de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées comparées à celles des polymères seuls. La taille, la forme et la distribution spatiale des différents domaines résultent d'interactions complexes entre la viscosité et l'élasticité des phases, les propriétés interfaciales, la composition de mélange et les conditions de mise en œuvre [Koning et al., 1998].

De nombreux travaux ont été réalisés afin de comprendre l'évolution de la morphologie des mélanges de polymères soumis à un écoulement. Dans le cas des morphologies dispersées, la morphologie finale est le fruit de l'équilibre dynamique entre rupture et coalescence qui s'établit lors du mélange à l'état fondu.

Dans un premier temps, nous décrirons brièvement les mécanismes de dispersion initiaux des polymères, puis nous présenterons les principaux modèles développés pour prédire la déformation des inclusions de phase dispersée pour les systèmes newtoniens et non newtoniens, ainsi que le phénomène de coalescence.

a) Les mécanismes initiaux de dispersion

Une première étape du développement de la morphologie des mélanges de polymères consiste à faire diminuer la taille des granulés de l'échelle millimétrique à l'échelle micrométrique lors de la fusion des polymères au début de la phase de mélange. Scott et Macosko (1995) ont proposé un mécanisme initial de développement de la morphologie, illustré sur la Figure I.20.

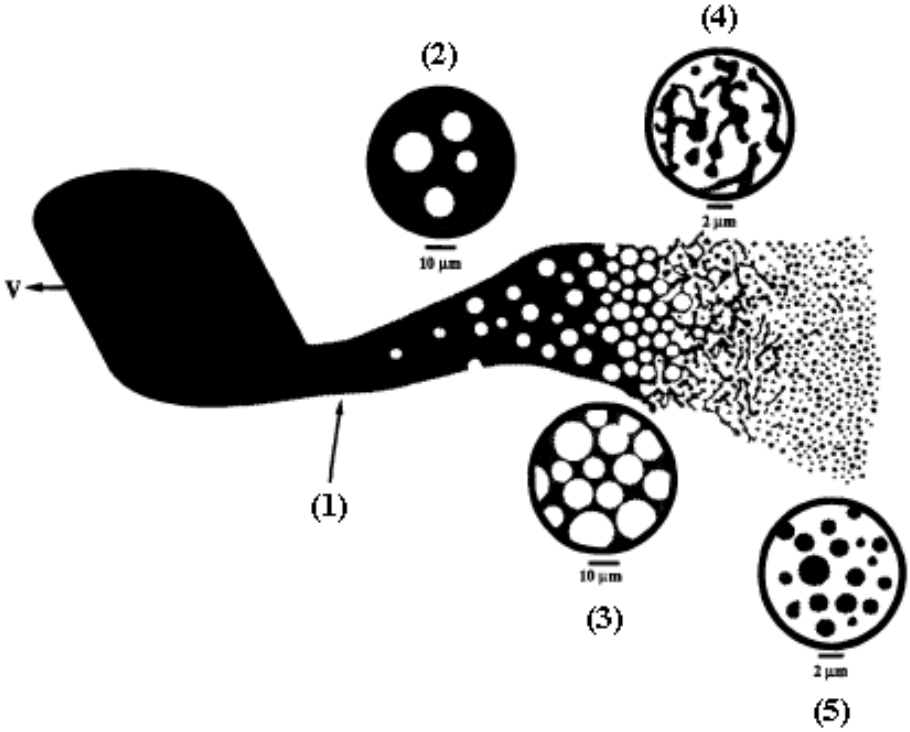


Figure I.20 : *Mécanisme initial de formation de la morphologie dans les mélanges de polymères, proposé par Scott et Macosko (1995)*

Ce mécanisme implique la formation de feuilles ou de rubans de phase dispersée au sein de la matrice (1), qui deviennent instables à cause des effets d'écoulement et de la tension interfaciale. Des trous remplis de matrice se développent alors dans les rubans (2), leur taille et leur concentration augmentent (3) jusqu'à former une structure fragile en dentelles (4). Cette structure se rompt ensuite en gouttes de taille irrégulière, qui sont elles-mêmes cassées en gouttes pratiquement sphériques (5). Ce mécanisme de formation de petites gouttelettes de phase dispersée est très rapide. Après cette première étape s'établit un équilibre dynamique entre les forces visqueuses et les forces interfaciales, qui est à l'origine de la morphologie finale du mélange et sera explicité un peu plus loin dans cette partie.

Lee et Han (1999, 2000) ont étudié l'évolution de la morphologie de plusieurs mélanges de polymères immiscibles lors de la mise en œuvre en mélangeur interne et par extrusion bi-vis. La Figure I.21 présente schématiquement l'évolution de la morphologie dans un mélangeur interne au cours du temps pour un mélange immiscible de deux polymères semi-cristallins. Lee et Han expliquent que la morphologie des mélanges binaires de polymères dépend de plusieurs facteurs, et ce quel que soit leur mode de préparation : la température, la vitesse de rotation des rotors (ou des vis), le temps de mélange (ou le temps de séjour), le rapport de viscosités des différents constituants et la composition du mélange. Ils montrent également que la morphologie co-continue est une morphologie de transition entre deux morphologies dispersées différentes.

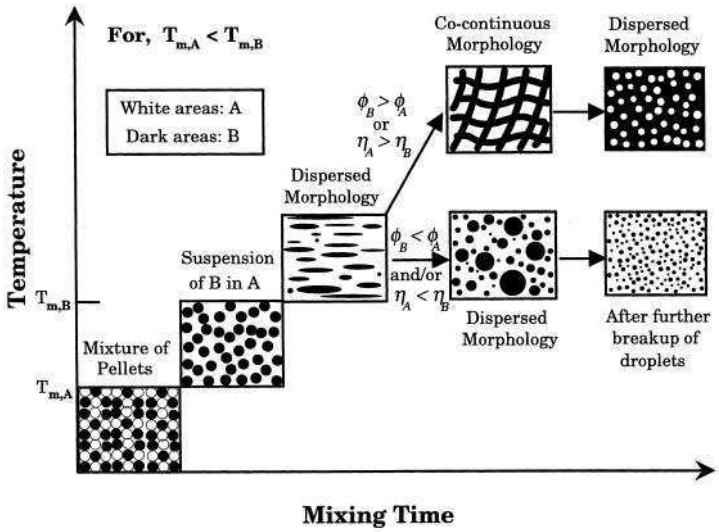


Figure I.21 : *Représentation schématique de l'évolution de la morphologie d'un mélange de deux polymères immiscibles semi-cristallins dans un mélangeur interne au cours du temps (Lee et Han, 1999)*

Dans le cas des morphologies dispersées, la morphologie finale d'un mélange de polymères est le fruit de l'équilibre dynamique entre la rupture et la coalescence des gouttelettes qui s'établit lors du mélange à l'état fondu. De nombreux chercheurs se sont intéressés à la déformation des gouttes et à la coalescence pour différents systèmes. Nous allons maintenant présenter les principales théories qui ont été développées.

b) Déformation de gouttes pour les systèmes newtoniens

Dès le début des années 1930, Taylor a étudié le comportement de gouttes sphériques newtoniennes soumises à un cisaillement uniforme et constant [Taylor, 1932-1934]. Il a introduit deux nombres adimensionnels qui gouvernent la formation de la phase dispersée et déterminent ses dimensions :

- le **rapport de viscosité p**, qui correspond au rapport de la viscosité de la phase dispersée η_d sur la viscosité de la matrice η_m :

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

- le **nombre capillaire Ca**, qui représente le rapport des forces de viscosité favorisant la déformation de la goutte aux forces de surface s'opposant à cette déformation :

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\gamma_{12}}$$

avec η_m la viscosité de la matrice, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, R le rayon de la gouttelette et γ_{12} la tension interfaciale entre la matrice et la gouttelette.

Taylor montre que, lorsque le nombre capillaire est supérieur à une valeur critique Ca_{crit}, la goutte n'atteint plus une forme stable et se rompt. De plus, il prédit dans le cas du cisaillement simple qu'aucune rupture de goutte ne peut avoir lieu lorsque le rapport de viscosité est supérieur à 2,5.

En 1982, Grace a travaillé sur la rupture de gouttes newtoniennes en cisaillement simple et en écoulement élongationnel. Les nombreuses mesures réalisées lui ont permis d'établir la courbe montrée sur la Figure I.22. La courbe de Grace montre l'évolution du **nombre capillaire critique Ca_{crit}** en fonction du rapport de viscosité pour les deux types de déformations étudiées [Grace, 1982].

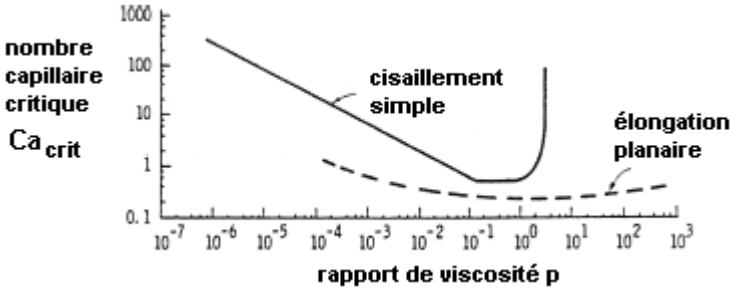


Figure I.22 : *Comparaison de l'évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité pour un écoulement de cisaillement simple et un écoulement élongationnel (d'après Grace, 1982)*

La rupture est possible dans un champ purement élongationnel pour tous les rapports de viscosité. En revanche, il est impossible de rompre les gouttelettes en cisaillement simple lorsque le rapport de viscosité est supérieur à 4. Enfin, Grace montre que le nombre capillaire critique a une valeur minimale pour un rapport de viscosité compris entre 0,1 et 1, et ce quel que soit le type d'écoulement.

c) Déformation de gouttes pour les systèmes non newtoniens

La théorie de Taylor est valable seulement pour des fluides newtoniens dans des conditions très diluées. Or les polymères thermoplastiques à l'état fondu sont des fluides viscoélastiques et ne permettent pas d'appliquer directement cette théorie lors de l'étude de mélanges.

Wu (1987) a étendu la théorie de Taylor aux fluides viscoélastiques. Pour ce faire, il a étudié la formation de la phase dispersée dans des mélanges de polymères immiscibles viscoélastiques réalisés par extrusion bi-vis co-rotative. Il a utilisé deux polyamides 66 et un PET comme matrices et différents caoutchoucs éthylène-propylène comme phases dispersées. Il a construit à partir des différents résultats expérimentaux obtenus (mesures de la viscosité, de la taille de particules et de la tension interfaciale) une courbe maîtresse représentant l'évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité p (Figure I.23a). On constate que les particules les plus petites sont obtenues pour une valeur de p proche de 1 (pour laquelle la valeur du nombre capillaire critique est minimale).

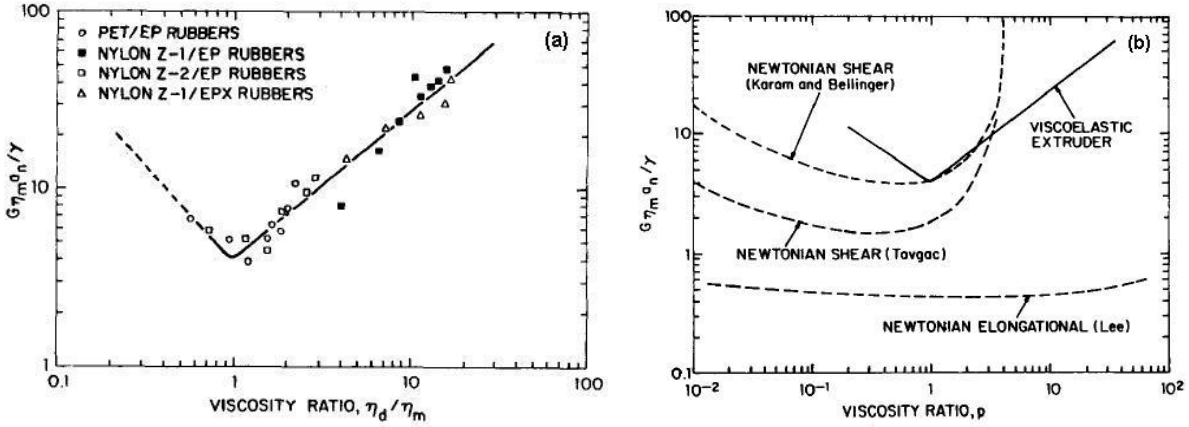


Figure I.23 : *(a) Courbe maîtresse du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité pour des mélanges de polymères réalisés par extrusion bi-vis ; (b) Comparaison des courbes maîtresses obtenues pour des mélanges viscoélastiques et des fluides newtoniens (Wu, 1987)*

Les études réalisées avec des systèmes newtoniens dans un champ de cisaillement uniforme et dans un écoulement élongationnel ont précédemment montré que la rupture de gouttes se produit beaucoup plus facilement en élongation qu'en cisaillement (Figure I.23b). Ainsi, les gouttes se cassent même lorsque le rapport de viscosité p est très supérieur à 4 dans un champ élongationnel. Dans le système étudié par Wu, les gouttes se rompent également lorsque p > 4. Selon lui, cela s'explique par une combinaison de différents facteurs : les effets viscoélastiques, le cisaillement transitoire complexe, la complexité des profils de température et de viscosité le long de la vis, ainsi que la présence d'un champ élongationnel dans l'extrudeuse [Wu, 1987].

Wu a proposé une expression empirique permettant de calculer la taille caractéristique des inclusions de phase dispersée :

$$D = \frac{4\gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0,84}$$

avec η_d la viscosité de la phase dispersée, η_m la viscosité de la matrice, γ_{12} la tension interfaciale et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Lorsque le rapport de viscosité p est supérieur à 1, l'exposant est positif et il est négatif lorsque p<1.

Selon cette équation, la déformation et la rupture de gouttelettes pendant le mélange sont facilitées par une faible tension interfaciale, un taux de cisaillement élevé et une viscosité importante de la matrice. Pour les mêmes conditions de mélange, les particules les plus petites sont obtenues pour un rapport de viscosité égal à 1.

Les résultats obtenus par Wu ont été complétés par Serpe et al. en 1990 : ils ont étudié des mélanges de PE et de PA préparés en mélangeur interne à l'état fondu. Ils ont notamment pris en compte les fractions volumiques des différentes phases et ont proposé une fonction empirique correctrice [Serpe et al., 1990].

d) Coalescence

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici à la déformation et la rupture des gouttes lors du mélangeage. Il existe un deuxième phénomène important à prendre en compte, la coalescence, qui a lieu à cause des interactions entre les gouttes de phase dispersée.

La coalescence de deux gouttelettes newtoniennes peut être modélisée selon un mécanisme en trois étapes [Sundararaj et Macosko, 1995]. Dans un premier temps, les deux inclusions se rapprochent et tournent dans le champ de cisaillement. Les particules sont déformées sous l'action des forces hydrodynamiques et le film de matrice qui sépare les inclusions est drainé ; l'épaisseur du film diminue alors jusqu'à une valeur critique pour laquelle l'interface se rompt et la coalescence des deux inclusions a lieu (Figure I.24).

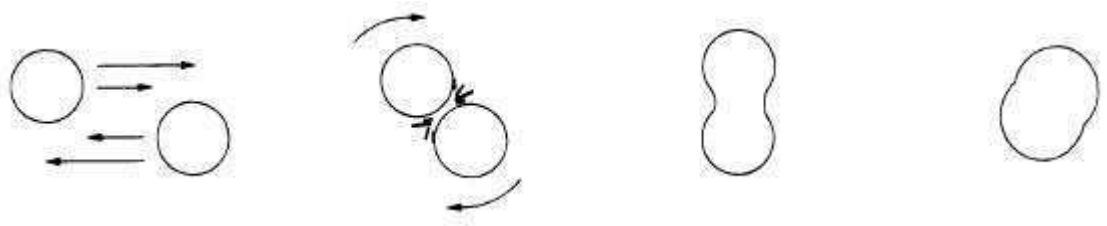


Figure I.24 : *Les différentes étapes du processus de coalescence de deux particules sphériques lors d'un cisaillement simple (d'après Sundararaj et Macosko, 1995)*

La coalescence est un phénomène complexe, qui dépend de nombreux paramètres : la viscosité, la fraction volumique, la mobilité interfaciale, la présence d'agents interfaciaux, etc. Le mécanisme de coalescence ainsi que les différents paramètres mis en jeu ont été étudiés en détail par Elmendorp et Van der Vegt (1986) ainsi que par Sundararaj et Macosko (1995).

Conclusion

La morphologie finale d'un mélange de polymères est le fruit de l'équilibre dynamique entre rupture de gouttes et coalescence qui s'établit lors du mélange à l'état fondu. Les phénomènes mis en jeu sont complexes, ce qui rend difficile la prédiction des morphologies. Ainsi, de nombreux paramètres sont susceptibles d'affecter les morphologies lors de l'étape de mélange. Parmi les plus importants, on peut citer la composition, le type d'écoulement, les propriétés rhéologiques des polymères (viscosité et élasticité), la tension interfaciale et les paramètres de mélange (température, temps de mélange, taux de cisaillement).

II.3. Compatibilisation

Les mélanges de polymères étant dans la grande majorité des cas immiscibles, une étape de compatibilisation est souvent requise afin d'améliorer l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques des mélanges. Les compatibilisants sont souvent des espèces macromoléculaires présentant une activité interfaciale dans les mélanges de polymères ; ils permettent de générer une morphologie plus fine et de la stabiliser. Il est essentiel d'avoir une bonne adhésion interfaciale afin de transférer efficacement les contraintes d'une phase vers l'autre et d'empêcher la croissance de fissures initiées à l'interface [Koning et al., 1998].

Il existe deux grandes stratégies de compatibilisation : l'ajout de copolymères adéquats préparés au préalable et la compatibilisation réactive [Koning et al., 1998 ; Xanthos, 1988].

II.3.1. L'ajout de copolymères adéquats

Une stratégie de compatibilisation très souvent utilisée consiste en l'ajout de copolymères à blocs ou greffés, de nature et de structure adaptées, synthétisés préalablement. Pour ce faire, on utilise des copolymères composés de blocs qui sont chacun miscibles avec un des polymères constituant le mélange. Ils vont alors se concentrer et réagir à l'interface entre la matrice et la phase dispersée, entraînant la formation d'une interphase lorsque la concentration de compatibilisant est suffisante.

Sundararaj et Macosko (1995) ont montré que le phénomène de stabilisation des mélanges de polymères compatibilisés contre la coalescence est de même nature que l'ajout de tensioactifs dans les émulsions newtoniennes (pour lesquelles l'énergie nécessaire à la coalescence augmente en raison des interactions stériques des couches de tensioactifs adsorbées à l'interface). Ils ont proposé une représentation schématique illustrant la limitation de la coalescence à cause de la présence d'une couche de copolymères qui peut former une interphase entre les gouttelettes (Figure I.25). Milner et Xi (1996) ont complété cette étude et montré que les répulsions stériques dues à la présence de compatibilisant ont un effet plus important que la réduction de la tension interfaciale pour des quantités de copolymères faibles.

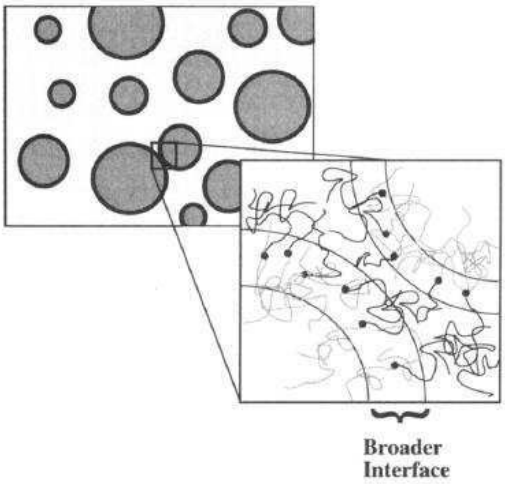


Figure I.25 : *Représentation schématique de la limitation de la coalescence. Les deux gouttelettes, qui ont une couche de copolymères à l'interface, sont moins susceptibles de coalescer (Sundararaj et Macosko, 1995)*

II.3.2. Compatibilisation réactive

La compatibilisation réactive repose sur la formation de l'agent compatibilisant in situ lors de l'étape de mélange à partir de polymères fonctionnalisés. Les réactions de compatibilisation impliquent des groupes fonctionnels très réactifs et stables dans les conditions de mise en œuvre ; les réactions doivent être rapides et irréversibles. La Figure I.26 montre des exemples de quelques réactions de compatibilisation importantes qui peuvent avoir lieu facilement à l'interface entre les deux constituants de mélange. Parmi les groupes fonctionnels souvent utilisés, on peut citer les groupes époxy, anhydride, oxazoline, isocyanate et carbodiimide [Xanthos et Dagli, 1991]. Il est ainsi possible de former des compatibilisants ayant des structures très variées.

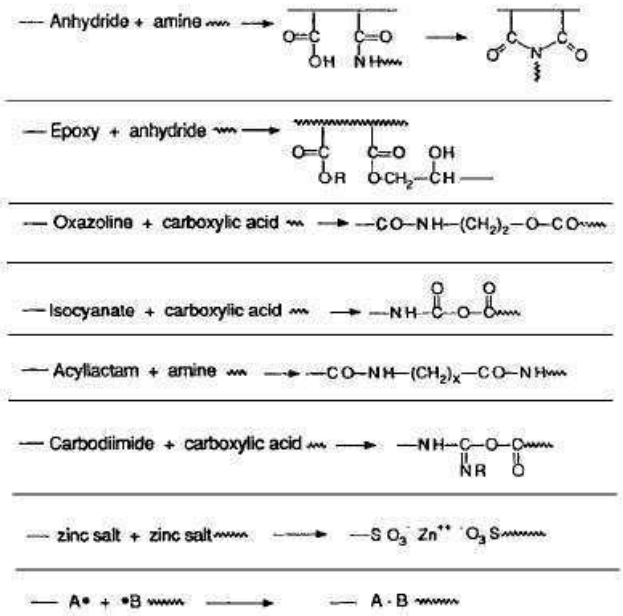


Figure I.26 : *Exemples de réactions de compatibilisation communes entre les constituants de mélanges fonctionnalisés (Xanthos et Dagli, 1991)*

Les mécanismes mis en œuvre lors de la compatibilisation réactive sont similaires à ceux observés en compatibilisation physico-chimique non réactive. La compatibilisation réactive présente deux avantages importants : le compatibilisant est formé directement au niveau de l'interface entre la matrice et la phase dispersée et une seule étape de mise en œuvre est nécessaire.

Conclusion

La Figure I.27 présente le mécanisme de développement de la morphologie lors d'un mélange de polymères, avec ou sans compatibilisant. Il a été adapté par Macosko et al. (1996) à partir de la représentation schématique réalisée par Scott et Macosko (1995) (Figure I.20). Sans compatibilisant à l'interface, le phénomène de coalescence est rapide et la taille finale de la phase dispersée est déterminée par l'équilibre entre rupture et coalescence. En revanche, en présence de compatibilisant, le copolymère à bloc (préalablement synthétisé ou formé in situ) peut diffuser à l'interface nouvellement créée, ce qui permet de diminuer la tension interfaciale et de limiter le phénomène de coalescence.

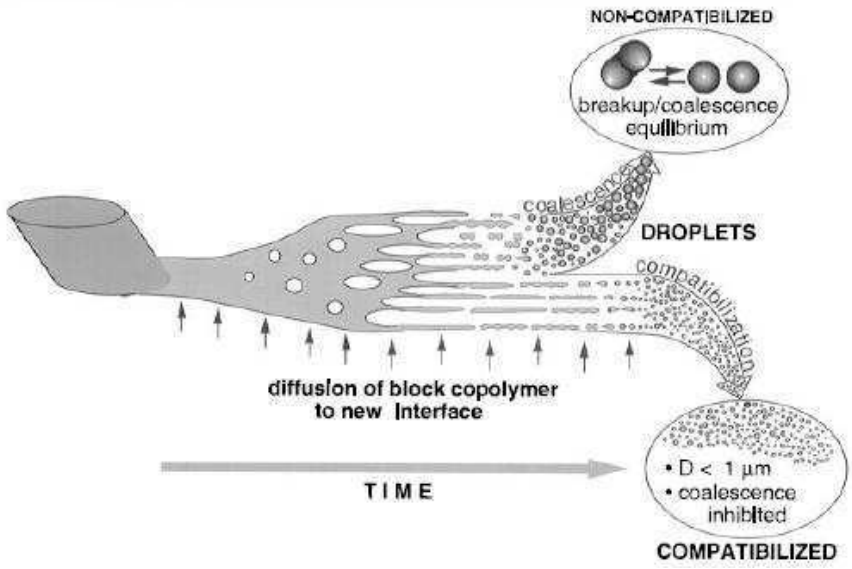


Figure I.27 : *Représentation schématique du développement de la morphologie au cours du mélange de polymères à l'état fondu pour des mélanges compatibilisés et non compatibilisés (Macosko et al., 1996)*

II.4. Propriétés mécaniques

De nombreuses stratégies ont été développées pour modifier les propriétés mécaniques des polymères. Tout d'abord, il est possible de jouer sur les caractéristiques de l'homopolymère, comme la masse molaire et la stéréochimie. Pour les polymères semi-cristallins, la quantité et l'orientation des domaines cristallins peuvent être modifiées en changeant les conditions de mise en forme. La synthèse de copolymères peut également être réalisée, mais son intérêt industriel est limité à cause de son coût élevé. La méthode la plus utilisée industriellement pour obtenir des matériaux aux propriétés

mécaniques améliorées est sans doute le mélange avec un autre polymère ou des charges [Anderson et al., 2008]. On peut citer comme exemple le polystyrène choc, développé à la fin des années 1940. L'incorporation de particules d'élastomère (du polybutadiène) dans une matrice de polystyrène permet d'augmenter de manière importante la résistance à l'impact et ainsi d'utiliser le matériau obtenu pour des applications nécessitant des propriétés mécaniques élevées. Différents paramètres régissent les propriétés mécaniques des mélanges de polymères : il s'agit essentiellement de la fraction volumique de chacune des phases, de la morphologie et de l'adhésion interfaciale [Germain et Glotin, 1995].

Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement au **renforcement au choc des polymères thermoplastiques**. Nous présentons quelques éléments de compréhension sur les paramètres clés et les mécanismes impliqués.

La méthode la plus utilisée afin d'améliorer la résistance au choc est de réaliser un mélange contenant une dispersion de particules d'élastomère. Elle est connue depuis la fin des années 1940 et le développement du polystyrène choc. De nombreux travaux ont été réalisés depuis afin de comprendre les paramètres clés et les mécanismes mis en jeu lors du renforcement. Le principe est que les particules de phase dispersée vont agir comme des zones de concentrations de contraintes qui vont permettre d'initier une déformation plastique de la matrice et de dissiper une quantité importante d'énergie lors de la sollicitation du matériau (lors d'un choc par exemple) [Germain et Glotin, 1995].

Différents paramètres agissent sur l'efficacité du renforcement par des particules d'élastomères : on peut citer notamment la taille moyenne des nodules, la concentration en phase dispersée et la distance interparticulaire [Muratoglu et al., 1995].

Tout d'abord, notons qu'il existe une taille maximale et minimale de particules pour que le renforcement par un élastomère soit efficace [Corté, 2006]. D'une part, au-delà d'une taille critique, la particule amorce une rupture fragile de la matrice. D'autre part, il a été observé qu'en dessous d'une certaine taille, les particules cavitent trop peu, ce qui ne permet pas de générer une déformation plastique importante.

Wu (1985) a montré que la distance interparticulaire était un critère morphologique très important. Il la définit comme étant l'épaisseur de ligament de matrice L confinée entre deux particules et introduit la distance interparticulaire critique L_{crit} au-delà de laquelle le renforcement est inefficace. Pour établir la relation permettant de calculer la distance interparticulaire, Wu fait l'hypothèse que les particules d'élastomère sont de taille uniforme et qu'elles sont arrangées selon un empilement régulier (répartition des particules dans un réseau cubique simple) :

$$L = d\left[\left(\frac{\pi}{6\phi}\right)^{1/3} - 1\right]$$

avec d le diamètre moyen des particules et ϕ leur fraction volumique.

Wu (1985) observe sur des mélanges de polyamide 66 renforcé par un élastomère que le renforcement est effectif pour une distance interparticulaire inférieure à 0,3 µm, et ce quelle que soit la taille des particules et la fraction volumique de phase dispersée (Figure I.28).

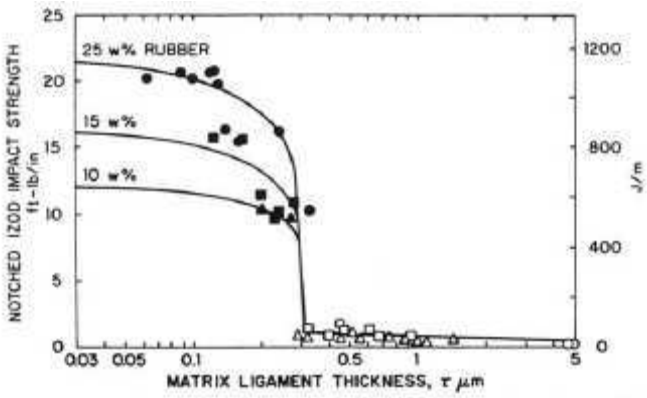


Figure I.28 : *Résistance à l'impact Izod de mélanges PA-6,6/EPDM en fonction de la distance interparticulaire pour différentes fractions massiques d'élastomère (Wu, 1985)*

De nombreuses études, dont les résultats sont parfois contradictoires, ont été réalisées afin d'interpréter et de comprendre les différents mécanismes impliqués dans le renforcement au choc. En particulier, il a été montré que la cavitation qui se produit au sein des particules d'élastomère permet de modifier l'état de contrainte et de favoriser l'apparition de la plasticité dans la matrice [Borggreve et al., 1989]. Un autre élément important est le confinement de la matrice entre les nodules de phase dispersée. Lorsque la distance interparticulaire est inférieure à la distance interparticulaire critique, les champs de contrainte peuvent se recouvrir et les ligaments de matrice entourant les particules peuvent se déformer plastiquement et dissiper l'énergie du choc et ainsi éviter la propagation d'une rupture fragile au sein du matériau [Wu, 1985 ; Yee et Pearson, 1986].

Conclusion

La plupart des polymères étant immiscibles, leur mélange aboutit à un système multiphasique dont les propriétés dépendent de plusieurs paramètres clés tels que la morphologie générée lors de l'étape de mélange et l'adhésion interfaciale. De nombreuses études ont permis de mieux comprendre les mélanges de polymères, voire de prédire leur comportement dans certains cas. Dans cette partie bibliographique, nous avons pu présenter très brièvement les principaux modèles et théories concernant le développement de la morphologie, les approches de compatibilisation et les mécanismes de renforcement dans les mélanges de polymères. Ils seront utilisés lors de l'interprétation des résultats expérimentaux dans le cadre de ce travail de thèse.

III. Etat de l'art sur les mélanges de polymères à base de PLA et de PHA

Après avoir présenté dans les parties précédentes les principales propriétés du PLA et des PHA, puis des éléments importants nécessaires à la compréhension des mélanges de polymères, nous décrivons dans cette partie un état de l'art sur les mélanges de polymères à base de PLA et de PHA. La première partie sera consacrée aux mélanges de PLA ou de PHA avec d'autres polymères de nature variée et la seconde partie sera focalisée sur les principaux résultats obtenus sur les mélanges PLA/PHA, qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre du présent manuscrit.

III.1. Mélanges à base de PLA ou de PHA avec d'autres polymères

Dans un premier temps, nous nous proposons de réaliser un tour d'horizon succinct des études réalisées sur les mélanges de PLA avec d'autres polymères (PHA exclus), puis sur les mélanges à base de PHA. Nous constaterons qu'il existe une littérature très abondante sur le sujet.

III.1.1. Mélanges de PLA avec d'autres polymères

On trouve une très grande quantité de références sur les mélanges à base de PLA dans la littérature, que ce soit avec des polymères biodégradables ou non biodégradables. Dans cette partie, nous donnerons quelques exemples de mélanges représentatifs ; il ne s'agit en aucun cas d'une liste exhaustive, tant le nombre de partenaires de mélange avec le PLA est élevé.

Nous avons vu dans la Partie I que le PLA a des propriétés mécaniques parfois trop faibles pour rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques. En particulier, l'allongement à la rupture et la résistance au choc nécessitent d'être améliorés afin de pouvoir utiliser le PLA pour certaines applications nécessitant des propriétés mécaniques spécifiques. Pour ce faire, une des méthodes les plus utilisées et les plus étudiées est le mélange de PLA avec d'autres polymères.

Anderson et al. (2003) ont étudié des mélanges de PLA et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL). Ils ont mis en évidence une augmentation importante de la résistance au choc du PLLA semi-cristallin par l'ajout de polyéthylène, alors que le PLA amorphe n'est quasiment pas renforcé par l'ajout de PEBDL seul. Ils ont constaté que l'ajout de compatibilisant (copolymère à blocs PLA-PE) permettait d'améliorer nettement les propriétés mécaniques des différents mélanges PLA/PE. En effet, l'ajout de 5 % en masse de copolymère dibloc PLA-PE permet de diminuer significativement la taille des nodules de PEBDL en limitant le phénomène de coalescence. La Figure I.29 illustre l'évolution de la morphologie de mélanges de PLA amorphe et de PEBDL avec l'ajout de compatibilisant.

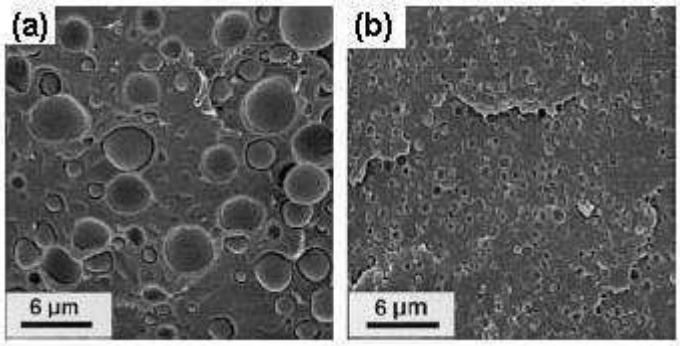


Figure I.29 : *Clichés de microscopie électronique à balayage de surfaces cryofracturées : (a) d'un mélange binaire PLA/PEBDL 80:20 ; (b) d'un mélange compatibilisé PLA/PEBDL/PLLA-PE 80:20:5 (d'après Anderson et al., 2003)*

Dans une seconde étude, Anderson et Hillmyer (2004) se sont intéressés à la compatibilisation de mélanges de PLA avec différents types de polyéthylènes (PEBDL et PEHD) en utilisant des copolymères à blocs PLA-PE de structures variées. Ils ont ainsi pu étudier l'influence de la microstructure de différents copolymères à blocs PLA-PE sur l'adhésion interfaciale entre la matrice et la phase dispersée et établir une corrélation avec les propriétés mécaniques des mélanges obtenus. En outre, ils ont montré que les propriétés de la phase dispersée jouent un rôle important dans le degré de renforcement. Ainsi, la résistance au choc des mélanges PLA/PE atteinte avec le PE linéaire caoutchoutique (PEBDL) est beaucoup plus élevée que celle atteinte avec le PEHD plus rigide.

Afin d'augmenter la résilience du PLA, de nombreux modifiants choc ont été étudiés [Anderson et al., 2008]. On peut citer les caoutchoucs et les particules de type cœur-écorce à base de différents types de copolymères, commercialisés par différentes entreprises. Par exemple, Li et Shimizu (2007), Han et Huang (2011) et Feng et Ye (2011) ont montré l'efficacité de l'incorporation de différents types d'élastomères thermoplastiques polyuréthane (TPU) dans le PLA sur ses propriétés mécaniques. Ainsi, la résistance à l'impact passe d'environ 4 kJ/m² pour le PLA pur à plus de 40 kJ/m² pour les mélanges de PLA contenant 30 % en masse de TPU [Han et Huang, 2011 ; Feng et Ye, 2011] ; pour la même composition de mélange, l'allongement à la rupture augmente de 4 % initialement à plus de 350 % [Li et Shimizu, 2007 ; Feng et Ye, 2011]. D'autre part, l'ajout de 10 % en masse de caoutchouc naturel dans une matrice de PLA a également permis d'augmenter notablement l'allongement à la rupture (de 3,3 % à 200 %) ainsi que la cristallisation du PLA [Bitinis et al., 2011].

Le PLA étant est un polymère biodégradable, certains auteurs ont porté leur intérêt sur des mélanges de PLA avec d'autres polymères biodégradables. Afin d'améliorer sa flexibilité, le PLA a notamment été mélangé avec des polymères possédant un allongement à la rupture élevé et des caractéristiques élastomériques. Les mélanges à base de PLA les plus étudiés sont probablement ceux avec la polycaprolactone (PCL) [Broz et al., 2003 ; Lopez-Rodriguez et al., 2006 ; Semba et al., 2007 ; Simoes et al., 2008]. On trouve également dans la littérature de nombreuses références sur les mélanges de PLA et de poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) [Jiang et al., 2006 ; Gu et al., 2008 ; Signori et al., 2009 ; Yeh et al., 2010]. On peut aussi citer d'autres partenaires de mélange du

PLA, comme le poly(butylène succinate) (PBS) [Chen et al., 2005], le poly(butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA) [Chen et Yoon, 2005], le poly(propylène carbonate) (PPC) [Ma et al., 2006], le poly(tétraméthylène adipate-co-téréphtalate) [Liu et al., 2005].

La grande majorité des études réalisées sur les mélanges de PLA avec d'autres polymères montre que la compatibilité entre les différents partenaires de mélange est mauvaise. Ainsi, beaucoup de travaux ont porté sur la compatibilisation de mélanges à base de PLA, par exemple dans le cadre de mélanges avec le PP [Choudhary et al., 2011], le PE [Anderson et Hillmyer, 2004 ; Kim et al., 2004], le polycarbonate [Lee et al., 2011] ou la PCL [Wu et al., 2010]. Feng et al. (2013) ont étudié la compatibilisation réactive de PLA et d'un poly(éthylène octène) greffé avec du méthacrylate de glycidyle. Enfin, notons que Stoclet et al. (2011) ont montré que bien que les mélanges de PLA et de polyamide 11 soient immiscibles, ils présentent une certaine compatibilité, et ce sans ajout de compatibilisant.

Certains auteurs se sont focalisés sur l'étude du comportement rhéologique et/ou de la dégradation thermique des mélanges à base de PLA. Gu et al. (2008) et Signori et al. (2009) ont étudié les mélanges de PLA et de PBAT, Bhatia et al. (2009) et Xu et Huang (2012) les mélanges de PLA et de PBS, Wu et al. (2010) les mélanges de PLA et de PCL et Biresaw et Carriere (2002) les mélanges de PLA et de PS. Dans certains cas, les auteurs ont pu calculer la tension interfaciale entre le PLA et son partenaire de mélange : ils ont obtenu 3,7 mN/m dans le cas du mélange PLA/PBS [Xu et Huang, 2012] et 5,4 mN/m dans le cas du mélange PLA/PS [Biresaw et Carriere, 2002].

Enfin, on peut mentionner que de nombreux travaux ont porté sur la plastification du PLA, notamment dans le but d'augmenter son allongement à la rupture [Martin et Avérous, 2001]. D'autres auteurs se sont intéressés à l'ajout de composés inorganiques dans le PLA (réalisation de nanocomposites) afin d'améliorer ses propriétés barrière aux gaz ou d'augmenter ses propriétés mécaniques [Ray et Okamoto, 2003]. Pour des raisons de concision, tous ces mélanges ne sont pas traités ici.

III.1.2. Mélanges de PHA avec d'autres polymères

La littérature concernant les mélanges de polyhydroxyalcanoates avec d'autres polymères est abondante (sans toutefois égaler celle traitant des mélanges à base de PLA). Ceci s'explique par le fait que les propriétés des PHA ont besoin d'être améliorées et que le mélange de polymères constitue une méthode adaptée dans ce but (mise en œuvre facile et coûts optimisés).

Le PHB et ses copolymères ont été mélangés avec une grande variété de polymères biodégradables et non biodégradables, ayant des propriétés très diverses. Notons qu'une grande partie des travaux menés sur les mélanges à base de PHA ont été effectués au début des années 1990 et que depuis quelques années, l'intérêt pour ces mélanges est renouvelé.

Parmi les polymères biodégradables mélangés aux PHA, on peut citer le polyoxyéthylène (POE) [Avella et Martuscelli, 1988], le poly(propylène carbonate) (PPC) [Peng et al., 2003], le poly(alcool vinylique) (PVA) [Azuma et al., 1992], la polycaprolactone (PCL) [Kumagai et Doi, 1992 ; Kim et Woo, 1998], le poly(butylène succinate) (PBS) [Qiu et al., 2003], les esters de cellulose tels que l'acétobutyrate de cellulose (CAB) et l'acétopropionate de cellulose (CAP) [Scandola et al., 1992] ou d'autres polysaccharides comme l'amidon [Kotnis et al., 1995]. Parmi les polymères non biodégradables, on trouve notamment le polyacétate de vinyle (PVAc) [Kumagai et Doi, 1992], le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [Lotti et al., 1993], le polychlorure de vinyle (PVC) [Choe et al., 1995] et le polypropylène (PP) [Marcilla et al., 2009]. Cette liste est loin d'être exhaustive et les PHA ont été mélangés avec de nombreux autres polymères. Notons qu'une grande partie de ces études ont porté sur le comportement thermique, la miscibilité et la cristallisation des mélanges à base de PHB ou de PHBV. Dans la plupart des cas, les auteurs ont montré l'immiscibilité du PHB avec son partenaire de mélange [Azuma et al., 1992 ; Kumagai et Doi, 1992 ; Qiu et al., 2003], sauf avec le PEO [Avella et Martuscelli, 1988] et les esters de cellulose [Scandola et al., 1992].

Une autre stratégie consiste à mélanger les PHA entre eux. Une première possibilité est de mélanger ensemble des PHA de même nature, mais de tacticité différente. Par exemple, Abe et al. (1994) ont étudié la miscibilité et la morphologie de mélanges de P(3HB) isotactique et de P(3HB) atactique obtenu par polymérisation de β-butyrolactone. D'autres auteurs ont étudié les mélanges entre PHA de structures chimiques différentes. Gassner et Owen (1996) ont travaillé sur des mélanges de PHB et de poly(3-hydroxyvalérate) (PHV), Saito et al. (2001) sur des mélanges de PHB et PHBV, et Dufresne et Vincendon (2000) se sont intéressés aux mélanges de PHB et de poly(3-hydroxyoctanoate) (PHO). Par exemple, l'ajout de poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P3HB-4HB) au PHBV permet d'obtenir un matériau ductile, avec un allongement à la rupture très important : ainsi, pour un mélange PHBV/P3HB-4HB de composition 60/40, l'allongement à la rupture passe de 2,3 % à 259,9 % alors que le module élastique diminue relativement peu (de 1407 MPa à 1031 MPa) [Wang et al., 2010].

Parmi les différentes propriétés évaluées dans les études traitant des mélanges à base de PHA, la miscibilité des polymères a été beaucoup étudiée, comme nous l'avons déjà mentionné auparavant. En effet, les propriétés physiques d'un matériau à base de mélange sont très dépendantes des structures des phases. Quelques mélanges miscibles de PHA ont été obtenus avec le polyoxyéthylène (POE), la polyépichlorhydrine et le poly(acétate de vinyle) (PVAc). En revanche, les mélanges de PHA avec la polycaprolactone (PCL), le polypropylène et les élastomères tels que les copolymères éthylène-propylène sont immiscibles. Enfin, d'autres mélanges à base PHA sont partiellement miscibles, par exemple avec le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou les esters de cellulose thermoplastiques [Avella et al., 2000]. Cependant, il est important de noter que les informations concernant la miscibilité des différents types de mélanges sont parfois contradictoires ; ceci s'explique par le fait que la miscibilité dépend de nombreux facteurs, comme le type de PHA utilisé, la masse molaire des

différents polymères ou le mode de préparation des mélanges. Les mélanges à base de PHA sont préparés soit par des techniques conventionnelles de « solvent casting », souvent dans le chloroforme, soit plus rarement par des techniques de mélange à l'état fondu. En général, la miscibilité dépend de l'histoire et de la méthodologie de préparation du mélange. En outre, dans le cas des mélanges préparés par « solvent casting », la miscibilité dépend beaucoup du choix des solvants ainsi que de la vitesse d'évaporation [Ha et Cho, 2002].

L'influence du mélange de PHA avec d'autres polymères sur la cristallisation et la vitesse de biodégradation a été également le sujet de nombreuses études. En particulier, il a été observé que les mélanges immiscibles montraient souvent une vitesse de biodégradation plus rapide que les mélanges miscibles [Verhoogt et al., 1994].

Des approches de compatibilisation des mélanges immiscibles ont également été développées pour les mélanges à base de PHA afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Ainsi, de récents travaux ont porté sur l'étude de mélanges de PHBV et de PP compatibilisés par des copolymères [Marcilla et al., 2009 ; Sadik et al., 2013] et de PHB et de PP compatibilisés par des polyoléfines fonctionnalisées [Sadi et al., 2012]. Ma et al. (2012) ont également étudié la compatibilisation in situ de mélanges PHB/PBS et PHBV/PBS en présence de peroxyde de dicumyle. Les différents types de compatibilisants choisis ont notamment permis d'augmenter la résistance au choc et l'allongement à la rupture des mélanges réalisés.

Enfin, comme dans le cas du PLA précédemment, la plastification des PHA a été étudiée. L'ajout de différents plastifiants dans le PHB a permis d'augmenter sa ductilité [Ha et Cho, 2002]. D'autre part, on trouve également dans la littérature de nombreuses références sur l'ajout de fibres naturelles dans le PHA [Avella et al., 2000].

III.2. Mélanges à base de PLA et de PHA

Nous avons pu constater que les mélanges à base de PLA ou de PHA ont revêtu un intérêt académique important pendant les deux dernières décennies. Nous allons à présent nous focaliser sur la littérature traitant uniquement des mélanges de PLA et de PHA. Dans une première partie, nous nous intéresserons aux mélanges de PLA et de PHB, puis nous étendrons l'étude bibliographique aux mélanges de PLA et de copolymères de PHA.

III.2.1. Mélanges PLA/PHB

Les premiers travaux portant sur les mélanges de polylactide et de polyhydroxybutyrate se focalisent sur l'étude de la miscibilité, de la cristallisation et des propriétés mécaniques. Nous allons d'abord détailler l'influence de plusieurs paramètres de ces polymères sur les propriétés des mélanges obtenus (en particulier la miscibilité), puis nous présenterons les principaux résultats traitant des propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHB et de leur compatibilisation.

a) Miscibilité

- ***Influence de la masse molaire des polymères sur la miscibilité :***

L'influence de la masse molaire du PLLA sur la miscibilité avec le poly-3-hydroxybutyrate (P(3HB)) a été étudiée en fabriquant des films, soit par « solvent casting » à partir d'une solution de chloroforme [Koyama et Doi, 1997], soit par thermo-compression de poudres mélangées [Blümm et Owen, 1995]. Dans tous les cas, la miscibilité et la structure des mélanges PHB/PLA est très dépendante de la masse molaire du PLLA. Ainsi, Blümm et Owen (1995) montrent que le PLLA de faible masse molaire (M_n = 1759 g/mol) est miscible avec le PHB (M_n = 222 000 g/mol) à l'état fondu sur toute la gamme de composition testée, alors que les mélanges avec un PLLA de haute masse molaire (M_n = 159 400 g/mol) et le même PHB montrent une séparation de phases. Koyama et Doi (1997) ont étudié 8 échantillons de PLLA de différentes masses molaires (M_w = 9000 à 80 000 g/mol) et réalisé 5 compositions différentes (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 et 0/100) pour chaque mélange PHB/PLLA. D'après leurs analyses de calorimétrie différentielle à balayage, les mélanges de PHB et de PLA de masse molaire supérieure à 20 000 g/mol montrent deux températures de transition vitreuse, suggérant une séparation biphasique, alors que les mélanges de PHB et de PLA de masse molaire inférieure à 18 000 g/mol sont miscibles sur toute la plage de composition (ils présentent en effet une seule température de transition vitreuse dont la valeur augmente avec la fraction massique de PLA).

Sun et al. (2012) ont étudié récemment l'effet de la masse molaire du PLLA sur la cristallisation du PHB. Des films épais de mélanges PHB/PLLA ont été réalisés par « solvent casting » et des films ultrafins par « spin coating » (enduction centrifuge). Dans le cas des films plus épais (d'environ 1 µm d'épaisseur), aucune différence notable n'a été observée concernant la cristallisation. En revanche, Sun et al. ont mis en évidence un comportement légèrement différent pour les films ultrafins (d'épaisseur comprise entre 50 et 100 nm), selon qu'il s'agisse d'un PLA de faible ou de haute masse molaire.

L'influence de la masse molaire du poly-3-hydroxybutyrate atactique (noté a-PHB) sur la miscibilité de mélanges a-PHB/PLA préparés sous forme de films à partir d'une solution de chloroforme a été étudiée par différents auteurs. Le PHB atactique est obtenu par polymérisation de (R,S)-β-butyrolactone (mélange racémique) à température ambiante : c'est donc un polymère complètement amorphe. Ohkoshi et al. (2000) ont montré (d'après des mesures de DSC) que le PLLA (M_w = 778 000 g/mol) et le PHB atactique de masse molaire faible (M_w = 9400 g/mol) sont miscibles à l'état fondu à 200°C lorsque la proportion en a-PHB est inférieure ou égale à 50 % en poids. Au contraire, les mélanges de PLA avec du a-PHB de masse molaire élevée (M_w = 140 000 g/mol) présentent deux températures de transition vitreuse quasiment indépendantes de la composition du mélange, ce qui indique qu'ils sont immiscibles. Une étude publiée par Kikkawa et al. (2009) vient confirmer les résultats obtenus par Ohkoshi et al. (2000) sur l'influence de la masse molaire du PHB atactique sur la miscibilité des mélanges a-PHB/PLA. Kikkawa et al. (2009) ont utilisé un PLLA de masse molaire moyenne en nombre de 456 000 g/mol et trois PHB atactiques de masses molaires

différentes. Les mélanges a-PHB/PLLA obtenus sont miscibles pour M_n = 5000 g/mol, partiellement miscibles pour M_n = 16 000 g/mol et immiscibles pour M_n = 67 000 g/mol.

Focarete et al. (2002) ont constaté que les mélanges de PDLLA et de a-PHB de faible masse molaire (M_n = 13 000 g/mol) sont miscibles sur toute la gamme de composition. Le but de l'ajout de a-PHB dans le PDLLA amorphe est d'améliorer la flexibilité et la résistance à l'impact du polylactide. Focarete et al. (1998) ont également montré que le PHB atactique (M_n = 31 000 g/mol) est totalement miscible avec l'homopolymère PLLA isotactique (M_v = 140 000 g/mol). Or nous avons vu que les mélanges de PHB naturel avec du PLLA de masse molaire similaire, étudiés par Blümm et Owen (1995) et Koyama et Doi (1997), sont immiscibles. Cette différence de miscibilité peut s'expliquer par le fait que le PHB naturel (isotactique) utilisé par ces auteurs a une masse molaire supérieure à celle du PHB atactique utilisé par Focarete et al. (1998) : en effet, la miscibilité des mélanges de polymères est augmentée si la masse molaire d'un des deux partenaires de mélange est plus faible.

- ***Influence du mode de mélange des polymères sur la miscibilité :***

Zhang et al. (1996) ont étudié la miscibilité de mélanges de P(3HB)/PDLLA en fonction de leur mode de préparation. Certains échantillons de mélange ont été préparés par « solvent casting » à partir d'une solution de chloroforme à température ambiante ; d'autres échantillons (de composition 40/60) ont été préparés à haute température selon le protocole suivant : la solution contenant le mélange a été évaporée sous pression réduite sous agitation magnétique et le résidu a été maintenu à 190°C (état fondu) pendant 30 minutes. Tout d'abord, les auteurs montrent que les mélanges de PHB et de PLA réalisés par « solvent casting » ont deux températures de transition vitreuse : ils sont donc immiscibles dans l'état amorphe. Une différence significative entre les températures de fusion du PHB selon le mode de mélange a été mise en évidence par analyse DSC : l'échantillon mélangé à l'état fondu a une T_f plus faible. De même, la température de transition vitreuse du PLA est plus faible pour le mélange préparé à l'état fondu que pour le mélange obtenu par « solvent casting » (pour laquelle la T_g correspond à la T_g du PDLLA pur). Ceci indiquerait une plus grande miscibilité dans le cas d'un mélange réalisé à haute température. La cause principale de ces différences pourrait être un phénomène de transestérification du PHB et du PDLLA. Zhang et al. (1996) expliquent que si une réaction de transestérification a lieu entre les chaînes de PHB et de PDLLA pendant la préparation de l'échantillon à 190°C, des copolymères à blocs PHB-PDLLA sont produits in situ et permettent de compatibiliser les deux constituants et ainsi d'améliorer la miscibilité du mélange PHB/PDLLA (une T_f plus faible pour le PHB et une T_g plus faible pour le PLA sont alors observées). Le traitement thermique est également à l'origine d'autres effets comme la dégradation des chaînes de polymères (surtout dans le cas du PHB) et un changement des cinétiques de cristallisation, qui peuvent conduire à une diminution de la T_f du PHB.

Enfin, on peut noter que d'autres études menées sur les mélanges de PHB et de PLLA préparés par « solvent casting » ont confirmé l'immiscibilité de ce système lorsque les masses molaires des différents constituants du mélange ne sont pas trop faibles [Park et al., 2004-2 ; Furukawa et al., 2005].

b) Propriétés mécaniques

Zhang et al. (1996) ont observé que l'ajout de PLA amorphe dans le PHB entraîne une diminution du module d'Young et de la contrainte à la rupture ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture (par rapport au PHB seul). Cependant, notons qu'une seule composition de mélange PHB/PLA (60/40) a été étudiée et que les variations de propriétés mécaniques sont relativement faibles.

Zhang et Thomas (2011) ont étudié la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques ainsi que la biodégradation de mélanges de PLA et de PHB réalisés à l'état fondu. Ils ont constaté que bien que les mélanges de PLA et de PHB considérés soient immiscibles, le léger décalage des températures de transition vitreuse avec la composition observé par DSC et DMA suggère l'existence d'interactions au sein du mélange. Ils ont également montré que l'ajout de PLA permet d'améliorer les propriétés mécaniques du PHB et vice versa. Par exemple, la composition de mélange PLA/PHB 75/25 a des propriétés mécaniques en traction légèrement meilleures que le PLA pur (Figure I.30). Les auteurs pensent que cela s'explique par des cristaux de PHB finement dispersés qui agissent comme charge et agent nucléant dans le PLA. Cependant, cette amélioration de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction reste très limitée (tous les échantillons testés gardent un comportement fragile) et la reproductibilité des essais ne semble pas très bonne. Ces résultats sont donc à prendre avec précaution.

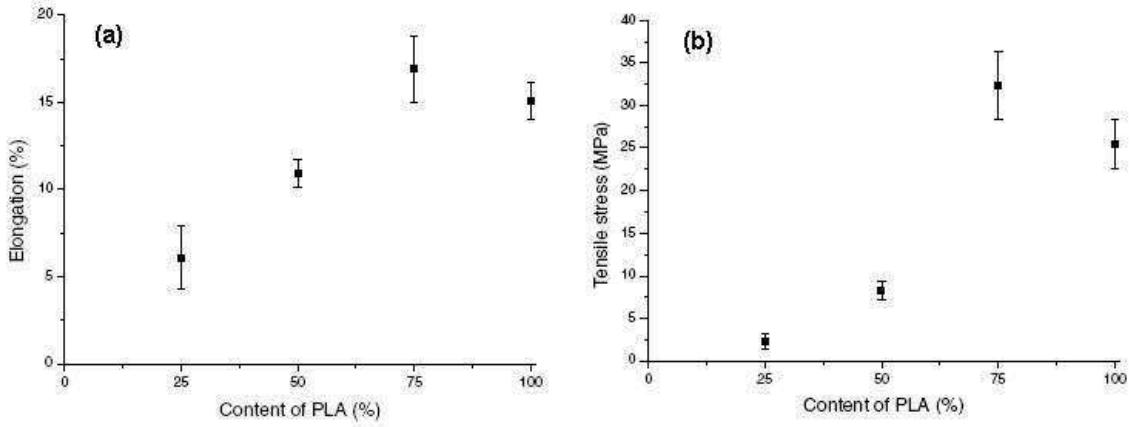


Figure I.30 : *Propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHB en fonction de la quantité de PLA : (a) allongement à la rupture ; (b) résistance à la traction (Zhang et Thomas, 2011)*

L'étirage uniaxial de mélanges PHB/PLLA a été étudié par Park et al. (2004-2). Ils ont préparé des mélanges de PLA avec deux types de PHB ayant des masses molaires différentes par « solvent casting » dans le chloroforme et ont procédé à l'étirage uniaxial des films obtenus à deux températures différentes. Ils ont montré que les propriétés mécaniques de tous les échantillons sont améliorées proportionnellement au rapport d'étirage. Vogel et al. (2009) se sont également intéressés à l'étirage uniaxial de mélanges de PHB et de PLA ; ils ont étudié l'orientation des segments de chaînes de PHB et de PLA pendant l'étape d'étirage par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

c) Ajout de compatibilisant

Yoon et al. (2000) ont mélangé un P(3HB) de M_w = 470 000 g/mol et des PLLA de M_n allant de 5800 à 190 000 g/mol dans une solution de chloroforme et obtenu des films par évaporation du solvant et par séchage sous vide à 40°C. Ils ont constaté que le mélange PHB/PLLA de composition 60/40 semble être miscible seulement lorsque la masse molaire du PLLA est inférieure ou égale à 11 700 g/mol. Ils ont donc essayé de compatibiliser un mélange de P(3HB) et de PLLA (M_n = 56 000 g/mol) en utilisant des copolymères diblocs et triblocs de polyéthylène glycol (PEG) et de PLLA, car le PEG est connu pour être compatible avec le PHB. L'effet de l'ajout de polyacétate de vinyle (M_n = 63 600 g/mol), compatible à la fois avec le PHB et le PLLA, a aussi été étudié. Les propriétés mécaniques des mélanges contenant du PVAc ou des copolymères à blocs PEG-b-PLLA n'ont pas été améliorées de façon significative, probablement car les molécules de compatibilisant étaient solubilisées soit dans le PHB, soit dans le PLLA, soit dans les deux, au lieu de se placer à l'interface entre le PHB et le PLLA. La masse molaire du copolymère PEG-b-PLLA semble être trop faible.

III.2.2. Mélanges PLA/copolymères de PHA

Une grande partie des études sur les mélanges PLA/PHA a été réalisée avec l'homopolymère de PHA le plus simple, le poly-3-hydroxybutyrate. Cependant, nous avons vu dans la Partie I que les propriétés du PHB étaient relativement faibles et qu'elles pouvaient être améliorées par l'introduction de comonomères hydroxyalcanoates de nature variée. Au fil du développement de ces nouveaux PHA, les auteurs se sont intéressés à leur mélange avec le polylactide. Nous verrons dans cette partie que le développement des mélanges de PLA avec des copolymères de PHA s'est accéléré au cours des dernières années. La première partie sera principalement consacrée à un état de l'art des mélanges réalisés par « solvent casting », puis nous détaillerons les résultats obtenus pour les mélanges réalisés à l'état fondu, qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de cette thèse.

a) Mélanges réalisés par « solvent casting » (et autres méthodes)

Le comportement de mélanges de PHBV et de PLLA réalisés par « solvent casting » à température ambiante a été étudié par différents auteurs. Iannace et al. (1994) ont détecté l'existence de deux températures de transition vitreuse quasiment constantes pour les mélanges de PHBV (comportant 20 % d'unités HV) et de PLLA pour différentes compositions, ce qui suggère la présence de deux phases distinctes. De même, Ferreira et al. (2002) ont montré que les mélanges de PHBV (comportant 12 % d'unités HV) et de PLLA (M_w = 100 000 g/mol) sont immiscibles.

Les valeurs des températures de cristallisation des différentes phases varient très peu par rapport aux températures de cristallisation des polymères purs, ce qui indique qu'il n'y a pas de co-cristallisation des deux polymères. Ferreira et al. (2002) ont aussi constaté par analyse mécanique dynamique que les températures de transition vitreuse des deux polymères sont légèrement modifiées par la présence d'un autre polymère dans le mélange : il y a une interaction au niveau moléculaire entre les deux polymères, ce qui conduit à une réduction de la mobilité des chaînes amorphes. On

retrouve ainsi le résultat obtenu par Iannace et al. (1994), qui ont montré précédemment que la mobilité moléculaire des chaînes de PHBV est affectée par la présence de PLLA, se traduisant par l'observation d'un élargissement de la plage de transition vitreuse visible par DMA. Iannace et al. (1994) expliquent ce phénomène par la dispersion partielle de fragments de PLLA de faible masse molaire dans la phase PHBV, qui dans le même temps contribue à la formation d'une interphase entre les domaines composés de PHBV et de PLLA quasiment purs. Ceci explique aussi la réduction de la cristallinité de la phase PLLA observée, étant donné que la fraction de molécules de PLLA dispersées dans la phase PHBV est incapable de cristalliser.

Iannace et al. (1994) et Ferreira et al. (2002) ont également évalué les propriétés mécaniques en traction des films de PHBV et de PLLA réalisés par « solvent casting ». Le PHBV utilisé a un allongement à la rupture légèrement plus important (13,8 %) que celui du PLLA (5,6 %). En revanche, il a un module d'Young et une contrainte au seuil plus faibles [Iannace et al., 1994]. Les valeurs obtenues pour les mélanges PHBV/PLLA se situent entre les valeurs obtenues pour les différents polymères purs et aucune synergie particulière n'a été observée.

Plusieurs études ont également porté sur les propriétés de mélanges de PHBHHx et de PLA réalisés par « solvent casting ». Gao et al. (2006) ont montré que les deux polymères sont immiscibles et que les propriétés mécaniques de certains films PLA/PHBHHx sont meilleures que celles des films de PLA de référence. Cependant, ces améliorations sont à relativiser : Gao et al. (2006) observent en effet que le module élastique et la contrainte au seuil diminuent de manière importante avec l'ajout de PHBHHx tandis que l'allongement à la rupture du PLA augmente seulement très légèrement (il passe de 3,24 % à 4,78 % pour la meilleure composition). Marcott et al. (2004) ont analysé par spectroscopie infrarouge des films de PLA et de PHBHHx « Nodax » (contenant 13,4 % en mol d'unités 3HHx) afin d'examiner les interactions de ces deux polymères au niveau sub-moléculaire.

Cheng et al. (2011) ont préparé des membranes de PHBHHx et de PDLLA par électrofilature (« electrospinning »). Les deux polymères sont mélangés et dissous dans un mélange de chloroforme et de diméthylformamide (DMF), puis les mats de fibres sont fabriqués à partir de la solution obtenue grâce à un dispositif adapté. L'étude de calorimétrie différentielle a montré que les mélanges sont immiscibles et que la cristallisation du PHBHHx n'est pas affectée par la présence de PDLLA dans les fibres de mélange PHBHHx/PDLLA.

Furukawa et al. (2007) ont procédé à une étude comparative de la miscibilité et de la structure de mélanges PHBHHx/PLLA et PHB/PLLA. Ils ont conclu en utilisant différentes méthodes d'analyse que les mélanges sont immiscibles dans les deux cas, mais que le PHBHHx est légèrement plus compatible que le PHB avec le PLLA.

Enfin, Richards et al. (2008) ont étudié le moussage de mélanges de PLA et de PHBV en utilisant le CO_2 comme agent d'expansion à différentes températures. Bien que les mélanges de PLA et de PHBV soient immiscibles, la présence de 25 % en masse de PHBV permet d'obtenir des mousses de faible densité avec des cellules plus fines et plus uniformes que pour le PLA pur. Comme dans le

cas des mélanges PHBHHx/PDLLA [Cheng et al., 2011], la cristallinité du PHBV n'est pas affectée par la présence du PLA.

b) Mélanges réalisés à l'état fondu

- ***Mélanges de PLA et de PHBV :***

Dans cette partie, nous détaillons les principaux résultats ayant trait aux mélanges PLA/PHBV préparés à l'état fondu, qui font l'objet du présent manuscrit. Les références bibliographiques relatives à ces mélanges sont très récentes (et postérieures au début de ce travail de doctorat).

Nanda et al. (2011) ont réalisé des mélanges de PHBV et de PLA en utilisant une micro-extrudeuse bi-vis reliée à une mini-machine d'injection. Seules trois compositions (avec 30, 40 et 50% en masse de PLA) ont été étudiées, ainsi que les polymères purs de référence. L'analyse thermique a révélé que la température de transition vitreuse du PLA diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité de PHBV dans le mélange. Cependant, ces observations se basent sur trois compositions relativement proches et devraient être complétées sur une gamme de composition plus étendue. Lors de la mise en forme des mélanges, Nanda et al. (2011) ont constaté une dégradation rapide (diminution de la viscosité) et ont optimisé le temps nécessaire à la réalisation des mélanges afin de limiter l'impact du phénomène sur les propriétés des matériaux obtenus.

Nanda et al. (2011) ont également évalué les propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA et les ont comparé avec celles des polymères purs (Figure I.31). Ils revendiquent une augmentation remarquable de l'allongement à la rupture, qui passe d'environ 4 % pour le PLA pur et 5,5 % pour le PHBV pur à environ 14 % pour la composition de mélange 60/40. Cependant, les auteurs ne proposent aucune piste permettant d'expliquer les résultats obtenus. Il apparaît important de relativiser l'amélioration de l'allongement à la rupture observée, d'autant plus que les autres propriétés mécaniques restent relativement faibles. L'analyse de la morphologie des échantillons *post mortem* par microscopie électronique à balayage n'a pas permis de distinguer les deux phases, bien que les mélanges soient immiscibles.

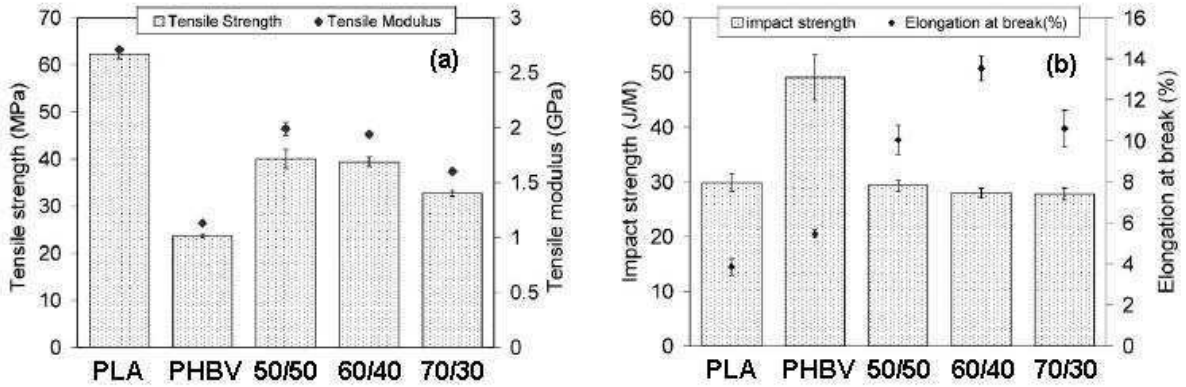


Figure I.31 : *Propriétés mécaniques des mélanges PHBV/PLA : (a) résistance à la traction et module d'Young ; (b) résistance à l'impact Izod entaillé et allongement à la rupture (d'après Nanda et al., 2011)*

Modi et al. (2012) ont étudié les propriétés thermiques de mélanges de PHBV avec trois grades de polylactides contenant différents taux d'isomères D et L. Les mélanges contenant 20, 30, 40 et 50 % de PLA ont été réalisés à 175°C pendant 10 minutes en utilisant une micro-extrudeuse. Les auteurs ont montré que les deux polymères sont immiscibles, mais qu'une certaine compatibilité semble exister entre le PHBV et le PLA à cause de la légère diminution (d'environ 5°C) des températures de transition vitreuse des phases PLA dans les mélanges par rapport au PLA pur. Les observations de microscopie électronique à balayage révèlent une distribution inhomogène du PLA dans la matrice de PHBV, mais ne permettent pas de mettre en évidence une séparation de phase claire. Malheureusement, les auteurs n'ont pas évalué les propriétés mécaniques des mélanges obtenus.

Hufenus et al. (2012) ont préparé des mélanges de PLA et de PHBV par filage à l'état fondu. La technique employée permet d'assembler les deux monofilaments obtenus séparément par extrusion monovis et de produire des fibres à deux composants cœur/gaine. Les auteurs sont seulement parvenus à obtenir des fibres avec un cœur de PHBV et une gaine de PLA. La résistance à la traction des fibres est grossièrement proportionnelle à la teneur en PLA, indiquant que le PHBV ne contribue pas à la résistance mécanique. Du fait de leur bonne cytocompatibilité, Hufenus et al. expliquent que les fibres à deux composants PHBV/PLA pourraient être utilisées à l'avenir dans le domaine médical.

Boufarguine et al. (2013) ont récemment réalisé des mélanges de PLA et de PHBV en utilisant un procédé novateur de coextrusion multicouches, qui permet de multiplier le nombre de couches alternées de PLA et de PHBV au sein des films obtenus. La seule composition de mélange étudiée contient 90 % en masse de PLA et 10 % de PHBV. Au-delà d'un nombre critique de couches théoriques, les couches de PHBV sont cassées et une morphologie lamellaire est observée, avec des lamelles fines et longues de PHBV très cristallin dans la matrice de PLA. Boufarguine et al. (2013) ont montré que le taux de cristallinité du PHBV augmente avec le nombre de couches (de 48 % pour 3 couches à 70 % pour 2049 couches) ; selon eux, cette augmentation de la cristallinité, observée lorsque l'épaisseur de la couche diminue, s'explique par une orientation moléculaire importante induite par l'écoulement du polymère dans les éléments multiplicateurs lors du procédé de coextrusion. D'autre part, ils constatent que l'ajout de PHBV est à l'origine d'une diminution de la température de cristallisation froide du PLA et d'une légère augmentation de son taux de cristallinité (qui reste cependant inférieur à 10 %). Les propriétés mécaniques des films multicouches PLA/PHBV ont également été évaluées (Figure I.32). Alors qu'aucune variation notable entre les mélanges PLA/PHBV et le PLA pur n'a pu être observée concernant le module d'élasticité, une augmentation relativement importante de l'allongement à la rupture a été mise en évidence pour les films contenant un grand nombre de couches. En particulier, une striction importante a été observée pour les films contenant 129 couches théoriques, montrant un comportement ductile. Enfin, Boufarguine et al. (2013) ont montré que les films multicouches de PLA et de PHBV permettaient de réduire la perméabilité à l'hélium de l'ordre de 35 à 40 % par rapport au PLA pur.

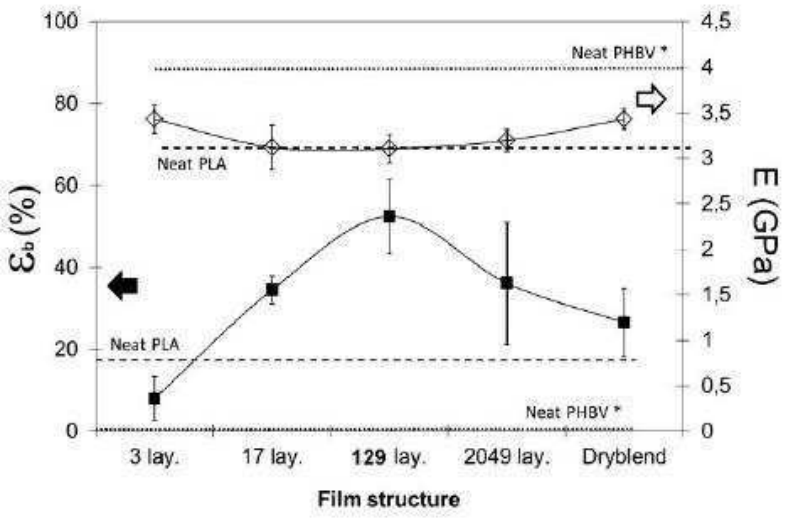


Figure I.32 : *Evolution de l'allongement à la rupture et du module d'Young en fonction de la structure du film multicouches PLA/PHBV obtenu (Boufarguine et al., 2013)*

Enfin, même s'il ne s'agit pas de mélanges binaires de polymères, il apparaît important de mentionner ici l'étude de Zhang et al. (2012) portant sur des mélanges ternaires constitués de PLA, de PHBV et de PBS. Ces mélanges ont été réalisés à 180°C à l'aide d'une mini-extrudeuse couplée à une machine d'injection. Les auteurs ont notamment étudié la miscibilité, la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges. En particulier, ils ont montré que les mélanges ternaires PLA/PHBV/PBS (à matrices PLA et PHBV) ont un allongement à la rupture plus élevé que le PLA et le PHBV seuls. Ils ont également observé par microscopie électronique à balayage une transition du mode de rupture du PLA de fragile à ductile grâce à l'incorporation de PBS.

- ***<u>Mélanges de PLA et d'autres copolymères de PHA</u> :***

Cette dernière partie présente les principales références bibliographiques traitant des mélanges de PLA et de copolymères de PHA autres que le PHBV.

Le comportement de mélanges de PLA et de copolymères « Nodax » (PHBHHx), préparés à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse monovis, a été étudié par Noda et al. (2004). Différentes compositions de mélanges PLA/PHBHHx ont été réalisées (100/0, 90/10, 80/20, 60/40 et 40/60 en poids), avec deux copolymères de PHBHHx différents (contenant 5 % et 13 % en mol d'unités 3HHx). L'ajout d'une faible quantité de PHA ductile entraîne une amélioration notable des propriétés mécaniques de certains mélanges avec le PLA. Cet effet remarquable n'est cependant observé que jusqu'à incorporation d'environ 20 % en masse de PHBHHx (contenant 5 % en mol d'unités 3HHx) dans le mélange. Au-delà, l'ajout de PHBHHx réduit l'énergie de rupture (ou ténacité) du mélange jusqu'au niveau d'origine du PLA pur (Figure I.33). Noda et al. (2004) indiquent que le mécanisme de déformation et de rupture des mélanges PLA/PHBHHx étudiés diffère de celui du PLA pur. Alors que les échantillons de PLA pur montrent une rupture fragile, les éprouvettes de mélanges PLA/PHBHHx contenant une quantité faible de PHBHHx subissent une déformation plastique importante, avec un allongement à la rupture supérieur à 100 %.

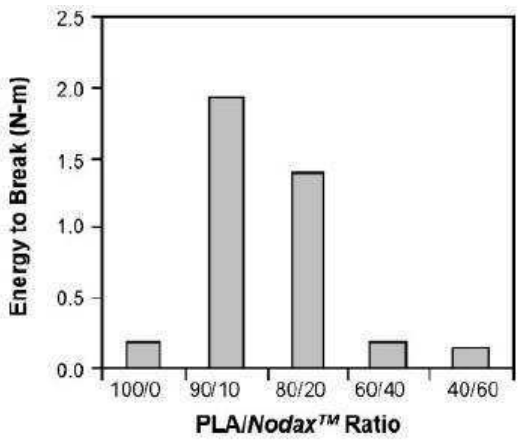


Figure I.33 : *Ténacité des mélanges PLA/PHBHHx en fonction de la composition, calculée comme étant l'aire sous la courbe de traction (Noda et al., 2004)*

Les résultats de l'analyse infrarouge montrent que le PHBHHx finement dispersé dans la matrice de PLA à un pourcentage faible (inférieur à 20 %) cristallise peu. Selon Noda et al. (2004), ceci permet d'expliquer l'augmentation de la ténacité et de la clarté optique des mélanges PLA/PHBHHx à faible teneur en PHBHHx. En effet, les domaines de PHBHHx dispersé sont dans un état amorphe, même à température ambiante. L'inclusion de telles particules souples dans une matrice de PLA dure améliore beaucoup la ténacité du mélange, à l'instar du butadiène dans le polystyrène choc. Selon les auteurs, la dispersion favorable des particules de PHA est probablement due à la faible énergie interfaciale entre le PLA et le PHBHHx, qui sont très compatibles. Ils n'avancent cependant aucun élément permettant d'appuyer cette affirmation. Enfin, Noda et al. (2004) pensent que la présence de particules souples de PHA à l'état amorphe est la conséquence de la cinétique de cristallisation inhabituellement lente des particules de PHA finement dispersées dans le mélange.

Schreck et Hillmyer (2007) ont par la suite étudié les propriétés à l'impact de mélanges de PHBHHx « Nodax » (contenant 7 % en mol d'unités 3HHx) et de PLLA. Les mélanges ont été réalisés à l'état fondu dans un mélangeur interne à 190°C, puis des éprouvettes ont été moulées par compression à 200°C. Des essais de choc Izod ont été effectués sur des éprouvettes entaillées. Pour toutes les compositions testées (mélanges PLLA/PHBHHx contenant de 5 à 25 % en masse de PHBHHx), l'ajout de PHBHHx permet d'améliorer la résistance à l'impact du PLLA. En particulier, les valeurs de résistance à l'impact Izod sont doublées pour les compositions 80/20 et 85/15 (de 22 J/m pour le PLA pur à 44 J/m pour les mélanges PLLA/PHBHHx). L'analyse calorimétrique différentielle montre deux températures de transition vitreuse distinctes pour toutes les compositions de mélanges, correspondant à celles des polymères purs (Figure I.34a). L'immiscibilité du système PLLA/PHBHHx est confirmée par les observations de microscopie électronique à balayage réalisées sur des échantillons cryofracturés. On peut clairement distinguer les particules de « Nodax » au sein de la matrice PLLA (Figure I.34b).

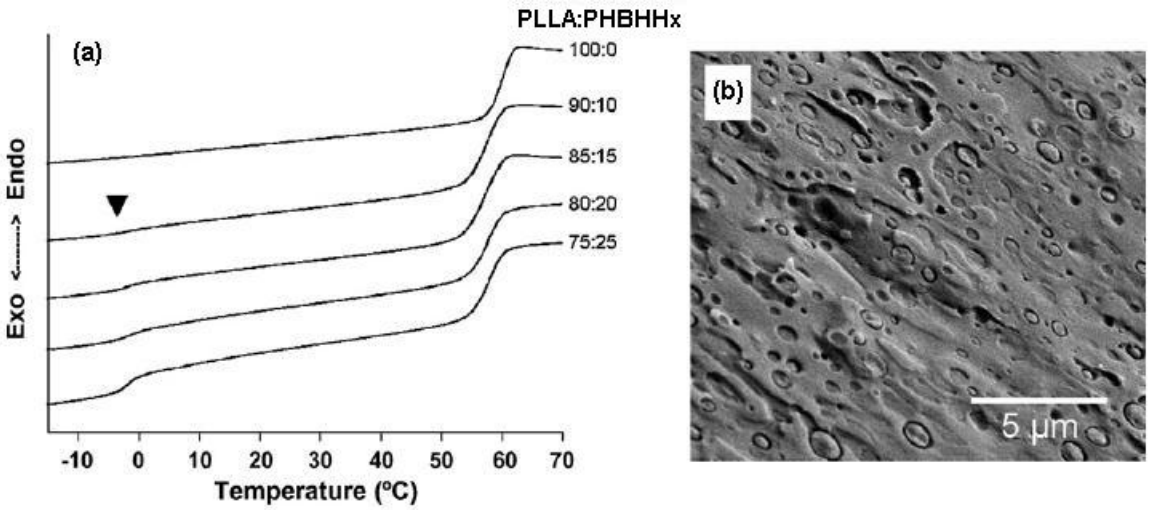


Figure I.34 : *Démonstration de l'immiscibilité des mélanges PLLA/PHBHHx : (a) thermogrammes DSC de mélanges de différentes compositions ; (b) cliché pris par microscopie électronique à balayage d'un mélange de composition 90/10 (Schreck et Hillmyer, 2007)*

Schreck et Hillmyer (2007) ont également synthétisé un copolymère dibloc PLLA-PHBHHx, qu'ils ont utilisé comme compatibilisant (5 % en masse) dans les mélanges PLLA/PHBHHx. Les mélanges ternaires obtenus n'ont pas permis d'obtenir une meilleure résistance à l'impact que celle atteinte dans le cas des mélanges binaires sans compatibilisant. Selon les auteurs, l'inefficacité de la compatibilisation sur le renforcement au choc des mélanges PLLA/PHBHHx est due à la faible adhésion à l'interface entre les nodules et la matrice ainsi qu'à la cristallinité des particules de PHBHHx, qui les rend fragiles et qui limite leur capacité à se déformer.

Les propriétés mécaniques de films de PLA et de PHBHHx (contenant 6,9 % en mol d'unités 3HHx) de composition 90/10 mis en œuvre par extrusion monovis ont été évaluées par Rasal et Hirt (2009). Ils ont constaté que l'ajout de 10 % de PHBHHx dans le PLA permet d'augmenter considérablement l'allongement à la rupture (de 11 % pour le PLA pur à 360 % pour le mélange 90/10). Ils ont également mis en évidence l'effet du vieillissement physique du PLA sur la ténacité du mélange. Ainsi, après un jour de stockage des films à température ambiante après extrusion, la ténacité est divisée par deux (par rapport aux essais de traction réalisés immédiatement après l'extrusion). Rasal et Hirt (2009) montrent également qu'un recuit de 30 minutes à 60°C permet aux films de retrouver leur ténacité initiale (avant une nouvelle diminution de l'allongement à cause du vieillissement). Les auteurs ne proposent pas d'élément permettant d'expliquer l'influence du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques des mélanges et son mécanisme d'action.

Zhao et al. (2012) ont préparé des mélanges de PLA et de PHBHHx de différentes compositions par extrusion bi-vis à 190°C et 100 tr/min. Le PHBHHx utilisé contient 20 % en mol d'unités 3HHx. Ils ont montré par différentes méthodes que les mélanges PLA/PHBHHx sont immiscibles, mais qu'il existe une certaine compatibilité pour certaines compositions. Ainsi, la

température de transition vitreuse de la phase PLA est décalée d'environ 5°C pour les compositions 80/20 et 20/80. Zhao et al. (2012) ont également constaté que l'allongement à la rupture des mélanges de compositions 80/20 et 20/80 était notablement augmenté par rapport au PLA pur, et ce même en prenant en compte la dispersion relativement importante des résultats (Figure I.35). Selon eux, cette amélioration de la ténacité peut s'expliquer par la morphologie fine des mélanges et un certain degré d'adhésion entre les deux polymères pour les compositions 80/20 et 20/80. Cependant, il apparaît difficile de comprendre pourquoi le renforcement a lieu aussi bien par l'ajout de PHBHHx ductile dans le PLA fragile que l'inverse.

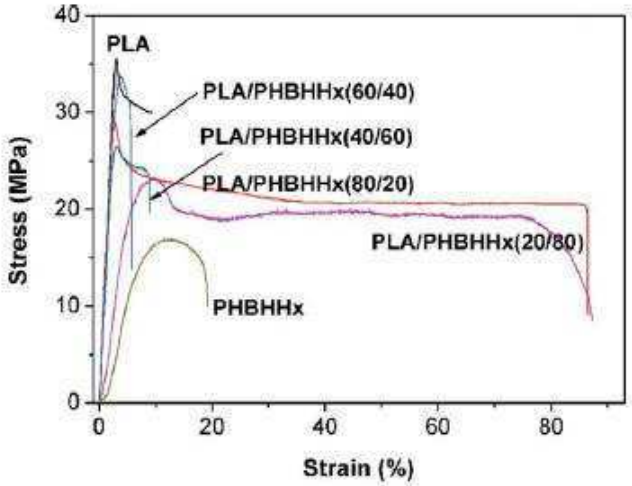


Figure I.35 : *Courbes contrainte - déformation pour des mélanges PLA/PHBHHx de différentes compositions (Zhao et al., 2012)*

Enfin, des mélanges de PLA ont été réalisés avec un autre type de copolymère de PHA. Han et al. (2012) ont préparé des mélanges de polylactide et de poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P(3HB-*co*-4HB)) dans un mélangeur interne à la température de 175°C pendant 5 minutes avec une vitesse de rotation de 50 tr/min. Les compositions testées comprennent entre 5 et 30 % en masse de P(3HB-*co*-4HB). Les auteurs ont montré par DMA et DSC que les mélanges sont totalement immiscibles. Cependant, alors que la T_g du PLA dans les mélanges est indépendante de la composition, la T_g du P(3HB-*co*-4HB) est légèrement décalée vers les températures plus faibles en comparaison au P(3HB-*co*-4HB) pur. La morphologie observée est nodulaire, avec des particules de P(3HB-*co*-4HB) dispersées dans la matrice de PLA, dont la taille moyenne dépend de la composition. Enfin, Han et al. (2012) ont réalisé des tests de traction sur les différents mélanges préparés. Ils ont constaté que lorsque l'on augmente la fraction massique de P(3HB-*co*-4HB) dans les mélanges, la résistance à la traction et le module d'Young diminuent, mais l'allongement à la rupture augmente fortement (de 5,5 % pour le PLA pur à plus de 200 % pour les mélanges contenant de 10 à 30 % en masse de P(3HB-*co*-4HB)). Les auteurs relient cette augmentation de la ténacité avec les traces des déformations plastiques étendues et du grand nombre de cavitations observées par microscopie électronique à balayage sur la surface rompue des échantillons *post mortem*.

Conclusion

Les études concernant les mélanges de PLA et de PHA sont nombreuses. La grande variété des PHA n'y est pas étrangère. Les premiers travaux, réalisés au début des années 1990 essentiellement sur des mélanges de PLA avec l'homopolymère PHB, portent sur la caractérisation de la miscibilité, de la cristallinité et des propriétés mécaniques de ces mélanges. L'intérêt s'est ensuite porté sur les mélanges de PLA avec des copolymères de PHA tels que le PHBV ou le PHBHHx. Jusqu'à la fin des années 2010, la majorité des mélanges étudiés était réalisée par la méthode de « solvent casting ». Bien que la préparation des mélanges à l'état fondu soit la méthode la plus aisée à mettre en œuvre industriellement, les références sur les mélanges de PLA et de PHA réalisés de cette manière étaient très rares. On observe cependant depuis quelques années une forte augmentation de l'intérêt porté à ces mélanges et le présent travail s'inscrit dans cette dynamique.

Conclusion de l'étude bibliographique

Dans la première partie de cette étude bibliographique, nous avons présenté les modes d'obtention et les principales propriétés du polylactide et des polyhydroxyalcanoates. Ces polymères présentent l'avantage d'être à la fois biosourcés et biodégradables, ce qui explique leur intérêt grandissant ces dernières années. Cependant, certaines de leurs propriétés sont mauvaises et constituent un frein pour leur développement. Ils ont notamment une stabilité thermique médiocre (en particulier les PHA) et des propriétés mécaniques faibles (polymères fragiles ayant une faible résistance à la rupture). Ainsi, il est nécessaire d'améliorer leurs propriétés afin d'élargir leur champ d'applications. La technique du mélange de polymères, dont les bases théoriques ont été présentées dans la deuxième partie de ce chapitre, constitue une des voies d'amélioration du PLA et des PHA.

L'état de l'art sur les mélanges de polymères à base de PLA et/ou de PHA nous a permis de constater que la littérature sur le sujet est abondante. Le PLA et les PHA ont été mélangés avec de nombreux polymères biodégradables ou non biodégradables, permettant d'apporter des améliorations sur le plan mécanique restant limitées. Nous avons également constaté que de nombreuses études ont été conduites sur les mélanges PLA/PHA, principalement réalisés par « solvent casting ». Cependant, bien que le PLA et les PHA soient deux polymères thermoplastiques ayant des paramètres de mise en forme proches, très peu de références traitent de leur mélange à l'état fondu.

Nous avons pu voir que les mélanges de PLA et de PHA sont immiscibles dans la plupart des cas et qu'ils peuvent permettre d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques améliorées (en particulier en ce qui concerne l'allongement à la rupture), même si les mécanismes mis en jeu sont souvent peu abordés ou incomplets. Afin de progresser dans la connaissance des mélanges PLA/PHA préparés à l'état fondu, il est nécessaire de conduire une étude systématique et détaillée. Le présent manuscrit suit cette démarche et permettra d'apporter des éléments nouveaux concernant divers aspects des mélanges de PLA et de PHBV tels que le comportement rhéologique, le comportement thermique, la morphologie, les propriétés mécaniques et l'influence du vieillissement physique sur les propriétés en traction.

Références bibliographiques

Abe H, Doi Y, Satkowski MM, Noda I, Miscibility and morphology of blends of isotactic and atactic poly(3-hydroxybutyrate), *Macromolecules*, **1994**, 27(1):50-54.

Ajioka M, Enomoto K, Suzuki K, Yamaguchi A, Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1995**, 68(8):2125-2131.

Akaraonye E, Keshavarz T, Roy I, Production of polyhydroxyalkanoates: the future green materials of choice, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2010**, 85(6):732-743.

Anderson AJ, Dawes EA, Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates, *Microbiological Reviews*, **1990**, 54(4):450-472.

Anderson KS, Lim SH, Hillmyer MA, Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89(14):3757-3768.

Anderson KS, Hillmyer MA, The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends, Polymer, **2004**, 45(26):8809-8823.

Anderson KS, Schreck KM, Hillmyer MA, Toughening polylactide, *Polymer Reviews*, **2008**, 48(1):85-108.

Auras R, Harte B, Selke S, An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4(9):835-864.

Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications (Preface), Wiley, **2010**.

Avella M, Martuscelli E, Poly-D(-)(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behavior, *Polymer*, **1988**, 29(10):1731-1737.

Avella M, Martuscelli E, Raimo M, Review - Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *Journal of Materials Science*, **2000**, 35(3):523-545.

Avérous L, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, **2004**, C44(3):231-274.

Azuma Y, Yoshie N, Sakurai M, Inoue Y, Chujo R, Thermal behaviour and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends, *Polymer*, **1992**, 33(22):4763-4767.

Bhatia A, Gupta RK, Bhattacharya SN, Choi HJ, An investigation of melt rheology and thermal stability of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 114(5):2837-2847.

Biresaw G, Carriere CJ, Interfacial tension of poly(lactic acid)/polystyrene blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2002**, 40(19):2248-2258.

Bitinis N, Verdejo R, Cassagnau P, Lopez-Manchado MA, Structure and properties of polylactide/natural rubber blends, *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, 129(3):823-831.

Blümm E, Owen AJ, Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactide) blends, *Polymer*, **1995**, 36(21):4077-4081.

Borggreve RJM, Gaymans RJ, Eichenwald HM, Impact behavior of nylon rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism, *Polymer*, **1989**, 30(1):78-83.

Boufarguine M, Guinault A, Miquelard-Garnier G, Sollogoub C, PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2013**, publié en ligne, DOI: 10.1002/mame.201200285.

Broz ME, VanderHart DL, Washburn NR, Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ε-caprolactone) blends, *Biomaterials*, **2003**, 24(23):4181-4190.

Cai H, Dave V, Gross RA, McCarthy SP, Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1996**, 34(16):2701-2708.

Carothers H, Dorough GL, Van Natta FJ, Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54(2):761-772.

Cartier L, Okihara T, Ikada Y, Tsuji H, Puiggali J, Lotz B, Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides, *Polymer*, **2000**, 41(25):8909-8919.

Celli A, Scandola M, Thermal properties and physical ageing of poly(L-lactic acid), *Polymer*, **1992**, 33(13):2699-2703.

Chanprateep S, Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **2010**, 110(6):621-632.

Chen GX, Kim HS, Kim ES, Yoon JS, Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly(butylene succinate) blends, *Polymer*, **2005**, 46(25):11829-11836.

Chen GX, Yoon JS, Morphology and thermal properties of poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-*co*-butylene adipate) compounded with twice functionalized clay, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2005**, 43(5):478-487.

Chen GQ, A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38(8):2434-2446.

Chen GQ, Patel MK, Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review, *Chemical Reviews*, **2012**, 112(4):2082-2099.

Cheng ML, Chen PY, Lan CH, Sun YM, Structure, mechanical properties and degradation behaviors of the electrospun fibrous blends of PHBHHx/PDLLA, *Polymer*, **2011**, 52(6):1391-1401.

Choe S, Cha YJ, Lee HS, Yoon JS, Choi HJ, Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) and poly(vinyl chloride) blends, *Polymer*, **1995**, 36(26):4977-4982.

Choi JS, Park WH, Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate), *Polymer Testing*, **2004**, 23(4):455-460.

Choudhary P, Mohanty S, Nayak SK, Unnikrishnan L, Poly(L-lactide)/polypropylene blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 121(6):3223-3237.

Cicero JA, Dorgan JR, Dec SF, Knauss DM, Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of polylactide, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 78(1):95-105.

Cooper-White JJ, Mackay ME, Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(*l*-lactic acid), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1999**, 37(15):1803-1814.

Corté L, Renforcement des polymères semi-cristallins, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2006**.

Courgneau C, Domenek S, Lebossé R, Guinault A, Avérous L, Ducruet V, Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide, *Polymer International*, **2012**, 61(2):180-189.

Daly PA, Bruce DA, Melik DH, Harrison GM, Thermal degradation kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate), *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 98(1):66-74.

Dawes EA, Senior PJ, The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms, *Advances in Microbial Physiology*, **1973**, 10:135-266.

De Santis P, Kovacs AJ, Molecular conformation of poly(S-lactic acid), *Biopolymers*, **1968**, 6(3):299-306.

De Koning GJM, Scheeren AHC, Lemstra PJ, Peeters M, Reynaers H, Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 3. Toughening via texture changes, *Polymer*, **1994**, 35(21):4598-4605.

Delpouve N, Saiter A, Mano JF, Dargent E, Cooperative rearranging region size in semi-crystalline poly(L-lactic acid), *Polymer*, **2008**, 49(13-14):3130-3135.

Doi Y, Microbial polyesters, Wiley, **1990**.

Doi Y, Kitamura S, Abe H, Microbial synthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate), *Macromolecules*, **1995**, 28(14):4822-4828.

Dorgan JR, Lehermeier H, Mang M, Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s, *Journal of Polymers and the Environment*, **2000**, 8(1):1-9.

Dorgan JR, Janzen J, Clayton MP, Hait SB, Knauss DM, Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid), *Journal of Rheology*, **2005**, 49(3):607-619.

Dorgan JR, Rheology of poly(lactic acid), dans “Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications”, ed.: Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, **2010**, 125-139.

Dufresne A, Vincendon M, Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxyoctanoate) blends: Morphology and mechanical behaviour, *Macromolecules*, **2000**, 33(8):2998-3008.

Eling B, Gogolewski S, Pennings AJ, Biodegradable materials of poly(L-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibers, *Polymer*, **1982**, 23(11):1587-1593.

Elmendorp JJ, Van der Vegt AK, A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination, *Polymer Engineering and Science*, **1986**, 26(19):1332-1338.

European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, en.european-bioplastics.org, **2012**.

Feng F, Ye L, Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 119(5):2778-2783.

Feng Y, Hu Y, Yin J, Zhao G, Jiang W, High impact poly(lactic acid)/poly(ethylene octene) blends prepared by reactive blending, *Polymer Engineering and Science*, **2013**, 53(2):389-396.

Ferreira BMP, Zavaglia CAC, Duek EAR, Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86(11):2898-2906.

Focarete ML, Ceccorulli G, Scandola M, Kowalczuk M, Further evidence of crystallinity-induced biodegradation of synthetic atactic poly(3-hydroxybutyrate) by PHB-depolymerase A from *Pseudomonas lemoignei*. Blends of atactic poly(3-hydroxybutyrate) with crystalline polyesters, *Macromolecules*, **1998**, 31(24):8485-8492.

Focarete ML, Scandola M, Dobrzynski P, Kowalczuk M, Miscibility and mechanical properties of blends of (L)-lactide copolymers with atactic poly(3-hydroxybutyrate), *Macromolecules*, **2002**, 35(22):8472-8477.

Furukawa T, Sato H, Murakami R, Zhang J, Duan YX, Noda I, et al., Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry, *Macromolecules*, **2005**, 38(15):6445-6454.

Furukawa T, Sato H, Murakami R, Zhang J, Noda I, Ochiai S, et al., Comparison of miscibility and structure of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate)/poly(L-lactic acid) blends with those of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by wide angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and FTIR microspectroscopy, *Polymer*, **2007**, 48(6):1749-1755.

Gamez-Perez J, Velazquez-Infante JC, Franco-Urquiza E, Pages P, Carrasco F, Santana OO, et al., Fracture behavior of quenched poly(lactic acid), *Express Polymer Letters*, **2011**, 5(1):82-91.

Gao Y, Kong L, Zhang L, Gong Y, Chen G, Zhao N, et al., Improvement of mechanical properties of poly(DL-lactide) films by blending of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), *European Polymer Journal*, **2006**, 42(4):764-775.

Garlotta D, A literature review of poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, **2001**, 9(2):63-84.

Gassner F, Owen AJ, Some properties of poly(3-hydroxybutyrate)-poly(3-hydroxyvalerate) blends, *Polymer International*, **1996**, 39(3):215-219.

Germain Y, Glotin M, Introduction à l'optimisation des alliages de polymères, dans "Introduction à la mécanique des polymères", ed.: G'sell C, Haudin JM, Institut national polytechnique de Lorraine, **1995**, 211-223.

Grace HP, Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chemical Engineering Communications*, **1982**, 14:225-277.

Grassie N, Murray EJ, Holmes PA, The thermal-degradation of poly(-(D)-β-hydroxybutyric acid): Part 1 - Identification and quantitative analysis of products, *Polymer Degradation and Stability*, **1984**-1, 6(1):47-61.

Grassie N, Murray EJ, Holmes PA, The thermal degradation of poly(-(D)-β-hydroxybutyric acid): Part 2 - Changes in molecular weight, *Polymer Degradation and Stability*, **1984**-2, 6(2):95-103.

Grassie N, Murray EJ, Holmes PA, The thermal degradation of poly(-(D)-β-hydroxybutyric acid): Part 3 - The reaction mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, **1984**-3, 6(3):127-134.

Grijpma DW, Altpeter H, Bevis MJ, Feijen J, Improvement of the mechanical properties of poly(D,L-lactide) by orientation, *Polymer International*, **2002**, 51(10):845-851.

Groot W, van Krieken J, Sliekersl O, de Vos S, Production and purification of lactic acid and lactide, dans "Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications", ed.: Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, **2010**, 3-18.

Gu SY, Zhang K, Ren J, Zhan H, Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) blends, *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 74(1):79-85.

Guinault A, Sollogoub C, Ducruet V, Domenek S, Impact of crystallinity of poly(lactide) on helium and oxygen barrier properties, *European Polymer Journal*, **2012**, 48(4):779-788.

Gupta AP, Kumar V, New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique, *European Polymer Journal*, **2007**, 43(10):4053-4074.

Ha CS, Cho WJ, Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends, *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27(4):759-809.

Hablot E, Bordes P, Pollet E, Avérous L, Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems, *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93(2):413-421.

Han JJ, Huang HX, Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 120(6):3217-3223.

Han L, Han C, Zhang H, Chen S, Dong L, Morphology and properties of biodegradable and biosourced polylactide blends with poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate), *Polymer Composites*, **2012**, 33(6):850-859.

Harrison GM, Melik DH, Application of degradation kinetics to the rheology of poly(hydroxyalkanoates), *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 102(2):1794-1802.

Hartmann MH, High molecular weight polylactic acid polymers, dans “Biopolymers from renewable resources”, ed.: Kaplan DL, Springer-Verlag, **1998**, 367-411.

Hazer DB, Kilicay E, Hazer B, Poly(3-hydroxyalkanoate)s: Diversification and biomedical applications. A state of the art review, *Materials Science and Engineering C*, **2012**, 32(4):637-647.

Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J, Polylactic Acid Technology, dans “Natural fibers, biopolymers, and biocomposites”, ed.: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, Taylor & Francis, **2005**, 543-591.

Hufenus R, Reifler FA, Maniura-Weber K, Spierings A, Zinn M, Biodegradable bicomponent fibers from renewable sources: Melt-spinning of poly(lactic acid) and poly (3-hydroxybutyrate)-*co*-(3-hydroxyvalerate), *Macromolecular Materials and Engineering*, **2012**, 297(1):75-84.

Hutchinson JM, Physical aging of polymers, *Progress in Polymer Science*, **1995**, 20(4):703-760.

Iannace S, Ambrosio L, Huang SJ, Nicolais L, Poly(3-hydroxybutyrate)-*co*-(3-hydroxyvalerate)/poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **1994**, 54(10):1525-1535.

Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon SH, Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides), *Macromolecules*, **1987**, 20(4):904-906.

Janigova I, Lacik I, Chodak I, Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77(1):35-41.

Jiang L, Wolcott MP, Zhang J, Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) blends, *Biomacromolecules*, **2006**, 7(1):199-207.

Kawai T, Rahman N, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, Nakano M, et al., Crystallization and melting behavior of poly (L-lactic acid), *Macromolecules*, **2007**, 40(26):9463-9469.

Kikkawa Y, Suzuki T, Kanesato M, Doi Y, Abe H, Effect of phase structure on enzymatic degradation in poly(L-lactide)/atactic poly(3-hydroxybutyrate) blends with different miscibility, *Biomacromolecules*, **2009**, 10(4):1013-1018.

Kim BO, Woo SI, Compatibilizing capability of poly(β-hydroxybutyrate-*co*-ε-caprolactone) in the blend of poly(β-hydroxybutyrate) and poly(ε-caprolactone), *Polymer Bulletin*, **1998**, 41(6):707-712.

Kim YF, Choi CN, Kim YD, Lee KY, Lee MS, Compatibilization of immiscible poly(*l*-lactide) and low density polyethylene blends, *Fibers and Polymers*, **2004**, 5(4):270-274.

Koning C, Van Duin M, Pagnoulle C, Jerome R, Strategies for compatibilization of polymer blends, *Progress in Polymer Science*, **1998**, 23(4):707-757.

Kopinke FD, Remmler M, Mackenzie K, Möder M, Wachsen O, Thermal decomposition of biodegradable polyesters - II. Poly(lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 53(3):329-342.

Kotnis MA, O'Brien GS, Willett JL, Processing and mechanical properties of biodegradable poly(hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **1995**, 3(2):97-105.

Koyama N, Doi Y, Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid], *Polymer*, **1997**, 38(7):1589-1593.

Kumagai Y, Doi Y, Enzymatic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxy butyrate) with poly(ε-caprolactone), poly(1,4-butylene adipate and poly(vinyl acetate), *Polymer Degradation and Stability*, **1992**, 36(3):241-248.

Kunioka M, Doi Y, Thermal degradation of microbial copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate), *Macromolecules*, **1990**, 23(7):1933-1936.

Lee JK, Han CD, Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, *Polymer*, **1999**, 40(23):6277-6296.

Lee JK, Han CD, Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder, *Polymer*, **2000**, 41(5):1799-1815.

Lee JB, Lee YK, Choi GD, Na SW, Park TS, Kim WN, Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly(lactic acid) and polycarbonate blends, *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96(4):553-560.

Lehermeier HJ, Dorgan JR, Melt rheology of poly(lactic acid): Consequences of blending chain architectures, *Polymer Engineering and Science*, **2001**, 41(12):2172-2184.

Lehrle R, Williams R, French C, Hammond T, Thermolysis and methanolysis of poly(β-hydroxybutyrate): Random scission assessed by statistical analysis of molecular weight distributions, *Macromolecules*, **1995**, 28(13):4408-4414.

Lemoigne M, Etudes sur l'autolyse microbienne. Origine de l'acide β-oxybutyrique formé par autolyse, *Ann. Inst. Pasteur*, **1927**, 41:148-165.

Li Y, Shimizu H, Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer, *Macromolecular Bioscience*, **2007**, 7(7):921-928.

Liao Q, Noda I, Frank CW, Melt viscoelasticity of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate) copolymers, *Polymer*, **2009**, 50(25):6139-6148.

Lim LT, Auras R, Rubino M, Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, **2008**, 33(8):820-852.

Liu TY, Lin WC, Yang MC, Chen SY, Miscibility, thermal characterization and crystallization of poly(L-lactide) and poly(tetramethylene adipate-*co*-terephthalate) blend membranes, *Polymer*, **2005**, 46(26):12586-12594.

Lopez-Rodriguez N, Lopez-Arraiza A, Meaurio E, Sarasua JR, Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ε-caprolactone) blends, *Polymer Engineering and Science*, **2006**, 46(9):1299-1308.

Lotti N, Pizzoli M, Ceccorulli G, Scandola M, Binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates, *Polymer*, **1993**, 34(23):4935-4940.

Lunt J, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 59(1-3):145-152.

Ma X, Yu J, Wang N, Compatibility characterization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44(1):94-101.

Ma P, Hristova-Bogaerds DG, Lemstra PJ, Zhang Y, Wang S, Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2012**, 297(5):402-410.

Macosko CW, Guégan P, Khandpur AK, Nakayama A, Marechal P, Inoue T, Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers, *Macromolecules*, **1996**, 29(17):5590-5598.

Marcilla A, Garcia-Quesada JC, Lopez M, Gil E, Study of the behavior of blends of a poly(hydroxybutyrate-valerate) copolymer, polypropylene, and SEBS, *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 113(5):3187-3195.

Marcott C, Dowrey AE, Van Poppel J, Noda I, Infrared spectroscopic analysis of a series of blends of poly(lactic acid) and poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate), a bacterial copolyester, *Vibrational Spectroscopy*, **2004**, 36(2):221-225.

Martin O, Avérous L, Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, **2001**, 42(14):6209-6219.

Matsusaki H, Abe H, Doi Y, Biosynthesis and properties of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyalkanoates) by recombinant strains of *Pseudomonas* sp. 61-3, *Biomacromolecules*, **2000**, 1(1):17-22.

McNeill IC, Leiper HA, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates - 1. Polylactide: General features of the degradation under programmed heating conditions, *Polymer Degradation and Stability*, **1985**, 11(3):267-285.

Menczel J, Wunderlich B, Heat capacity hysteresis of semicrystalline macromolecular glasses, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1981**, 19(5):261-264.

Milner ST, Xi H, How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers, *Journal of Rheology*, **1996**, 40(4):663-687.

Miyata T, Masuko T, Morphology of poly(L-lactide) solution-grown crystals, *Polymer*, **1997**, 38(16):4003-4009.

Modi S, Koelling K, Vodovotz Y, Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) with high molecular weight poly(lactic acid) blends determined by thermal analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 124(4):3074-3081.

Müller HM, Seebach D, Poly(hydroxyalkanoates): A fifth class of physiologically important organic biopolymers ?, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1993**, 32(4):477-502.

Muratoglu OK, Argon AS, Cohen RE, Weinberg M, Toughening mechanism of rubber-modified polyamides, *Polymer*, **1995**, 36(5):921-930.

Nanda MR, Misra M, Mohanty AK, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2011**, 296(8):719-728.

Noda I, Satkowski MM, Dowrey AE, Marcott C, Polymer alloys of Nodax copolymers and poly(lactic acid), *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4(3):269-275.

Noda I, Green PR, Satkowski MM, Schechtman LA, Preparation and properties of a novel class of polyhydroxyalkanoate copolymers, *Biomacromolecules*, **2005**, 6(2):580-586.

Ohkoshi I, Abe H, Doi Y, Miscibility and solid-state structures for blends of poly[(*S*)-lactide] with atactic poly[(*R*,*S*)-3-hydroxybutyrate], *Polymer*, **2000**, 41(15):5985-5992.

Palade LI, Lehermeier HJ, Dorgan JR, Melt rheology of high L-content poly(lactic acid), *Macromolecules*, **2001**, 34(5):1384-1390.

Pan PJ, Zhu B, Inoue Y, Enthalpy relaxation and embrittlement of poly(L-lactide) during physical aging, *Macromolecules*, **2007**, 40(26):9664-9671.

Pan P, Inoue Y, Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters, *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34(7):605-640.

Park SD, Todo M, Arakawa K, Effect of annealing on the fracture toughness of poly(lactic acid), *Journal of Materials Science*, **2004**-1, 39(3):1113-1116.

Park JW, Doi Y, Iwata T, Uniaxial drawing and mechanical properties of poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate]/poly(L-lactic acid) blends, *Biomacromolecules*, **2004**-2, 5(4):1557-1566.

Partini M, Argenio O, Coccorullo I, Pantani R, Degradation kinetics and rheology of biodegradable polymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2009**, 98(3):645-653.

Peng S, An Y, Chen C, Fei B, Zhuang Y, Dong L, Miscibility and crystallization behavior of poly(3-hydroxyvalerate-*co*-3-hydroxyvalerate)/poly(propylene carbonate) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 90(14):4054-4060.

Perego G, Cella GD, Bastioli C, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 59(1):37-43.

Perego G, Cella GD, Mechanical properties, dans “Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications”, ed.: Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, **2010**, 141-153.

Philip S, Keshavarz T, Roy I, Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2007**, 82(3):233-247.

Pötschke P, Paul DR, Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, **2003**, 43(1):87-141.

Qiu Z, Ikehara T, Nishi T, Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization, *Polymer*, **2003**, 44(8):2503-2508.

Rasal RM, Hirt DE, Toughness decrease of PLA-PHBHHx blend films upon surface-confined photopolymerization, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2009**, 88A(4):1079-1086.

Ray SS, Okamoto M, Biodegradable polylactide and its nanocomposites: Opening a new dimension for plastics and composites, *Macromolecular Rapid Communications*, **2003**, 24(14):815-840.

Richards E, Rizvi R, Chow A, Naguib H, Biodegradable composite foams of PLA and PHBV using subcritical CO_2, *Journal of Polymers and the Environment*, **2008**, 16(4):258-266.

Rutot D, Dubois P, Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, *Chimie nouvelle*, **2004**, 86:66-75.

Sadi RK, Kurusu RS, Fechine GJM, Demarquette NR, Compatibilization of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 123(6):3511-3519.

Sadik T, Massardier V, Becquart F, Taha M, Polyolefins/poly(3-hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerate) blends compatibilization: Morphology, rheological, and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **2013**, 127(2):1148-1156.

Saeidlou S, Huneault MA, Li H, Park CB, Poly(lactic acid) crystallization, *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37(12):1657-1677.

Saito M, Inoue Y, Yoshie N, Cocrystallization and phase segregation of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate), *Polymer*, **2001**, 42(13):5573-5580.

Savenkova L, Gercberga Z, Nikolaeva V, Dzene A, Bibers I, Kalnin M, Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films, *Process Biochemistry*, **2000**, 35(6):573-579.

Scandola M, Ceccorulli G, Pizzoli M, Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters, *Macromolecules*, **1992**, 25(24):6441-6446.

Schreck KM, Hillmyer MA, Block copolymers and melt blends of polylactide with Nodax^{TM} microbial polyesters: Preparation and mechanical properties, *Journal of Biotechnology*, **2007**, 132(3):287-295.

Scott CE, Macosko CW, Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending, *Polymer*, **1995**, 36(3):461-470.

Semba T, Kitagawa K, Ishiaku US, Kotaki M, Hamada H, Effect of compounding procedure on mechanical properties and dispersed phase morphology of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends containing peroxide, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 103(2):1066-1074.

Serpe G, Jarrin J, Dawans F, Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends, *Polymer Engineering and Science*, **1990**, 30(9):553-565.

Shen L, Haufe J, Patel M, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics ; PRO-BIP 2009, Utrecht University, **2009**.

Shen L, Worrell E, Patel M, Present and future development in plastics from biomass, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, **2010**, 4(1):25-40.

Signori F, Coltelli MB, Bronco S, Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94(1):74-82.

Simoes CL, Viana JC, Cunha AM, Mechanical properties of poly(ε-caprolactone) and poly(lactic acid) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 112(1):345-352.

Sin MC, Gan SN, Annuar MSM, Tan IKP, Thermodegradation of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates produced by *Pseudomonas putida* from oleic acid, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95(12), 2334-2342.

Slater S, Mitsky TA, Houmiel KL, Hao M, Reiser SE, Taylor NB, et al., Metabolic engineering of *Arabidopsis* and *Brassica* for poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) copolymer production, *Nature Biotechnology*, **1999**, 17(10):1011-1016.

Södergard A, Stolt M, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27(6):1123-1163.

Steinbüchel A, Valentin HE, Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids, *FEMS Microbiology Letters*, **1995**, 128(3):219-228.

Stoclet G, Seguela R, Lefebvre JM, Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: polylactide/polyamide11, *Polymer*, **2011**, 52(6):1417-1425.

Sudesh K, Abe H, Doi Y, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, *Progress in Polymer Science*, **2000**, 25(10):1503-1555.

Sun X, Tokuda A, Oji Y, Nakatani T, Tsuji H, Ozaki Y, et al., Effects of molar mass of poly(L-lactide acid) on the crystallization of poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate in their ultrathin blend films, *Macromolecules*, **2012**, 45(5):2485-2493.

Sundararaj U, Macosko CW, Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization, *Macromolecules*, **1995**, 28(8):2647-2657.

Suriyamongkol P, Weselake R, Narine S, Moloney M, Shah S, Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants - A review, *Biotechnology Advances*, **2007**, 25(2):148-175.

Suzuki H, Grebowicz J, Wunderlich B, Glass transition of poly(oxymethylene), *British Polymer Journal*, **1985**, 17(1):1-3.

Taylor GI, The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proceedings of the Royal Society - A*, **1932**, 138:41-48.

Taylor GI, The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proceedings of the Royal Society - A*, **1934**, 146:501-523.

Tsuji H, Okino R, Daimon H, Fujie K, Water vapor permeability of poly(lactide)s: Effects of molecular characteristics and crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 99(5):2245-2252.

Verhoogt H, Ramsay BA, Favis BD, Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate)s, *Polymer*, **1994**, 35(24):5155-5169.

Vogel C, Hoffmann GG, Siesler HW, Rheo-optical FT-IR spectroscopy of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) blend films, *Vibrational Spectroscopy*, **2009**, 49(2):284-287.

Wang X, Chen Z, Chen X, Pan J, Xu K, Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxy-butyrate)(P3/4HB) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 117(2):838-848.

Witzke DR, Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers, Thèse de doctorat, Michigan State University, **1997**.

Wu S, Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening, *Polymer*, **1985**, 26(12):1855-1863.

Wu S, Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects, *Polymer Engineering and Science*, **1987**, 27(5):335-343.

Wu D, Zhang Y, Yuan L, Zhang M, Zhou W, Viscoelastic interfacial properties of compatibilized poly(ε-caprolactone)/polylactide blend, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2010**, 48(7):756-765.

Xanthos M, Interfacial agents for multiphase polymer systems: Recent advances, *Polymer Engineering and Science*, **1988**, 28(21):1392-1400.

Xanthos M, Dagli SS, Compatibilization of polymer blends by reactive processing, *Polymer Engineering and Science*, **1991**, 31(13):929-935.

Xu LQ, Huang HX, Relaxation behavior of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blend and a new method for calculating its interfacial tension, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 125(S2):E272-E277.

Yee AF, Pearson RA, Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part 1: Mechanical studies, *Journal of Materials Science*, **1986**, 21(7):2462-2474.

Yeh JT, Tsou CH, Huang CY, Chen KN, Wu CS, Chai WL, Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 116(2):680-687.

Yoon JS, Lee WS, Kim KS, Chin IJ, Kim MN, Kim C, Effect of poly(ethylene glycol)-*block*-poly(L-lactide) on the poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/poly(L-lactide) blends, *European Polymer Journal*, **2000**, 36(2):435-442.

Zhang L, Xiong C, Deng X, Miscibility, crystallization and morphology of poly(β-hydroxybutyrate)/poly(*d*,*l*-lactide) blends, *Polymer*, **1996**, 37(2):235-241.

Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb AJ, Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC, *Macromolecules*, **2008**, 41(4):1352-1357.

Zhang M, Thomas NL, Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties, *Advances in Polymer Technology*, **2011**, 30(2):67-79.

Zhang K, Mohanty AK, Misra M, Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2012**, 4(6):3091-3101.

Zhao Q, Wang S, Kong M, Geng W, Li RKY, Song C, et al., Phase morphology, physical properties, and biodegradation behavior of novel PLA/PHBHHx blends, *Journal of Biomedical Materials Research: Part B: Applied Biomaterials*, **2012**, 100(1):23-31.

Zuza E, Ugartemendia JM, Lopez A, Meaurio E, Lejardi A, Sarasua JR, Glass transition behavior and dynamic fragility in polylactides containing mobile and rigid amorphous fractions, *Polymer*, **2008**, 49(20):4427-4432.

Remarque sur la reproduction de figures publiées :

Dans le présent chapitre, les Figures 3, 8, 10, 11, 12, 13, 16, 18, 20, 21, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, ainsi que le Tableau 28 ont été reproduits (ou adaptés) avec l'autorisation des différents éditeurs concernés (American Chemical Society, Elsevier, John Wiley and Sons, The Society of Rheology).

Chapitre 2 :
Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré aux matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques et propriétés des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrirons les différents procédés de mélange et de mise en forme employés pour la réalisation des mélanges de PLA et de PHA. Enfin, nous détaillerons les techniques de caractérisations rhéologique, morphologique, thermique et mécanique utilisées au cours de l'étude.

I. Matériaux

I.1. Le polylactide

I.1.1. Description des grades utilisés

Trois grades de polylactide différents, produits par NatureWorks LLC (Etats-Unis) sous la marque Ingeo® et fournis par NaturePlast (France), ont été utilisés lors de l'étude. Ils ont été choisis pour leurs différentes applications (extrusion - thermoformage, injection et films biorientés). Lors de la grande majorité de l'étude, le grade **3051D** a été utilisé pour la réalisation des mélanges avec le PHBV, car il possédait la viscosité la plus proche de celle du PHBV parmi les trois PLA sélectionnés.

Le procédé de synthèse du PLA utilisé par NatureWorks LLC est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, dont le principe a été expliqué dans le Chapitre 1, Partie I.2.1. Les différents grades de polylactide se présentent sous la forme de granulés opaques relativement gros ; le PLA obtenu est semi-cristallin.

Les propriétés principales des différents grades de PLA sont données dans le Tableau II.1. Certaines valeurs, comme les températures de transition et les propriétés mécaniques, seront mesurées (et confirmées) par nos soins dans la suite de l'étude.

Grade	**PLA 2002D**	**PLA 3051D**	**PLA 4042D**
Application	extrusion - thermoformage	injection	films biorientés
Température de fusion (°C)	145-155	145-155	135
Température de dégradation (°C)	240-250	240-250	
Température de transition vitreuse (°C)	48-50	55-60	52
Densité	1,25	1,25	1,25
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C / 2,16 kg]	2 à 8	12 à 20	
Résistance à la traction (MPa)	53	52	
Limite d'élasticité en traction (MPa)	60	48	
Allongement à la rupture (%)	6	3	
Module en traction (MPa)	3500	3500	

Tableau II.1 : *Propriétés des différents grades de PLA utilisés (données NaturePlast et NatureWorks)*

Les trois grades de polylactide contiennent une quantité d'énantiomère D d'environ de 4 à 4,3% [Zhang et al. (2012) pour le 2002D ; Modi et al. (2012) pour le 3051D ; Stoclet et al. (2011) pour le 4042D]. Les masses molaires moyennes en nombre des trois polylactides considérés sont comprises

entre 120 000 g/mol et 200 000 g/mol selon les données publiées par différents groupes de recherche [Zhang et al., 2012 ; Modi et al., 2012 ; Stoclet et al., 2011].

I.1.2. Quelques propriétés de base du PLA

a) Reprise d'eau

Afin d'évaluer l'importance de la reprise d'eau des granulés de polymère, quelques grammes de chaque produit ont été séchés à l'étuve à 80°C sous vide pendant 4 heures, puis ont été entreposés à l'air ambiant (température de 21°C et taux d'humidité relative de 30 %). L'évolution de la masse au cours du temps a été suivie par pesée régulière à l'aide d'une balance de précision. Les courbes de reprise d'eau ont ensuite été tracées en utilisant la formule suivante :

$$reprise\ \ d'eau = \frac{m_{pesée} - m_{initiale}}{m_{initiale}} \times 100$$

La Figure II.1 montre l'évolution de la reprise d'eau en fonction du temps pour les trois grades de PLA. On constate que les différents échantillons de PLA absorbent environ 0,3 % en masse d'eau pendant deux heures. Ce phénomène est très rapide (quelques minutes suffisent pour une reprise en eau de 0,1 à 0,2 %): il peut donc être difficilement évité, notamment lors de la mise en œuvre des mélanges. Un palier est atteint au bout d'environ deux heures. La reprise d'eau dans les semaines qui suivent est très faible.

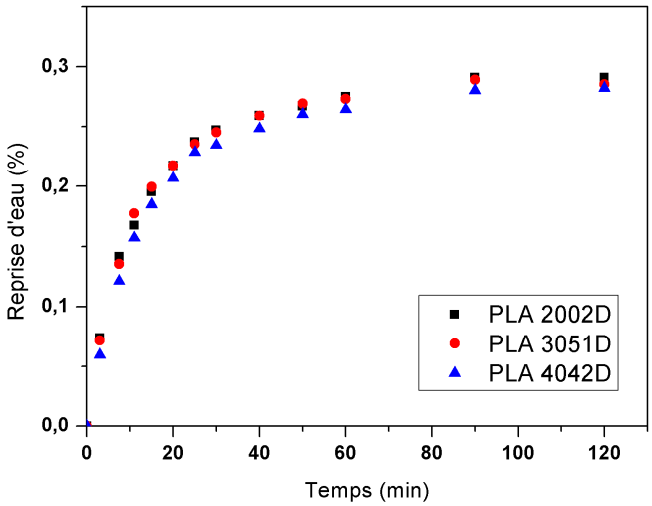


Figure II .1 : *Cinétique de reprise d'eau des différents grades de PLA*

La reprise d'eau assez importante des polyesters tels que le PLA s'explique par le caractère hydrophile des fonctions esters présentes tout au long des chaînes de polymère. Des réactions d'hydrolyse peuvent avoir lieu au niveau de ces fonctions esters (liaisons C – O), entraînant une diminution de la masse molaire par coupure de chaîne [Kale et al., 2007]. Ce processus d'hydrolyse, favorisé par l'humidité et la température, constitue la première étape de la dégradation du PLA [Auras et al., 2004].

L'importance de l'absorption d'eau des échantillons sur les propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu sera montrée dans le Chapitre 3. Pour éviter de fausser les résultats obtenus, une étape d'étuvage sous vide des échantillons et des mélanges a été respectée avant chaque étape de mise en œuvre et de caractérisation à l'état fondu. Plus précisément, les échantillons ont été placés dans une étuve à une température de 70°C et une pression de 50 mbar pendant au moins 4 heures avant tout essai.

b) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de l'analyse thermogravimétrique repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet ici de caractériser la teneur en composés volatiles éventuels et la décomposition des différents polymères sous atmosphère inerte.

Les mesures d'analyse thermogravimétrique sur les trois grades de PLA ont été effectuées par Arkema au CERDATO (Haute-Normandie). L'appareil (Netzsch TG 209F1) impose aux échantillons une rampe de température de 10 degrés par minute de 25°C à 550°C sous atmosphère inerte (balayage d'azote). Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure II.2.

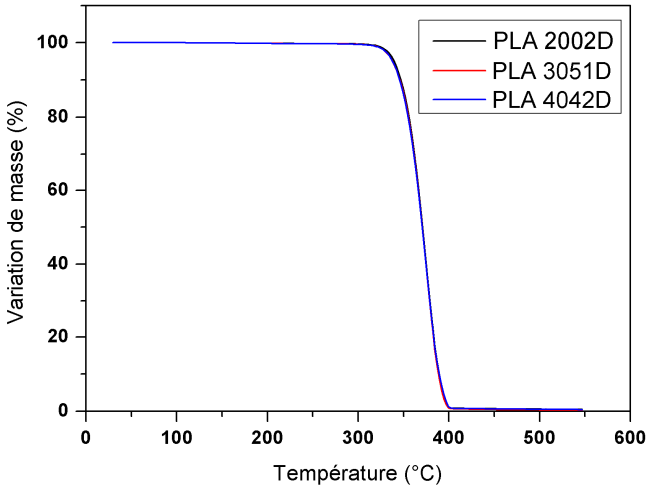


Figure II.2 : *Analyse thermogravimétrique des différents grades de PLA*

Les courbes se superposent pour les trois grades de PLA testés ; la température de décomposition, obtenue en calculant la dérivée du signal, est quasiment identique dans les trois cas : on obtient 336°C pour le 4042D, 337°C pour le 3051D et 338°C pour le 2002D.

c) Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Afin de confirmer les propriétés thermiques données par NaturePlast et NatureWorks, une étude rapide de calorimétrie différentielle à balayage a été effectuée sur les trois grades de PLA par Arkema au CERDATO (Haute-Normandie). L'appareil utilisé est une DSC TA Q2000, avec refroidissement Intracooler. Le protocole expérimental est constitué de deux chauffes de -20 à 220°C et d'un refroidissement, à la vitesse de 20°C/min. Un exemple de thermogramme obtenu pour le PLA 3051D est montré sur la Figure II.3.

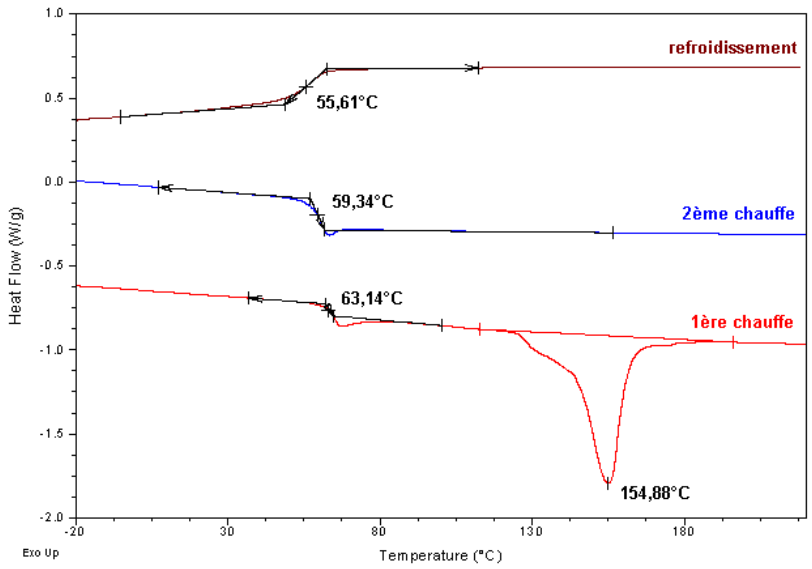


Figure II.3 : *Thermogramme du PLA 3051D*

Le Tableau II.2 rassemble les résultats de DSC obtenus pour les différents grades de PLA. On constate que la température de fusion est très similaire pour tous les grades, confirmant que le PLA fourni par NatureWorks LLC est semi-cristallin. Le taux de cristallinité, calculé en prenant en compte la valeur de l'enthalpie de fusion théorique d'un polylactide totalement cristallin de 93 J/g obtenue par Fischer et al. (1973), est compris entre 40 % pour le PLA 4042D et 45 % pour le PLA 3051D.

L'absence totale de pic de fusion lors de la deuxième chauffe montre que le PLA n'a pas eu le temps de cristalliser pendant le refroidissement à la vitesse utilisée lors de l'essai.

Grade		**PLA 2002D**	**PLA 3051D**	**PLA 4042D**
Température de fusion (°C)	1ère chauffe	155,6	154,9	156,1
	2ème chauffe	-	-	-
Température de transition vitreuse (°C)	1ère chauffe	62,5	63,1	63,6
	2ème chauffe	60,0	59,3	60,9

Tableau II.2 : *Températures caractéristiques obtenues par DSC pour les différents grades de PLA*

N.B. : L'étude détaillée des propriétés thermiques du PLA 3051D sera présentée dans le Chapitre 4.

I.2. Le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate

I.2.1. Choix et description du polymère utilisé

Comme cela a déjà été évoqué dans le Chapitre 1, les polyhydroxyalcanoates (PHA) possèdent une stabilité thermique très réduite et un comportement mécanique fragile. Ceci est en particulier le cas pour l'homopolymère le plus simple, le poly-3-hydroxybutyrate (PHB). L'introduction de

comonomères hydroxyalcanoates dans le PHB permet d'améliorer notablement ses propriétés mécaniques [Doi, 1990] et d'améliorer sa processabilité [Noda et al., 2004].

Ainsi, après un screening des différents fournisseurs de copolymères de PHA existant sur le marché, nous nous sommes tournés vers l'un des seuls grades produits en grande quantité à l'heure actuelle : le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV), produit par Tianan Biologic Material (Chine) sous le nom commercial Enmat®.

Deux lots différents de PHBV ont été utilisés, tout deux fournis par NaturePlast (France). Le premier lot (**Y1000**) se présente sous la forme d'une poudre blanche fine et ne contient pas de stabilisant contre la dégradation thermique. Le deuxième lot (**Y1000P**) se présente sous la forme de granulés de couleur brune : il s'agit de PHBV mélangé avec des stabilisants (dont la nature n'a pas été révélée par le fabricant) et des agents nucléants. Les propriétés du PHBV stabilisé sont données dans le Tableau II.3. Le PHBV Y1000P contient 8 % en mol de groupes hydroxyvalérate (HV) et a une masse molaire en poids de l'ordre de 340 000 g.mol^{-1}, avec un indice de polymolécularité d'environ 2,5 [Corre et al., 2012].

Application	injection
Température de fusion (°C)	165-175
Température de dégradation (°C)	200
Température de transition vitreuse (°C)	5
Densité	1,25
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C / 2,16 kg]	15 à 30
Résistance à la traction (MPa)	35
Allongement à la rupture (%)	2
Module en traction (MPa)	2950

Tableau II.3 : *Propriétés du PHBV stabilisé Y1000P (données NaturePlast et Tianan)*

I.2.2. Quelques propriétés de base du PHBV

a) Reprise d'eau

Comme dans le cas du PLA, des mesures de reprise d'eau ont été effectuées sur les deux lots de PHBV utilisés. La Figure II.4a montre l'évolution de la reprise d'eau en fonction du temps pour le PHBV en poudre (non stabilisé) et le PHBV en granulés (stabilisé). L'absorption d'eau du PHBV en poudre est environ trois fois plus élevée que celle du PHBV en granulés et atteint plus de 1 % en masse.

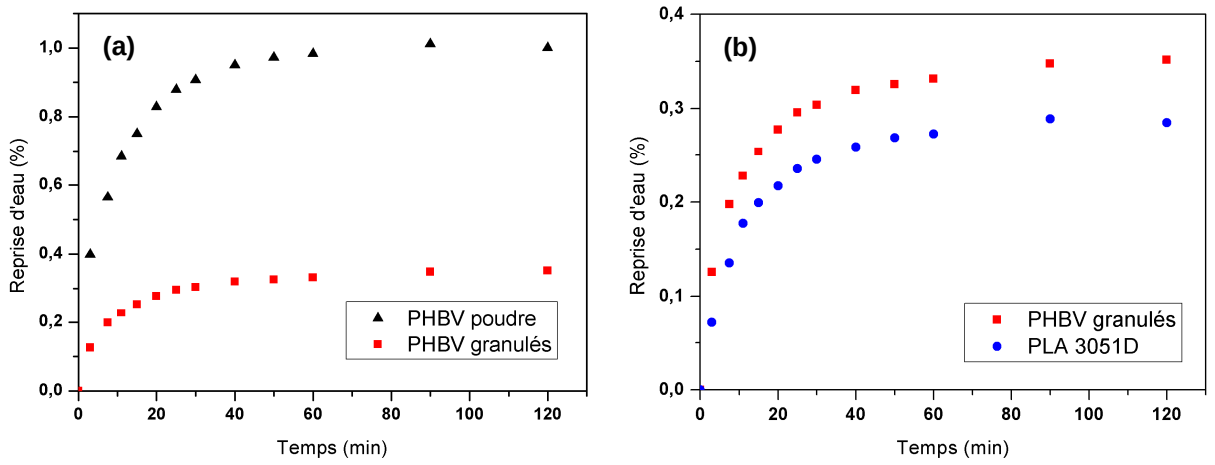


Figure II.4 : *(a) Reprise d'eau des deux lots de PHBV - (b) Comparaison de la reprise d'eau du PHBV en granulés et du PLA 3051D*

D'autre part, la Figure II.4b montre que le PHBV en granulés a une reprise d'eau légèrement supérieure à celle du PLA 3051D. Cependant, les cinétiques de reprise d'eau des deux polymères sont relativement proches. Ainsi, à l'instar du PLA, les échantillons de PHBV ont subi une étape préalable d'étuvage sous vide avant chaque étape de mise en œuvre et de caractérisation à l'état fondu.

b) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'analyse thermogravimétrique sur les deux grades de PHBV ont été effectuées d'une part par Arkema au CERDATO et d'autre part par le département de Chimie Analytique de L'Oréal à Aulnay-sous-Bois.

La Figure II.5 présente les résultats obtenus lors des analyses faites au CERDATO, dans les mêmes conditions que pour celles réalisées sur les trois grades de PLA précédemment (chauffe de 25°C à 550°C à la vitesse de 10°C/min). La température de décomposition est de 262°C pour le PHBV en poudre (non stabilisé) et de 271°C pour celui en granulés. Elle est donc nettement inférieure à celle du PLA (environ 337°C), ce qui confirme la faible stabilité thermique du PHBV, même stabilisé.

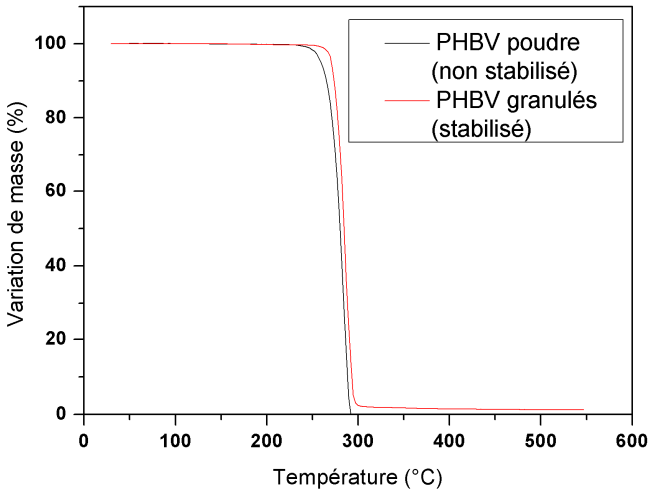


Figure II.5 : *Analyse thermogravimétrique des deux lots de PHBV*

D'autre part, on constate que pour le PHBV en granulés, il subsiste environ 1 % de la masse initiale de l'échantillon à la température de 550°C. Cette masse résiduelle correspond vraisemblablement à des charges minérales qui ont été ajoutées lors de la formulation du PHBV stabilisé par le fabricant (agents nucléants et stabilisants, dont la nature ne nous a pas été révélée).

D'autres mesures d'analyse thermogravimétrique ont été réalisées par L'Oréal sur une TGA 7 de Perkin-Elmer. L'appareil impose aux échantillons de PHBV une rampe de température de 5 degrés par minute de 30°C à 700°C sous atmosphère inerte (balayage d'azote). La température de décomposition mesurée est de 232°C pour le PHBV en poudre (non stabilisé) et de 244°C pour celui en granulés. Un résidu de décomposition voisin de 1 % est également observé.

La différence d'environ 30°C entre les températures de décomposition mesurées par Arkema et L'Oréal s'explique par la différence entre les vitesses de chauffe utilisées (10°C/min pour Arkema et 5°C/min pour L'Oréal). Li et al (2001) ont observé un phénomène similaire sur un PHB et un PHBV pour des vitesses de chauffe allant de 10 à 50°C/min : ils ont constaté par analyse thermogravimétrique que la température de décomposition augmentait avec la vitesse de chauffe imposée.

c) Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Afin de confirmer les propriétés thermiques données par NaturePlast et Tianan, des mesures de DSC ont été réalisées sur les deux lots de PHBV par Arkema au CERDATO. Le protocole expérimental est constitué de deux chauffes de -40 à 200°C et d'un refroidissement, à la vitesse de 20°C/min. La Figure II.6 montre le thermogramme obtenu pour le PHBV en granulés. Contrairement au cas du PLA, on constate que le PHBV en granulés cristallise de manière très rapide pendant le refroidissement.

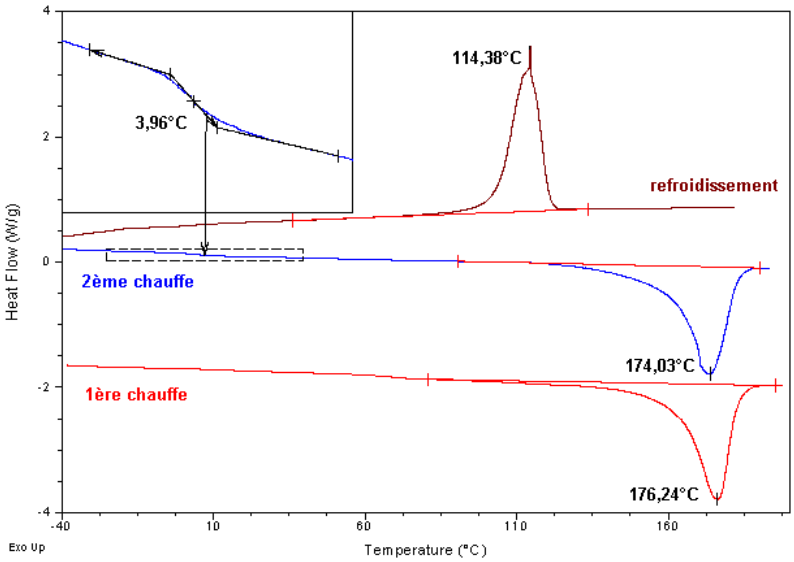


Figure II.6 : *Thermogramme du PHBV en granulés*

Le Tableau II.4 rassemble les résultats de DSC obtenus pour les deux lots de PHBV utilisés. La température de fusion du PHBV en poudre est plus faible que celle du PHBV en granulés. On constate également que la température de fusion diminue très légèrement lors de la deuxième chauffe dans les deux cas. D'autre part, le PHBV en granulés cristallise lors du refroidissement à une température beaucoup plus élevée que le PHBV en poudre ; ceci est dû à la présence des agents nucléants dans le PHBV en granulés, qui facilitent et accélèrent la cristallisation du polymère.

Les taux de cristallinité respectifs des PHBV en poudre et en granulés sont de 58 % et de 64 %. Ces valeurs ont été calculées en utilisant la valeur de l'enthalpie de fusion théorique d'un PHB 100 % cristallin de 146 J/g, obtenue par Barham et al. (1984).

Grade		**PHBV poudre**	**PHBV granulés**
Température de fusion (°C)	1ère chauffe	169,3	176,2
	2ème chauffe	168,0	174,0
Température de transition vitreuse (°C)	1ère chauffe	non détectable	non détectable
	2ème chauffe	3,8	4,0
Température de cristallisation (°C)	refroidissement	76,0	114,4

Tableau II.4 : *Températures caractéristiques obtenues par DSC pour les deux lots de PHBV*

N.B. : L'étude détaillée des propriétés thermiques du PHBV en granulés sera présentée dans le Chapitre 4.

d) Analyse de la composition du PHBV stabilisé par GC-MS

Afin de déterminer la nature des stabilisants présents dans le PHBV en granulés (lot Y1000P), des analyses de chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse ont été réalisées par le département Chimie Analytique de L'Oréal. Les analyses ont été effectuées sur une colonne silice fondue Rxi-5MS. Le four était programmé de 70°C à 350°C à 15°C/min avec un débit d'hélium de 1 mL/min, la température de l'injecteur était de 330°C et le débit du split de 35 mL/min.

Les profils chromatographiques des deux lots de PHBV sont présentés sur les Figures II.7 et II.8. Une seule différence a pu être mise en évidence entre les deux échantillons : on observe dans le PHBV en granulés un pic correspondant au 7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9-diene-2,8-dione ($C_{17}H_{24}O_3$, numéro CAS 82304-66-3, identifié par comparaison des spectres de masse avec la bibliothèque NIST), absent dans le cas du PHBV en poudre. Fischer et al. (1999) ont identifié cette molécule comme le produit principal de dégradation dans le compost et dans le sol de l'octadecyl 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate. Cet ester est également connu sous différents noms commerciaux : Irganox 1076, Ethanox 376, et Antioxidant 1076 [Remberger et al., 2008].

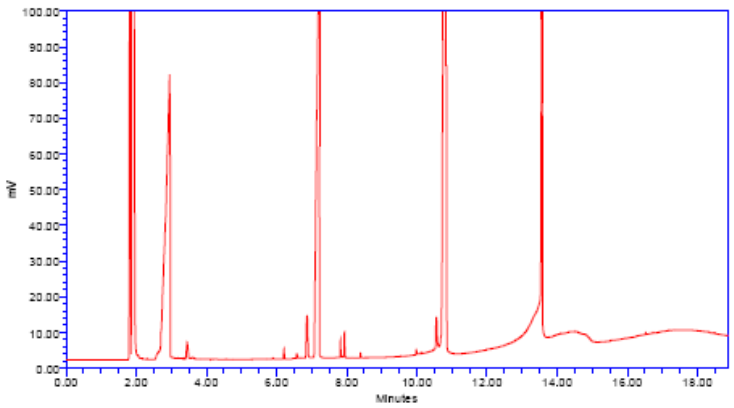


Figure II.7 : *Profil chromatographique du PHBV en poudre (non stabilisé)*

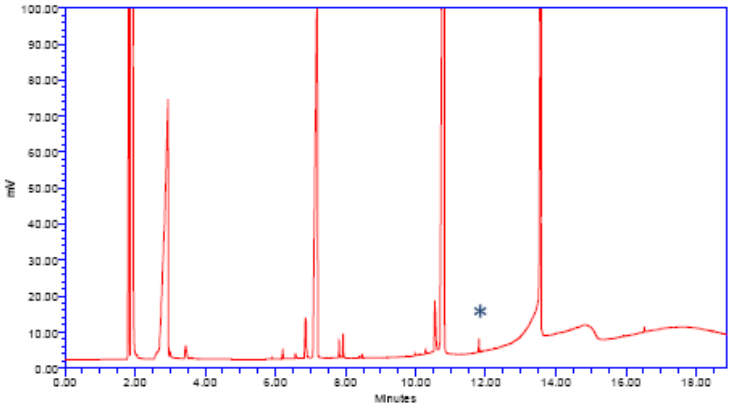


Figure II.8 : *Profil chromatographique du PHBV en granulés (stabilisé) ; le pic * correspond au 7,9-di-t-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9-diene-2,8-dione*

Il a également été observé lors de la préparation des échantillons que la solution à chaud dans le dichlorométhane du PHBV en granulés laisse précipiter une poudre blanche après refroidissement. La présence de cette poudre insoluble dans le CH_2Cl_2 à froid est à mettre en relation avec les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique, qui ont permis de détecter la présence d'environ 1 % de matière inorganique. Cette matière pourrait être de l'argile, souvent additionnée au PHBV [Chen et al., 2002-2004 ; Choi et al., 2003 ; Bordes et al., 2008]. Cependant, Cabedo et al. (2008) et Bordes et al. (2009) ont montré que l'ajout d'argiles de type montmorillonite organomodifiée (OMMT) dans du PHBV augmentait significativement la dégradation du polymère et diminuait donc sa stabilité thermique, ce qui a priori va à l'encontre des résultats obtenus sur notre PHBV, qui montrent une augmentation de la stabilité thermique avec l'ajout de charges. On peut également supposer que les charges minérales détectées correspondent à l'agent nucléant, dont l'effet a pu être mis en évidence lors des essais de DSC.

En conclusion, l'analyse de la composition du PHBV stabilisé a permis de mettre en évidence la présence d'au moins un additif anti-oxydant ainsi qu'une faible quantité de charges minérales (environ 1 % en masse), dont la nature n'a pas pu être identifiée.

I.3. Autres polymères utilisés au cours de l'étude

I.3.1. Le Lotader GMA

Après discussion avec les partenaires industriels à propos du choix d'un compatibilisant susceptibles d'améliorer l'adhésion entre le PLA et le PHBV, nous avons choisi d'utiliser le **Lotader® AX 8900** (noté plus tard Lotader GMA, ou Lotader), produit par Arkema. Il s'agit d'un terpolymère statistique d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle, obtenu par un procédé de polymérisation sous haute pression. Ce terpolymère est également employé comme modifiant choc pour de nombreux thermoplastiques (polyamides, polyesters, mélanges PC/PBT ou PC/ABS). Sa formule chimique est représentée sur la Figure II.9. La proportion d'acrylate de méthyle (en jaune) est de 24 % en poids et celle de méthacrylate de glycidyle (en vert) de 8 % en poids.

Figure II.9 : *Formule chimique du Lotader AX 8900*

Les polymères contenant du méthacrylate de glycidyle (GMA) sont souvent utilisés comme compatibilisants réactifs dans les mélanges de polyesters. En particulier, les groupes époxydes peuvent réagir avec les groupes carboxyl ou hydroxyl des polyesters [Su et al., 2009].

Les propriétés principales du Lotader AX 8900 sont données dans le Tableau II.5. Le lot utilisé lors de cette étude se présente sous la forme d'une poudre relativement collante.

Température de fusion (°C)	65
Densité	0,94
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C / 2,16 kg]	6
Résistance à la traction (MPa)	4
Allongement à la rupture (%)	1100
Module en traction (MPa)	8

Tableau II.5 : *Propriétés du Lotader GMA AX 8900 (données Arkema)*

I.3.2. Le poly(butylène adipate-co-téréphtalate)

Le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) utilisé dans cette étude est produit par BASF sous le nom commercial Ecoflex®. Il s'agit d'un copolyester aliphatique - aromatique statistique synthétisé à partir de 1,4-butanediol, d'acide adipique et d'acide téréphtalique. Sa formule chimique est représentée sur la Figure II.10. Le motif aromatique (à gauche sur la figure) est le butylène téréphtalate et le motif aliphatique (à droite) est le butylène adipate.

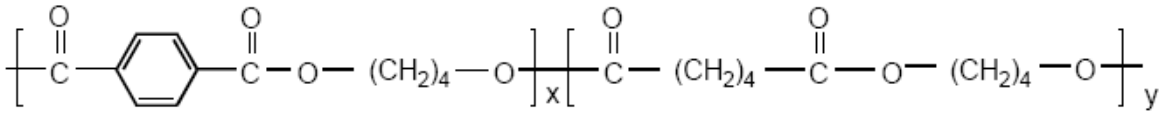


Figure II.10 : *Formule chimique du PBAT (Shi et al., 2005)*

Le PBAT est un polymère biodégradable produit à partir de ressources pétrochimiques qui est notamment utilisé pour fabriquer des films pour l'agriculture ou des sacs de compost. Il est possible de jouer sur le rapport des différents comonomères du PBAT pour contrôler les propriétés physiques (propriétés thermiques et mécaniques par exemple) et la vitesse de biodégradation [Shi et al., 2005]. Witt et al. (1997) ont montré qu'une concentration molaire de motifs aromatiques comprise entre 35 à 55 % offre le meilleur compromis entre biodégradation et propriétés physiques.

Le grade utilisé lors de l'étude est l'**Ecoflex® F BX 7011**, conçu pour l'extrusion de films et l'extrusion-couchage ; ses propriétés principales sont données dans le Tableau II.6.

Température de fusion (°C)	110 - 120
Densité	1,25 - 1,27
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C / 2,16 kg]	2,7 - 4,9
Résistance à la traction (MPa)	35 - 44
Allongement à la rupture (%)	560 - 700

Tableau II.6 : *Propriétés de l'Ecoflex® F BX 7011 (données BASF)*

I.3.3. Le copolymère de PHB

Un copolymère de PHB, commercialisé sous la marque Mirel™ par Telles, a également été utilisé à une reprise en tant que partenaire de mélange du PLA. Il s'agit d'un mélange de PHA, d'additifs et de charges minérales (dont la nature est inconnue).

Le grade utilisé est le **Mirel™ F1006**, conçu pour des applications d'injection dans le domaine de l'emballage et des articles jetables ; ses propriétés principales sont données dans le Tableau II.7. Il s'agit d'un copolymère P(3HB-*co*-4HB), dont la masse molaire en poids est d'environ 290 000 g.mol^{-1} et l'indice de polymolécularité de 1,6 [Corre et al., 2012].

Température de fusion (°C)	160 - 165
Densité	1,30
Résistance à la traction (MPa)	24
Allongement à la rupture (%)	7
Module en traction (MPa)	1600

Tableau II.7 : *Propriétés du Mirel™ F1006 (données Telles)*

II. Procédés de mélange et de mise en forme

Plusieurs étapes sont nécessaires pour la mise en forme d'échantillons et leur caractérisation ultérieure (mécanique, rhéologique…). Dans le cadre de cette thèse, les mélanges ont été réalisés à l'état fondu, broyés (si nécessaire), puis mis en forme par compression ou injection. Nous présentons dans cette partie les différents procédés de mélange et de mise en forme utilisés.

II.1. Mélangeur interne

La préparation des mélanges de polymère a principalement été réalisée à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 600 (Figure II.11a) couplé à une unité mère (Haake Rheocord 300p). Cet appareil présente l'avantage de pouvoir préparer des mélanges à partir de faibles quantités de matière. Il est constitué d'une chambre interne fermée, à l'intérieur de laquelle deux pales tournent en sens contra-rotatif. Le volume net de la chambre, une fois les rotors montés, est de 69 cm^3. Les caractéristiques principales du mélangeur sont rassemblées dans le Tableau II.8.

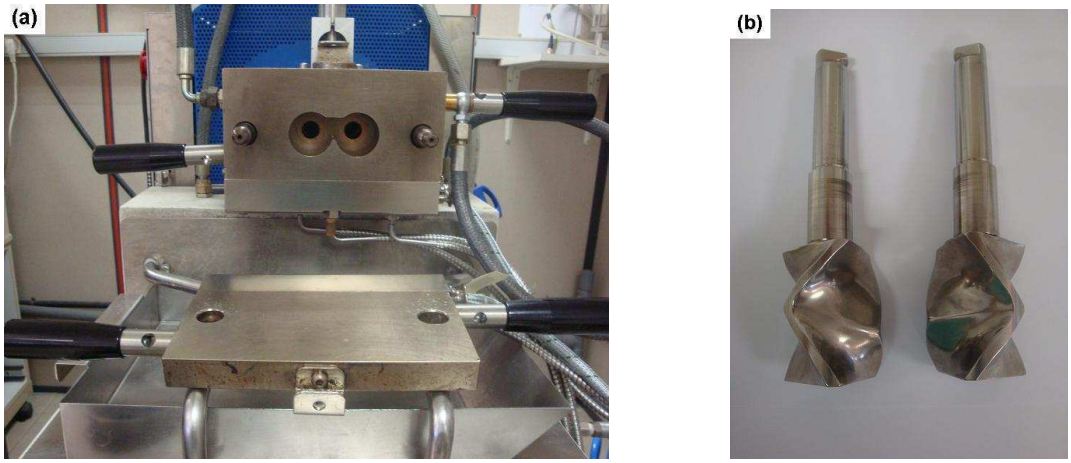


Figure II.11 : *(a) Chambre de mélange du mélangeur interne Haake Rheomix 600 ; (b) pales contrarotatives (« roller rotors »)*

Volume de la chambre	120 cm^3
Volume effectif de mélange	69 cm^3
Témpérature de régulation	30 à 400°C
Gamme de vitesses de rotation	2 à 200 tr/min
Vitesse relative des rotors	3/2 (gauche/droite)

Tableau II.8 : *Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600*

Les pales utilisées sont des « roller rotors » (Figure II.11b) ; elles sont conçues pour les thermoplastiques et permettent d'atteindre des taux de cisaillement relativement élevés. Le contrôle de la température au sein de la chambre est réalisé à l'aide de trois thermocouples placés dans les

différents blocs de chauffe. Un système de régulation par air comprimé permet de réguler la température. La température du mélange est mesurée localement par un thermocouple situé au centre de la chambre. Le couple généré et l'énergie mécanique spécifique sont également mesurés au cours de l'essai.

Mode opératoire :

Les polymères sont préalablement étuvés au moins 4 heures à 70°C afin de diminuer au maximum leur teneur en eau. Les granulés sont pesés, mélangés manuellement (si besoin) et incorporés dans le mélangeur par une trémie d'alimentation. Un piston pneumatique vient ensuite refermer la chambre et les pales du mélangeur sont mises en rotation. Le coefficient de remplissage de la chambre de mélange est de 75 % (ce qui correspond à une masse totale de 65 g pour des mélanges de PLA et de PHBV).

Une fois le mélange terminé, le piston est relevé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l'état fondu à l'aide de spatules avant de refroidir à température ambiante. La chambre est ensuite refermée et un produit de purge (ASACLEAN Type New E), qui permet un nettoyage aisé et efficace, est introduit pendant 10 minutes. Les rotors sont ensuite démontés et nettoyés avant d'effectuer un nouveau mélange.

Les différents paramètres ajustables sont la température de la chambre, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange. Afin de limiter la dégradation du PHBV, une étape de mise au point des conditions opératoires a été nécessaire. Elle est présentée dans le Chapitre 3, Partie II.1.1.

II.2. Extrusion bi-vis

Afin d'obtenir une plus grande quantité de mélange qu'avec le mélangeur interne, deux campagnes d'extrusion ont été réalisées sur une extrudeuse bi-vis corotatives Thermo Fisher Rheomex OS PTW24 (Figure II.12). Les caractéristiques principales de l'extrudeuse sont rassemblées dans le Tableau II.9.

Figure II.12 : *Extrudeuse bi-vis Thermo Fisher Rheomex OS PTW24*

Longueur totale (L)	960 mm
Diamètre interne du fourreau (D)	24 mm
Rapport L/D	40
Nombre de zones de régulation	10
Témpérature de régulation	25 à 400°C
Vitesse de rotation des vis	2 à 1000 tr/min
Couple maximum	180 N.m
Puissance du moteur	11 kW

Tableau II.9 : *Caractéristiques de l'extrudeuse bi-vis Thermo Fisher Rheomex OS PTW24*

Le profil de vis utilisé lors des essais est représenté sur la Figure II.13. Les différents éléments assurent le transport des granulés solides, la fusion (grâce à un pas inverse), le mélange (grâce à plusieurs éléments malaxeurs) et enfin le pompage de la matière.

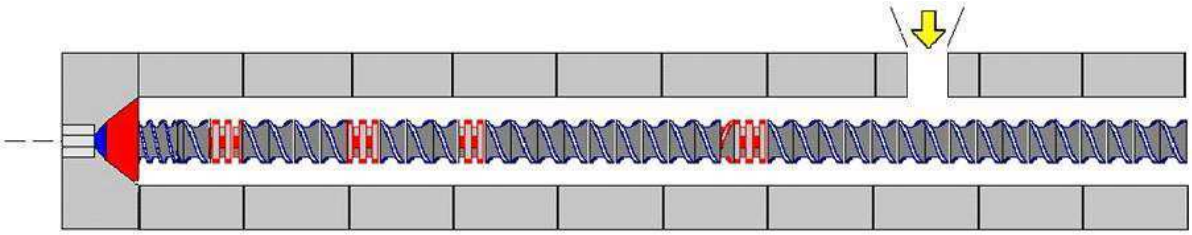


Figure II.13 : *Profil de vis utilisé*

Mode opératoire :

Les granulés de PLA et de PHBV préalablement étuvés sont mélangés manuellement dans les proportions souhaitées, puis insérés dans la trémie d'alimentation. Ils sont ensuite introduits dans l'extrudeuse grâce à un système de dosage par pesée Brabender DDW-MD3-DDSR20-10. Ce doseur permet de fixer le débit massique avec précision ; ce dernier a été fixé à 2 kg/heure et 4 kg/heure pour les deux campagnes d'essais. Dans le cas de l'incorporation de Lotader (sous forme de poudre collante), le même procédé de dosage a pu être utilisé. Pour la première campagne d'essais, les joncs de polymère fondu ont été récupérés directement à la sortie de la filière, puis broyés une fois refroidis ; pour la deuxième campagne, ils sont passés dans un bain d'eau à la sortie de l'extrudeuse et ont été découpés en continu à l'aide d'un granulateur.

Les différents paramètres ajustables sont la température des zones de chauffe, le débit et la vitesse de rotation des vis. Les températures de consigne étaient faibles (80 à 120°C) dans les trois premières zones de chauffe puis augmentaient jusqu'à 165 ou 170°C à partir du quatrième collier chauffant. Les vitesses de rotation choisies variaient entre 50 et 400 tr/min selon les essais.

II.3. Broyage et compression

II.3.1. Broyeur

Afin de faciliter les étapes ultérieures de mise en forme des mélanges et de granuler les morceaux de polymères issus principalement du mélangeur interne, un broyeur à couteaux Hellweg M 50/80 (Figure II.14) a été utilisé. Il permet d'obtenir des petits granulés d'une taille comprise entre 2 et 5 mm utilisés ensuite pour réaliser par compression des barreaux de choc et des pastilles de rhéologie ou pour préparer des éprouvettes de traction avec la machine de mini-injection.

Figure II.14 : *Broyeur à couteaux Hellweg M 50/80*

II.3.2. Presse hydraulique

La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des disques utilisables pour les expériences de rhéologie dynamique et des barreaux de choc.

Dans la première partie de l'étude, une presse manuelle DARRAGON, constituée d'un vérin hydraulique et de deux plateaux chauffants, a été utilisée. Elle a ensuite été remplacée par une presse hydraulique manuelle CARVER (Figure II.15) possédant un système de refroidissement des plateaux par circulation d'eau.

Figure II.15 : *Presse hydraulique CARVER*

Des barreaux pour la caractérisation au choc Charpy, aux dimensions 80 x 10 x 4 mm^3 (conformes à la norme ISO 179), ont été réalisés par compression à l'aide de la presse hydraulique CARVER en utilisant un moule conçu pour l'occasion (Figure II.16).

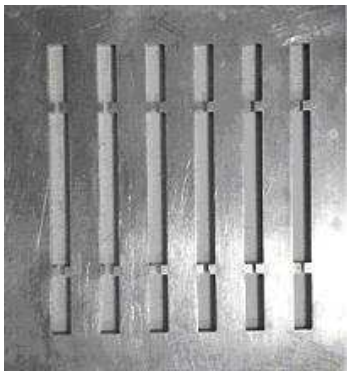


Figure II.16 : *Moule multi-empreintes utilisé pour la réalisation de barreaux de choc*

Mode opératoire :

Les échantillons préalablement broyés et étuvés sont répartis dans des moules multi-empreintes adaptés qui sont protégés par du papier téflonné et placés entre deux plaques métalliques. L'ensemble est alors placé entre les deux plaques chauffantes de la presse à une température de consigne allant de 180 à 220°C (selon la nature de l'échantillon). Après une phase de préchauffage des plaques de 5 minutes sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène, une pression de 250 bar est exercée pendant 5 minutes, puis l'ensemble est refroidi par circulation d'eau pendant 5 minutes environ sous une pression de 100 bar (jusqu'à une température de 50°C). Les échantillons obtenus peuvent alors être démoulés.

II.4. Injection

Pour mettre en forme les mélanges issus du mélangeur interne et de l'extrudeuse bi-vis, deux machines de moulage par injection ont été utilisées. Elles ont permis d'obtenir des éprouvettes haltères et des barreaux de choc nécessaires à la caractérisation des propriétés mécaniques des mélanges.

II.4.1. Presse Haake MiniJet II

Une machine de mini-injection Thermo Fisher Haake MiniJet II a été utilisée afin d'obtenir des éprouvettes haltères utilisables pour les essais mécaniques de traction, principalement à partir des mélanges réalisés en mélangeur interne. Le moule utilisé (Figure II.17b) permet de réaliser des haltères de type ISO 527-2 1BA (80 mm de longueur, 2 mm d'épaisseur et 5 mm de largeur dans la zone utile).

L'appareil est constitué d'une chambre cylindrique mobile, d'un moule et d'un piston pneumatique permettant le transfert de la matière fondue dans le moule (Figure II.17a). Ce système permet de réduire considérablement la consommation de matière par rapport à des unités de moulage par injection classiques avec un système vis-fourreau : d'une part, le volume à l'intérieur de la

chambre cylindrique est réduit (environ 5 cm^3) et d'autre part, la quasi-totalité de la matière est transférée dans le moule. La pression d'injection peut aller jusque 1200 bar.

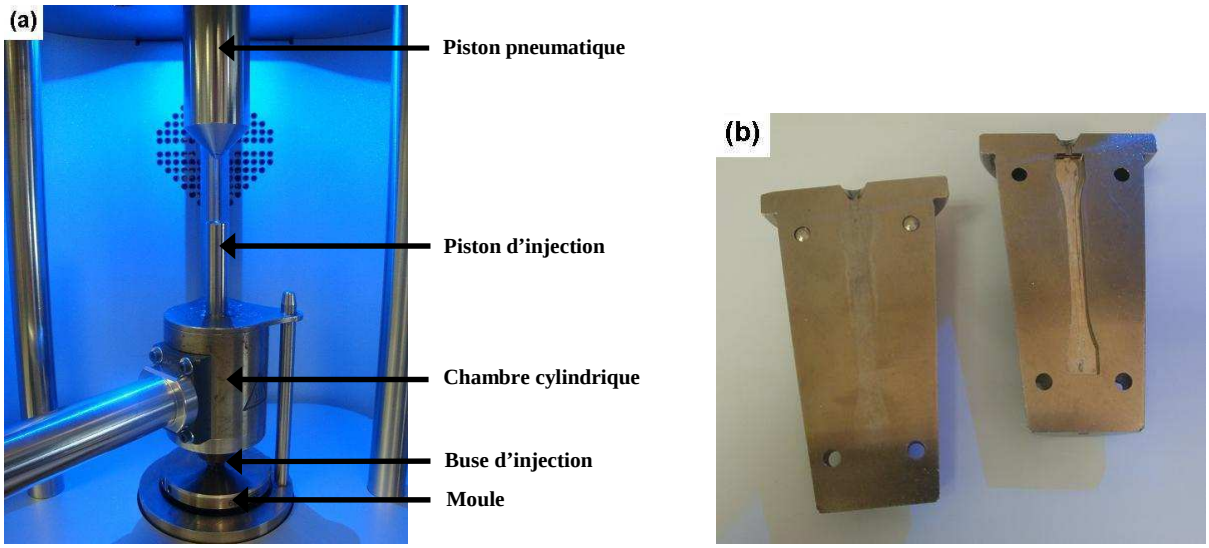


Figure II.17 : *(a) Description de la presse Haake MiniJet II ; (b) Moule utilisé pour injecter des éprouvettes haltères de type ISO 527-2 1BA*

Mode opératoire :

Les granulés ou les mélanges préalablement broyés sont introduits dans la chambre cylindrique chauffée à 190°C. Le piston d'injection est placé dans la chambre et permet de compresser manuellement et progressivement la matière. Selon la formulation de mélange, 4 à 6 minutes sont nécessaires à la fusion. La matière commence alors à s'écouler par la buse d'injection et la chambre cylindrique est placée au dessus du moule. Le piston pneumatique vient alors pousser le piston d'injection à la pression choisie et permet le transfert de la matière directement dans le moule. Il permet également d'appliquer une pression de maintien après la phase d'injection, ce qui limite le retrait thermique. Enfin, la chambre cylindrique est déplacée, le moule est sorti et ouvert afin de récupérer l'éprouvette haltère injectée.

Les principaux paramètres expérimentaux utilisés sont rassemblés dans le Tableau II.10. Ils ont été choisis afin de réduire le temps de cycle pour éviter la dégradation du PHBV tout en assurant un refroidissement efficace avant démoulage. Après chaque série (de 2 à 4 éprouvettes) injectée, la chambre cylindrique est nettoyée entièrement afin d'éliminer toute trace de polymère fondu dégradé avant son remplissage pour une nouvelle série d'injections.

Température de la chambre cylindrique	190°C
Température du moule	70 à 90°C
Pression d'injection	400 bar pendant 10s
Pression de maintien	100 bar pendant 30s

Tableau II.10 : *Paramètres expérimentaux utilisés pour l'injection d'éprouvettes haltères*

II.4.2. Presse à injecter

Une presse Wittmann Battenfeld EcoPower 55/70 (Figure II.18) a été utilisée pour injecter des barreaux de choc à partir des granulés obtenus après une étape d'extrusion suivie d'une granulation. Elle possède une force de fermeture de 55 tonnes.

Un moule a été spécialement conçu pour la réalisation de barreaux de type ISO 179 (80 mm de longueur, 10 mm de largeur et 4 mm d'épaisseur) utilisables pour les essais de choc Charpy. Il comprend quatre empreintes de barreaux symétriques, mais pour des raisons de volume de dosage limité (environ 23 cm^3), deux empreintes ont été bouchées et seulement deux barreaux ont été réalisés par moulée.

Figure II.18 : *Presse à injecter Wittmann Battenfeld EcoPower 55/70*

L'injection est un procédé de transformation très important des matières plastiques. Il se découpe en plusieurs étapes : la plastification, l'injection et la solidification. La plastification du polymère est assurée par un système vis-fourreau. La rotation de la vis permet de faire avancer la matière et de la mettre en pression. Elle s'accumule alors en tête de vis. La rotation est arrêtée lorsque la quantité de polymère est suffisante : c'est la fin de l'étape de dosage. Ensuite, le système vis-fourreau avance de façon à mettre en contact la buse avec l'extrémité du moule. L'injection est provoquée par un mouvement rapide de translation de la vis. Lorsque le moule est quasiment rempli en totalité, une pression de maintien est appliquée de manière à bien compacter la matière et éviter un retrait thermique trop important. Le polymère se refroidit au contact du moule froid (régulé en température par une circulation d'eau autour des différentes empreintes) pendant un temps fixé, le moule s'ouvre et la pièce est éjectée. Notons que la phase de dosage s'effectue pendant le refroidissement afin de pouvoir injecter une nouvelle pièce dès que la précédente est éjectée.

Les principaux paramètres d'injection utilisés lors des essais sont rassemblés dans le Tableau II.11.

Volume dosé	15 à 15,5 cm^3
Vitesse d'injection	15 cm^3/s
Pression d'injection	variable
Point de commutation	4 cm^3
Pression de maintien	3 paliers de 300 à 150 bar
Temps de maintien	30 s
Temps de refroidissement	40 s
Vitesse de rotation de la vis	150 mm/s
Contre-pression	100 bar
Température de la zone 1	180°C
Température de la zone 2	185°C
Température de la zone 3	190°C
Température de la buse	190°C
Température du moule	27°C

Tableau II.11 : *Principaux paramètres d'injection utilisés*

III. Techniques de caractérisation

III.1. Caractérisation rhéologique

Tous les essais rhéologiques ont été réalisés en mode dynamique. Le principe de la rhéologie dynamique consiste à imposer une déformation oscillatoire sinusoïdale en cisaillement γ (de pulsation ω et d'amplitude γ_0) à un échantillon et à mesurer la contrainte sinusoïdale σ qui en résulte :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \text{ et } \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \text{ avec } 0 \leq \delta \leq \pi / 2$$

La mesure du couple par le rhéomètre permet de déduire la valeur du déphasage δ entre la sollicitation et la réponse. Lorsque $\delta = 0$, le matériau est purement élastique ; lorsque $\delta = \pi/2$, le matériau est purement visqueux et lorsque le déphasage est compris entre ces deux valeurs, le matériau a un comportement viscoélastique.

La notation complexe permet de simplifier les calculs. On définit ainsi la déformation complexe et la contrainte complexe par les relations suivantes :

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \text{ et } \sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$$

Le module de cisaillement complexe G^* est défini par le rapport de la contrainte complexe et de la déformation complexe. Sa partie réelle correspond au module élastique G' (ou module de conservation) et sa partie imaginaire au module visqueux G'' (également appelé module de perte) :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}(\cos\delta + i\sin\delta) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos\delta \text{ et } G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\sin\delta$$

On définit également le rapport des modules G' et G'' : $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$

La viscosité de cisaillement complexe η^* est définie par le rapport de la contrainte complexe σ^* et du taux de cisaillement complexe $d\gamma^*/dt$. On peut également exprimer les parties réelle et imaginaire de η^* en fonction des modules visqueux G'' et élastique G'.

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma^*}{i\omega\gamma^*} = \frac{G^*}{i\omega} = \frac{G' + iG''}{i\omega} = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega}$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G''}{\omega} \text{ et } \eta''(\omega) = \frac{G'}{\omega}$$

L'étude rhéologique a été menée sur un rhéomètre rotatif à déformation imposée ARES (Advanced Rheometric Expansion System, TA Instruments), avec la géométrie plan-plan (Figure II.19). Des plans parallèles de 25 mm de diamètre sont utilisés pour toute l'étude. Toutes les expériences ont lieu sous atmosphère inerte (balayage d'azote). Comme le temps de séjour des polymères étudiés au dessus de leur température de fusion est un paramètre très important (dégradation thermique très importante en particulier pour le PHBV), un protocole de mesure strict a été établi et suivi pour toutes les caractérisations rhéologiques.

Figure II.19 : *Rhéomètre ARES*

Avant chaque test, le four est préchauffé à la température de mesure T_{mes}, puis le disque de polymère (d'épaisseur 1,5 ou 2 mm selon les essais) est placé entre les deux plans parallèles du rhéomètre. Le four est refermé et la température est maintenue à T_{mes} pendant 4 min pour fondre le polymère ; l'entrefer est alors fixé à 1,1 mm (ou 1,85 mm). Le four est ensuite ouvert pour procéder à l'ébavurage, puis rapidement refermé (cette étape dure environ 30 secondes). L'entrefer est alors réduit à 1 mm (ou 1,8 mm) et 2 min 30 s sont nécessaires à la stabilisation de la température avant le début de l'essai. Le temps total écoulé entre l'insertion de l'échantillon de polymère et le démarrage du test rhéologique est précisément de 7 minutes.

Nous mettrons en évidence dans le Chapitre 3 que l'absorption d'eau des échantillons de PLA modifie le comportement rhéologique du PLA à l'état fondu. Afin de s'affranchir de ces artefacts, tous les disques de polymère utilisés pour les essais rhéologiques sur les mélanges ont été étuvés à une température de 70°C sous pression réduite pendant au moins 4 heures juste avant l'essai.

Dans un premier temps, un balayage en déformation de 0,1 à 100 % est effectué, à des fréquences de 1 et 100 rad/s, afin de déterminer les limites de viscoélasticité linéaire du matériau étudié (dans le domaine linéaire, les modules dynamiques dépendent uniquement de la fréquence et de la température). Puis la stabilité thermique de l'échantillon au cours du temps est évaluée. Pour ce faire, une déformation de 5 % (restant dans le domaine linéaire) et une pulsation ω de 1 rad/s sont appliquées pendant une durée de 1 à 4 heures à une température fixée. Cet essai permet de mettre en évidence les phénomènes de dégradation du matériau au cours du temps sous l'effet de la température. Enfin, un balayage en fréquence est réalisé sur chaque mélange. Cet essai permet de suivre l'évolution des paramètres rhéologiques du polymère (η^*, G', G''…) sur une gamme de fréquence donnée. Les mesures sont réalisées sur une plage de pulsations allant de 10^2 à 10^{-1} ou 10^{-2} rad/s et à une déformation de 5 %, permettant de rester dans le domaine de linéarité des différents polymères tout au long de l'analyse tout en ayant un couple suffisamment élevé pour être dans le domaine de détection des capteurs du rhéomètre.

Bien entendu, chaque test est réalisé en utilisant un échantillon « frais » et en respectant le même protocole de chauffage et d'ébavurage décrit ci-dessus. Notons également qu'il est préférable de commencer par les pulsations les plus élevées pour aller vers les pulsations les plus faibles. En effet, cela permet de limiter les effets de la dégradation du polymère au cours du temps (et donc la diminution des modules et de la viscosité complexe), car les points expérimentaux correspondant aux grandes pulsations sont très rapides à mesurer. Ainsi, seuls les points correspondants aux plus basses fréquences seront entachés d'erreur due à la dégradation.

III.2. Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique des différents mélanges a été réalisée par deux techniques différentes : la microscopie électronique à balayage et la microscopie optique en réflexion.

III.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique très utile permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'échantillons, rendant ainsi possible dans notre cas l'observation des différentes morphologies obtenues après mélange. Un faisceau d'électrons très fin balaye la surface de l'échantillon. Des électrons, ainsi que des rayons X, sont émis par la surface et collectés par des détecteurs spécifiques. Ils permettent d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique de l'échantillon.

Deux microscopes électroniques à balayage différents ont été utilisés lors de l'étude ; dans un premier temps, la morphologie des mélanges de PLA et de PHBV a été observée à l'aide d'un MEB Philips XL 30 E-SEM, équipé d'une cathode en LaB_6. Il est muni de trois détecteurs : un détecteur sensible aux électrons secondaires (SE), qui permet d'obtenir une image topographique de la surface, un détecteur sensible aux électrons rétrodiffusés (BSE), qui permet d'obtenir une image de la composition chimique de l'échantillon et un détecteur de rayons X, qui permet de faire des analyses chimiques locales (spectres et cartographie X). Il a l'avantage de pouvoir fonctionner en mode environnemental (avec une pression contrôlée ne nécessitant pas un vide poussé) ; il n'est alors pas nécessaire de métalliser les échantillons non conducteurs avant observation.

Par la suite, les observations ont été réalisées avec un MEB Zeiss Supra 40 FEG-SEM (Figure II.20), acquis par le laboratoire au cours de ce travail de thèse. Il dispose d'un canon à effet de champ pour les hautes résolutions. Cet appareil émet un faisceau d'électrons beaucoup plus fin qu'un MEB classique et il a l'avantage de pouvoir fonctionner avec une tension d'accélération faible (3 kV dans notre cas). Les clichés obtenus ont une bien meilleure résolution que ceux obtenus auparavant avec le MEB XL 30.

Figure II.20 : *MEB Zeiss Supra 40 FEG-SEM*

Dans la majorité des cas, les échantillons sont cryofracturés après immersion dans l'azote liquide et leur surface est métallisée par une fine couche d'or/palladium d'une épaisseur de 10 nm environ. Ils sont ensuite observés sous haut vide en utilisant le détecteur SE. La tension d'accélération est généralement de 10 kV pour le MEB XL 30 et de 3 kV pour le MEB Supra 40. Quelques observations ont également été réalisées en mode environnemental (avec le MEB XL 30) sur des échantillons polis (non métallisés) sous une pression contrôlée d'environ 0,5 mbar et avec un faisceau d'énergie de 10 kV en utilisant le détecteur BSE. La distance entre l'échantillon et le détecteur est dans les deux cas de l'ordre de 10 mm.

Les logiciels de traitement d'images Visilog et Archimed nous ont permis d'analyser certains clichés afin d'obtenir la distribution de tailles de nodules pour différents mélanges. Le contraste entre les deux phases (PLA et PHBV) étant très faible, le repérage et la mesure de taille des nodules ont dû être réalisés manuellement.

III.2.2. Microscopie optique en réflexion

Afin de compléter l'étude de la morphologie des mélanges de PLA et de PHBV à l'état solide, un microscope en réflexion métallographique inversé Olympus PMG 3 a été employé.

Avant observation, les échantillons sont enrobés avec une résine thermodurcissable et leur surface est polie minutieusement à l'aide d'une polisseuse Presi Mecatech 334. Le polissage est réalisé en plusieurs étapes : on utilise d'abord 6 papiers abrasifs de rugosité décroissante, puis un papier spécifique avec une solution diamantée (rugosité 3 microns) et enfin une suspension d'OP-S contenant des particules de silice colloïdale permettant d'avoir un fini de surface parfait. Ces méthodes, utilisées habituellement pour la préparation d'échantillons métalliques, nous ont permis de mettre en évidence des morphologies difficiles à observer au MEB sur des échantillons cryofracturés.

III.3. Caractérisation thermique et structurale

III.3.1. Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une technique permettant de mesurer les phénomènes thermiques résultant d'une transformation de phase ou d'une évolution structurale d'un matériau. Elle permet ainsi de mettre en évidence les changements endothermiques (fusion) et exothermiques (cristallisation) et les variations de capacité calorifique (transition vitreuse).

Le principe repose sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon de matériau et une référence inerte à la même température. Il existe deux méthodes différentes de mesure : la DSC à flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance. Les appareils de DSC à flux de chaleur sont munis d'un four unique dans lequel sont placés les capsules référence et échantillon ; ils mesurent la différence de température entre les deux capsules et la convertissent en flux de chaleur. Les calorimètres fonctionnant par compensation de puissance sont équipés de deux fours indépendants et thermiquement isolés l'un de l'autre et mesurent la puissance calorifique nécessaire pour maintenir une différence de température entre les deux fours égale à 0. Le principe de la DSC à compensation de puissance est illustré par la Figure II.21.

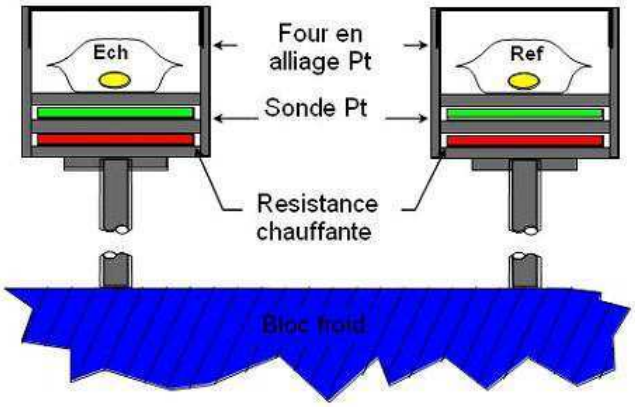


Figure II.21 : *Principe de la DSC à compensation de puissance (d'après Perkin Elmer)*

Dans le cadre de la présente étude, les mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées à l'aide d'une DSC 8500 de Perkin Elmer, avec un refroidisseur Intracooler. Pour chaque essai, un échantillon de masse comprise entre 4 et 7 mg est prélevé et inséré dans une capsule creuse en aluminium. Les analyses sont effectuées sous un balayage d'azote. Différents programmes de mesures ont été utilisés. Pour la plupart des essais, la rampe de température a été fixée à 10°C/min et la gamme de température de -40 à 200°C. Le logiciel Pyris a été utilisé afin de calculer les différentes températures caractéristiques et les différentes enthalpies.

III.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X

monochromatique est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser ; il ne sera réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg (Figure II.22).

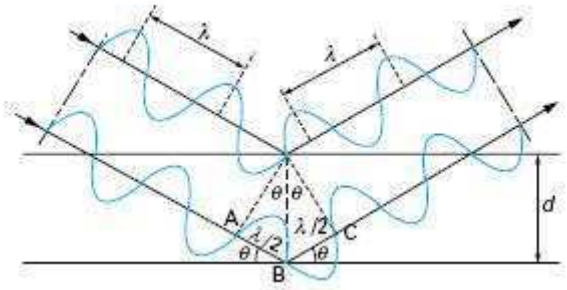


Figure II.22 : *Principe de la loi de Bragg (d'après Broll, 1996)*

Les angles de Bragg sont définis par la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\vartheta = n\lambda$

avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire (*h*, *k* et *l* étant les indices de Miller), θ l'angle d'incidence des rayons X, *n* l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation permet de calculer les distances inter-réticulaires des différents plans cristallins diffractants à partir des angles 2θ mesurés pour les différents pics de diffraction observés.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro de la société PANalytical dans une configuration theta-2theta. L'appareil est équipé d'un tube à rayons X utilisant une anticathode de cuivre de radiation monochromatique K_α (λ = 1,5406 Å) et d'un détecteur ultra-rapide ScanPixcel permettant de recueillir le signal diffracté.

III.4. Caractérisation mécanique

III.4.1. Traction uniaxiale

L'essai de traction uniaxiale permet de déterminer la résistance à la rupture d'un matériau. L'évolution de la force et de l'allongement est mesurée au cours de l'essai. Les courbes contrainte nominale – déformation nominale, caractérisant le comportement de l'échantillon soumis à une sollicitation de traction uniaxiale, peuvent ainsi être tracées.

La contrainte nominale est calculée en faisant le rapport de la force mesurée par la machine sur la section initiale de l'éprouvette : $\sigma = \dfrac{F}{S}$

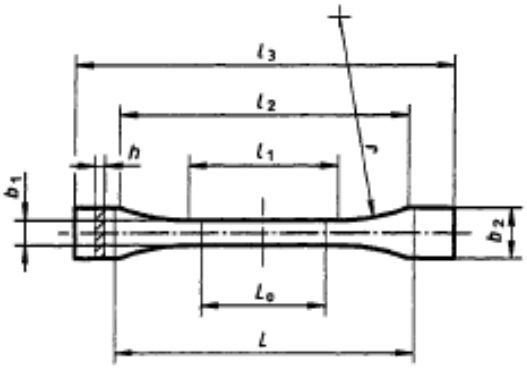
Le rapport de l'allongement sur la longueur initiale de l'éprouvette permet de calculer la déformation nominale : $\varepsilon = \dfrac{l - l_0}{l_0}$

Il apparaît important de noter que ces essais ne permettent pas d'avoir une information locale sur la déformation du matériau, car la section initiale varie au cours du temps, et ce particulièrement dans le cas de la localisation de la déformation lors du phénomène de striction. L'objectif des essais de

traction réalisés est d'évaluer et de comparer la rigidité et l'allongement à la rupture des différents mélanges de polymères étudiés. La rigidité est caractérisée par le module d'Young (encore appelé module d'élasticité) ; sa valeur est déterminée en calculant la pente de la courbe contrainte - déformation dans la zone élastique (pour des déformations faibles allant jusqu'à 5.10^{-3}).

Une machine de traction Erichsen équipée d'un capteur de force de 2 kN a été utilisée pour réaliser les différents essais de traction. Des éprouvettes haltères de type ISO 527-2 1BA, injectées grâce à la machine de mini-injection, ont été utilisées. Les dimensions caractéristiques des éprouvettes de type 1BA selon la norme NF EN ISO 527-2 sont données sur la Figure II.23.

Les éprouvettes sont fixées dans des mors pneumatiques distants de 50 mm avec une pression de 5 bar. Pour la grande majorité des essais réalisés, la vitesse de traction a été fixée à 5 mm/min, soit environ 0,08 mm/s. Pour chaque échantillon, au moins 5 éprouvettes sont testées afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.



Dimensions :
l_1 = 30 mm
l_2 = 58 mm
l_3 = 75 mm
L = 50 mm
b_1 = 5 mm
b_2 = 10 mm
h = 2 mm
r = 30 mm

Figure II.23 : *Dimensions des éprouvettes selon la norme ISO 527-2 1BA*

III.4.2. Choc

L'essai de choc Charpy permet de déterminer la résistance au choc d'un matériau, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à sa rupture. Un mouton-pendule est utilisé pour réaliser ce type d'essai. Dans le cas du choc Charpy, le barreau à tester est placé sur deux appuis simples et est sollicité en mode flexion. Le pendule est lâché d'un angle de 150° et la mesure de l'angle de remontée après l'impact permet de calculer l'énergie de rupture.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine de choc CEAST 9050 sur des barreaux de dimensions 80 x 10 x 4 mm^3 (conformes à la norme ISO 179), obtenus par compression ou par injection. Des pendules d'énergie 1 et 5 Joules ont été utilisés. Les barreaux ont été préalablement entaillés à l'aide d'une entailleuse manuelle ; la largeur de l'entaille est de 2 mm et le rayon de la pointe d'entaille est de 0,25 mm. Pour chaque mélange, au minimum 5 barreaux (obtenus par compression) ou 10 barreaux (obtenus par injection) ont été testés afin de vérifier la reproductibilité des essais. Tous les barreaux ont été conditionnés pendant au moins 4 jours à 20°C et 50 % d'humidité relative avant les essais de choc et les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions.

Références bibliographiques

Auras R, Harte B, Selke S, An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4(9):835-864.

Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA, Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate, *Journal of Materials Science*, **1984**, 19(9):2781-2794.

Bordes P, Pollet E, Bourbigot S, Avérous L, Structure and properties of PHA/clay nano-biocomposites prepared by melt intercalation, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2008**, 209(14):1473-1484.

Bordes P, Hablot E, Pollet E, Avérous L, Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94(5):789-796.

Broll N, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Techniques de l'Ingénieur*, **1996**, référence P1080:1-17.

Cabedo L, Plackett D, Gimenez E, Lagaron JM, Studying the degradation of polyhydroxybutyrate-*co*-valerate during processing with clay-based nanofillers, *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 112(6):3669-3676.

Chen GX, Hao GJ, Guo TY, Song MD, Zhang BH, Structure and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/clay nanocomposites, *Journal of Materials Science Letters*, **2002**, 21(20):1587-1589.

Chen GX, Hao GJ, Guo TY, Song MD, Zhang BH, Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93(2):655-661.

Choi WM, Kim TW, Park OO, Chang YK, Lee JW, Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 90(2):525-529.

Corre YM, Bruzaud S, Audic JL, Grohens Y, Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study, *Polymer Testing*, **2012**, 31(2):226-235.

Doi Y, Microbial polyesters, Wiley, **1990**.

Fischer EW, Sterzel HJ, Wegner G, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Kolloid-Z. u. Z Polymere*, **1973**, 251(11):980-990.

Fischer K, von Norman S, Freitag D, Studies of the behaviour and fate of the polymer-additives octadecyl-3-(3.5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate and tri-(2.4-di-t-butylphenyl)phosphite in the environment, *Chemosphere*, **1999**, 39(4):611-625.

Kale G, Auras R, Singh SP, Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions, *Packaging Technology and Science*, **2007**, 20(1):49-70.

Li SD, Yu PH, Cheung MK, Thermogravimetric analysis of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate), *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80(12):2237-2244.

Modi S, Koelling K, Vodovotz Y, Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) with high molecular weight poly(lactic acid) blends determined by thermal analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 124(4):3074-3081.

Noda I, Satkowski MM, Dowrey AE, Marcott C, Polymer alloys of Nodax copolymers and poly(lactic acid), *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4(3):269-275.

Remberger M, Lilja K, Kaj L, Brorström-Lunden E, Results from the Swedish National Screening Programme 2007 - Subreport 2: Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, **2008**.

Shi XQ, Ito H, Kikutani T, Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) biodegradable fibers, *Polymer*, **2005**, 46(25):11442-11450.

Stoclet G, Seguela R, Lefebvre JM, Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: polylactide/polyamide11, *Polymer*, **2011**, 52(6):1417-1425.

Su Z, Li Q, Liu Y, Hu GH, Wu C, Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane), *European Polymer Journal*, **2009**, 45(8):2428-2433.

Witt U, Müller RJ, Deckwer WD, Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **1997**, 5(2):81-89.

Zhang H, Liu N, Ran X, Han C, Han L, Zhuang Y, et al., Toughening of polylactide by melt blending with methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 125(S2):E550-E561.

Remarque sur la reproduction de figures publiées :

Dans le présent chapitre, la Figure 10 a été reproduite avec l'autorisation de l'éditeur concerné (Elsevier).

Chapitre 3 :
Caractérisation des mélanges à l'état fondu

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation des mélanges de PLA et de PHBV à l'état fondu. Dans un premier temps, nous présenterons les propriétés rhéologiques dynamiques des composants initiaux (polymères « purs »). Nous mettrons en évidence la dégradation très importante et très rapide du PHBV ainsi que l'influence de la présence d'eau dans les échantillons de PLA sur les propriétés rhéologiques.

Puis, après avoir déterminé les conditions opératoires optimales pour la réalisation des mélanges de PLA et de PHBV en mélangeur interne, nous étudierons les propriétés rhéologiques des mélanges sur toute une gamme de composition (de 0 à 100 % en poids par incréments de 10 %). En particulier, nous montrerons l'importance des interfaces sur le comportement rhéologique aux basses fréquences et donnerons une estimation de la tension interfaciale entre les deux polymères pour une composition de mélange, en utilisant le modèle de Palierne. Les propriétés rhéologiques de mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader GMA seront également abordées.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à la réalisation des mélanges par extrusion bi-vis et à l'évolution de différents paramètres expérimentaux lors des essais d'extrusion. Une comparaison des deux procédés de mélange à l'état fondu (mélangeur interne et extrusion bi-vis) sera également réalisée en utilisant le critère de l'énergie mécanique spécifique.

I. Etude des propriétés rhéologiques des composants initiaux

Le PHBV et le PLA ont certaines propriétés spécifiques telles qu'une stabilité thermique réduite et une sensibilité importante à l'humidité. Dans un premier temps, les propriétés rhéologiques des polymères « purs » ont été étudiées afin de déterminer les conditions opératoires adéquates pour la réalisation des mélanges et les précautions nécessaires à prendre avant et pendant l'étude de leurs propriétés. En outre, la connaissance des propriétés des composants initiaux est nécessaire pour interpréter correctement les résultats obtenus pour les mélanges.

La méthodologie précise suivie pour la réalisation des essais rhéologiques est décrite dans le Chapitre 2, Partie III.1. Les disques utilisés pour les différents essais de cette partie ont été préparés par compression hydraulique à 180°C de granulés de PHBV et de PLA n'ayant subi aucune étape de mise en œuvre préalable.

I.1. PHBV

I.1.1. Propriétés rhéologiques

Il est connu que les polyhydroxyalcanoates possèdent une fenêtre de mise en œuvre très réduite à cause de leur faible stabilité thermique, ce qui limite leur utilisation commerciale et rend difficile l'interprétation de certaines données expérimentales. La dégradation thermique a lieu rapidement à des températures typiques des procédés de mise en forme à l'état fondu (légèrement supérieures à la température de fusion) [Harrison et Melik, 2006]. Ainsi, Janigova et al. (2002) ont montré que le temps de séjour maximum acceptable pour le poly(3-hydroxybutyrate) dans la machine de mise en forme est seulement de quelques minutes.

Tous les résultats de l'étude rhéologique ont été obtenus en utilisant le PHBV stabilisé (grade Y1000P). Aucune mesure fiable n'a pu être réalisée avec le PHBV non stabilisé (en poudre). En effet, la dégradation du PHBV non stabilisé est tellement rapide que dès le début de l'essai rhéologique, la viscosité mesurée est extrêmement basse (inférieure à 10 Pa.s) et la valeur du couple est inférieure à la limite de sensibilité du capteur du rhéomètre.

- ***Balayages en déformation :***

Afin de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire du PHBV, des balayages en déformation de 0,1 à 100 % ont été effectués pour des pulsations de 1 et 100 rad/s à une température de 180°C. La Figure III.1 représente l'évolution du module élastique G' et du module visqueux G'' du PHBV en fonction de la déformation imposée par le rhéomètre à la fréquence angulaire de 1 et 100 rad/s. Ce balayage permet de déterminer l'étendue du domaine de réponse linéaire, pour lequel les modules G' et G'' sont indépendants de la déformation. La limite du domaine de viscoélasticité linéaire est caractérisée par la déformation critique γ_c, pour laquelle les modules commencent à diminuer.

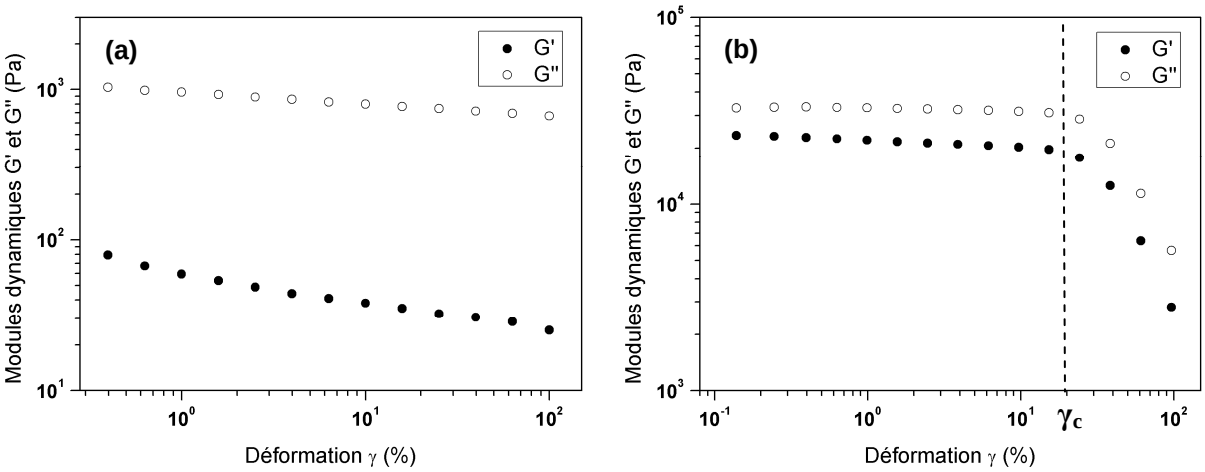


Figure III.1 : *Evolution du module élastique G' et du module visqueux G'' du PHBV en fonction de la déformation à T = 180°C pour deux fréquences angulaires : (a) ω = 1 rad/s ; (b) ω = 100 rad/s*

Lors du balayage en déformation à 1 rad/s, on observe une diminution lente des modules au cours du temps, sans changement de pente brutal. Cette diminution est due à la dégradation du PHBV dans le rhéomètre (durée de l'essai rhéologique d'environ 4 minutes), comme nous le mettrons en évidence un peu plus loin. A cette fréquence angulaire, le comportement rhéologique du PHBV reste dans le domaine linéaire quelle que soit la déformation imposée dans la gamme de 0,1 à 100 % (Figure III.1a). A la pulsation de 100 rad/s, la déformation critique γ_c au-delà de laquelle on entre dans le domaine de viscoélasticité non linéraire est d'environ 20 % (Figure III.1b). Dans la suite de l'étude rhéologique sur le PHBV, l'amplitude de la déformation imposée est fixée à 5 % afin de s'assurer de rester dans le domaine linéaire.

- ***<u>Stabilité thermique</u> :***

Pour déterminer la stabilité thermique du PHBV, l'évolution de la viscosité complexe à une fréquence angulaire ω de 1 rad/s et une déformation γ de 5 % a été suivie au cours du temps. La Figure III.2 montre les résultats obtenus pour des essais réalisés à 175°C et 180°C.

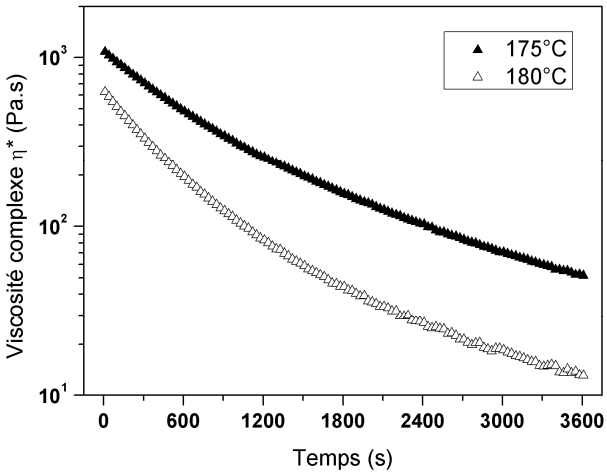


Figure III.2 : *Evolution de la viscosité complexe du PHBV en fonction du temps, avec ω = 1 rad/s, γ = 5 %, et pour deux températures différentes : (a) 175°C ; (b) 180°C*

On constate une diminution très importante de la viscosité complexe η* du PHBV au cours du temps pour les deux températures testées. Ainsi, η* chute de plus d'une décade en moins d'une heure pour l'essai réalisé à 175°C. L'effondrement de la viscosité est encore plus marqué à 180°C : au bout d'une heure, η* est à peine supérieure à 10 Pa.s.

La dégradation du PHBV est extrêmement rapide au-dessus de sa température de fusion. Ceci pose un problème important pour l'exploitation des données expérimentales obtenues lors de l'étude rhéologique présentée dans ce chapitre. En effet, le comportement du PHBV à l'état fondu évolue rapidement, ce qui induit une baisse des modules et de la viscosité lors des essais de balayages en déformation (Figure III.1a) ou en fréquence. Afin de limiter au maximum la dégradation du PHBV, les essais rhéologiques ont tous été conduits par la suite à la température de 175°C. Notons qu'il s'agit de la température minimale pour effectuer les mesures rhéologiques sur le PHBV. En effet, si l'on diminue la température de l'essai en dessous de cette valeur, la fusion du polymère n'est pas complète. En outre, un soin important a été apporté lors de la mise en place des échantillons dans le rhéomètre afin de respecter le mode opératoire détaillé dans le Chapitre 2, Partie III.1.

Nous pouvons également noter que l'effet de l'eau absorbée par les échantillons de PHBV n'a pas d'influence sur la stabilité thermique (ni sur les propriétés rhéologiques en général) du polymère. En effet, nous n'avons observé aucune différence notable de comportement rhéologique entre des échantillons stockés plusieurs jours à température ambiante et des échantillons étuvés sous vide immédiatement avant l'essai.

- ***<u>Balayages en fréquence</u> :***

Des balayages en fréquence ont été effectués sur le PHBV à la température de 175°C et pour une déformation de 5 %. Les mesures ont été réalisées sur une plage de pulsations allant de 10^2 à 10^{-2} rad/s. Cependant, seule la plage allant de 10^2 à 10^{-1} rad/s est représentée sur la Figure III.3, car en raison de la dégradation du polymère au cours du temps, les mesures pour des pulsations inférieures à 10^{-1} rad/s ne sont pas représentatives du comportement rhéologique du PHBV.

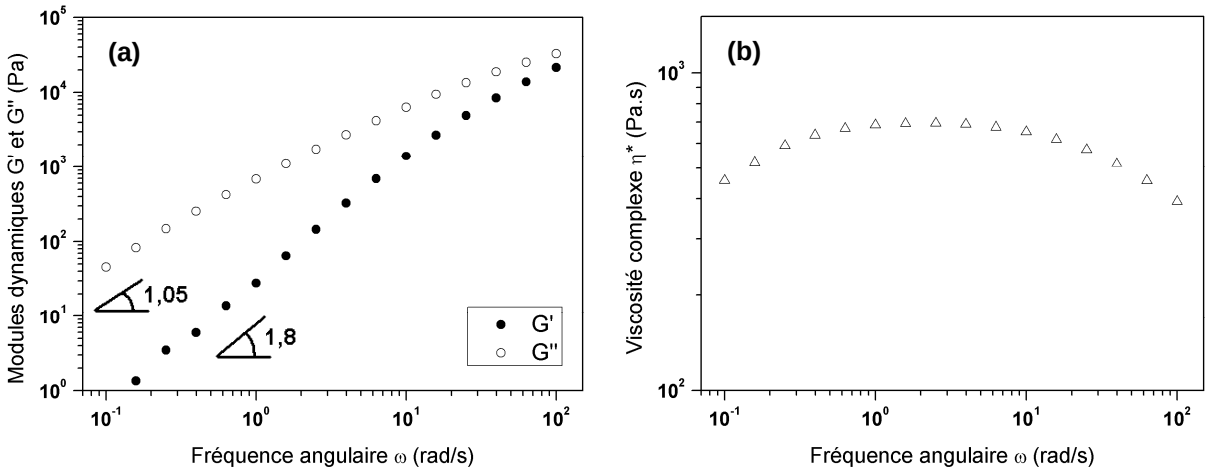


Figure III.3 : *Balayage en fréquence du PHBV à T = 175°C : (a) Modules élastique et visqueux en fonction de la pulsation ; (b) Viscosité complexe en fonction de la pulsation*

La pente du module élastique G' est de 1,80 pour les faibles pulsations et celle du module visqueux G'' de 1,05 dans la zone d'écoulement (Figure III.3a). Ces valeurs sont proches de celles obtenues dans le cadre du modèle de Maxwell à basse fréquence (pente de 2 pour G' et de 1 pour G'').

D'après la Figure III.3b, le plateau newtonien s'étend jusque environ 10 rad/s. La diminution de la viscosité complexe à basse fréquence est la conséquence du phénomène de dégradation du PHBV au cours du temps. En effet, les balayages en fréquence sont effectués des hautes pulsations vers les faibles pulsations : les valeurs correspondant aux faibles pulsations (qui sont les plus longues à mesurer) sont donc mesurées en dernier, d'où la plus faible viscosité enregistrée. Ainsi, la valeur correspondant à ω = 1 rad/s est mesurée au bout de 90 secondes et celle correspondant à ω = 0,1 rad/s est mesurée au bout de 450 secondes environ (soit 7 min 30 s), et ce dans le cas d'un échantillonnage de 5 points par décade.

Remarque : à cause de ce phénomène de dégradation marqué, le principe d'équivalence temps - température n'a pas pu être utilisé pour réaliser une courbe maîtresse du PHBV. En effet, il est pour cela nécessaire de réaliser des essais à plus haute température, pour lesquels la dégradation du PHBV est extrêmement rapide et ne laisse pas le temps de mesurer ses propriétés rhéologiques.

I.1.2. Quantification de la dégradation du PHBV par chromatographie d'exclusion stérique

La raison principale de la diminution importante de la viscosité du PHBV est sa dégradation thermique. Afin de quantifier ce phénomène, des mesures de chromatographie d'exclusion stérique (SEC, ou GPC) ont été réalisées par Arkema, une des entreprises partenaires du projet, dans un de ses centres de recherche (CERDATO).

Plusieurs échantillons de PHBV ont été collectés après des essais rhéologiques dynamiques (balayages dans le temps à 175°C, avec une fréquence angulaire ω de 1 rad/s et une déformation γ de 5 %) de durées variables et envoyés à Arkema pour analyse. Le Tableau III.1 décrit les différents échantillons de PHBV testés par chromatographie d'exclusion stérique.

Nom de l'échantillon	Description
référence	granulés issus du fabricant
t = 0	prélèvement après la phase de mise en place de l'échantillon dans le rhéomètre (qui dure 7 minutes)
t = 10 min	prélèvement après un balayage dans le temps à 175°C pendant 10 minutes
t = 1 h	prélèvement après un balayage dans le temps à 175°C pendant 1 heure

Tableau III.1 : *Echantillons de PHBV testés par chromatographie d'exclusion stérique*

Tous les échantillons ont été solubilisés dans l'hexafluoroisopropanol (HFIP) à température ambiante pendant 24 h (concentration de 1 g/L), puis analysés par GPC dans le HFIP à 40°C. Du fait des conditions expérimentales utilisées au moment des essais au CERDATO, les masses molaires sont exprimées en équivalent PMMA. L'appareillage utilisé comprend une machine Waters Alliance 2695, un jeu de deux colonnes PSS et un détecteur réfractométrique. Le volume d'injection est de 100 µL et le débit de 1 mL/minute.

Les distributions de masse molaire des différents échantillons de PHBV testés par GPC sont présentées sur la Figure III.4. Il faut noter que l'échantillon de référence (granulés) possède beaucoup de très hautes masses molaires que le jeu de colonnes ne peut pas séparer : ces grosses macromolécules sont éluées au volume d'exclusion totale. De ce fait, la distribution de masse est déformée (présence d'un épaulement qui n'existe certainement pas en réalité) et les masses molaires moyennes calculées sont inexactes.

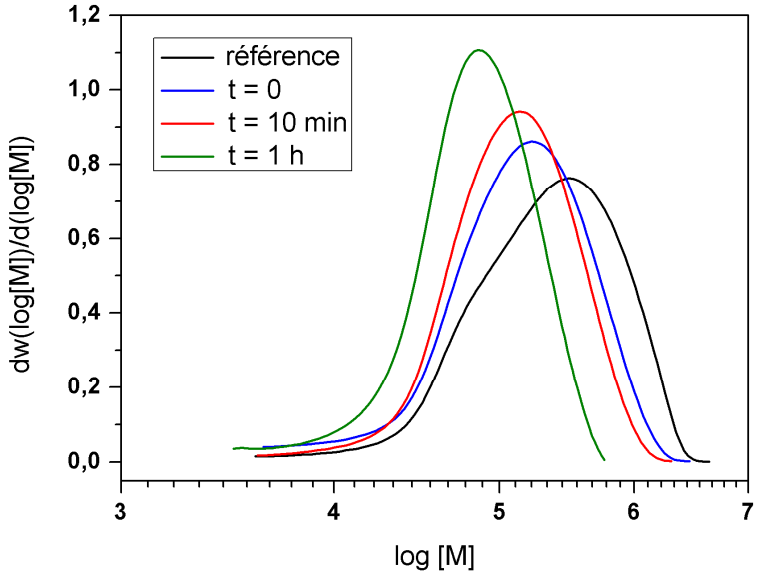


Figure III.4 : *Comparaison des distributions de masse molaire pour les différents échantillons de PHBV*

On constate que plus le PHBV est resté longtemps à 175°C dans le rhéomètre, plus la distribution de masse molaire se déplace vers les faibles masses. Les résultats présentés dans le Tableau III.2 confirment la diminution de la masse molaire moyenne en poids du PHBV en fonction du temps passé à l'état fondu.

Nom de l'échantillon	Masse molaire moyenne en poids M_w (g/mol)	Viscosité complexe mesurée lors de l'essai rhéologique (Pa.s)	Viscosité complexe théorique calculée à partir de l'équation 3.1 (Pa.s)
référence	414 400 (valeur approximative)	-	-
t = 0	249 400	971	-
t = 10 min	200 500	460	462
t = 1 h	102 300	44	47

Tableau III.2 : *Comparaison de l'évolution de la masse molaire moyenne en poids et de la viscosité complexe au cours du temps*

Il est possible d'établir une corrélation entre les mesures de masse molaire du PHBV et l'évolution de la viscosité complexe lors des essais rhéologiques. Au-dessus de la masse molaire critique entre enchevêtrements, la viscosité des polymères augmente comme une puissance 3,4 de la masse molaire [Haudin, 2006] selon la relation suivante :

$$\eta = KM_w^{3,4} \qquad (3.1)$$

Ainsi, lorsque la masse molaire d'un polymère est divisée par 2, la viscosité résultante est divisée par un facteur supérieur à 10. La relation (3.1) nous permet de calculer la viscosité théorique au bout de 10 minutes et 1 heure à 175°C à partir de la valeur de viscosité complexe mesurée à t = 0 et des valeurs de masse molaire obtenues par GPC.

D'après le Tableau III.2 et la Figure III.5, il y a une très bonne corrélation entre la viscosité théorique calculée et la viscosité mesurée au bout de 10 minutes et une heure. Ainsi, la viscosité complexe de l'échantillon de PHBV est divisée par deux au bout de 10 minutes de test dans le rhéomètre à 175°C et par un facteur 20 au bout d'une heure. Dans le même temps, la masse molaire moyenne en poids diminue respectivement de 20 et 59 %.

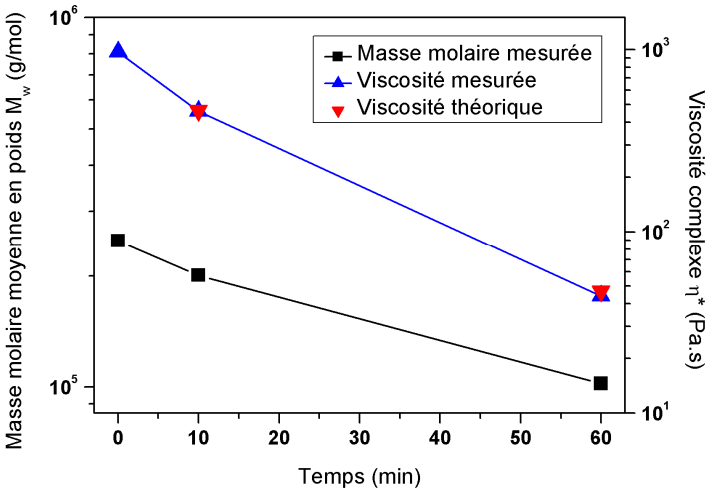


Figure III.5 : *Evolution de la masse molaire moyenne en poids et de la viscosité complexe en fonction du temps passé dans le rhéomètre à 175°C*

On observe également une diminution importante de la masse molaire moyenne en poids entre la référence, constituée de granulés n'ayant subi aucune étape de mise en forme, et l'échantillon prélevé à t = 0. Ceci s'explique par le fait que ce dernier a subi une dégradation thermique lors de l'étape de compression hydraulique à 180°C pendant 5 minutes, puis lors de sa mise en place dans le rhéomètre à 175°C (étape qui dure 7 minutes au total).

La diminution de la masse molaire au cours du temps passé à l'état fondu est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes de polyhydroxyalcanoate par rupture de chaîne aléatoire au niveau des groupes esters [Grassie et al., 1984-1]. Le mécanisme principal de coupure de chaîne aléatoire, suivi par les PHA à chaînes latérales courtes, a été présenté dans le Chapitre 1, Partie I.3.2b. Il implique un état de transition à six atomes, avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position β par rapport à la liaison ester [Grassie et al., 1984-2 ; Lehrle et al., 1995].

I.2. PLA

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude des propriétés rhéologiques de trois grades différents de PLA (décrits dans le Chapitre 2, Partie I.1.1), et en particulier du PLA 3051D.

- ***Balayages en déformation :***

Le domaine de viscoélasticité linéaire des différents grades de PLA a été déterminé en effectuant des balayages en déformation de 0,1 à 100 % à la température de 175°C pour des fréquences angulaires de 1 et 100 rad/s. La Figure III.6 présente les résultats obtenus pour le PLA 3051D. Les évolutions sont les mêmes pour les grades 2002D et 4042D.

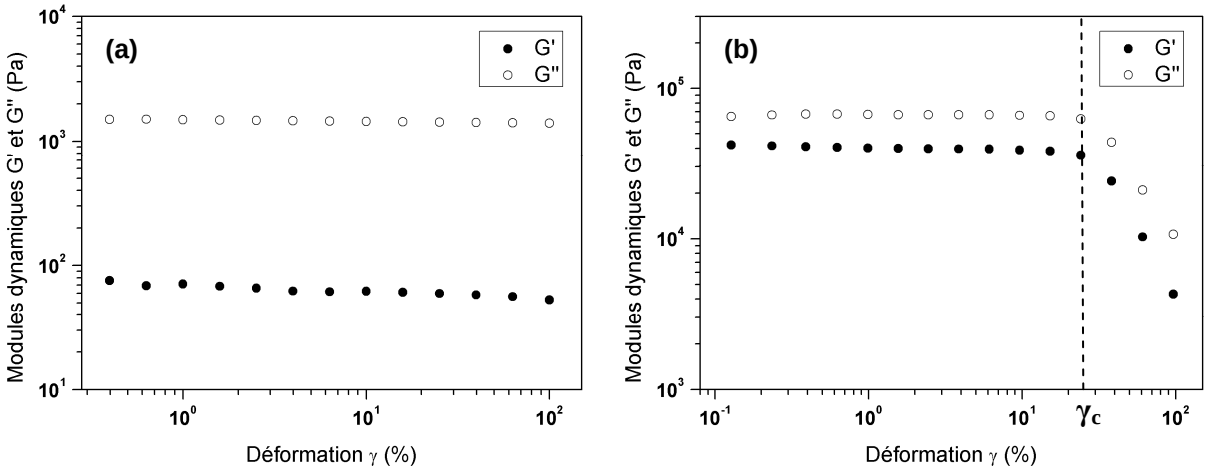


Figure III.6 : *Evolution du module élastique G' et du module visqueux G'' du PLA 3051D en fonction de la déformation à T = 175°C pour deux fréquences angulaires : (a) ω = 1 rad/s ; (b) ω = 100 rad/s*

Pour ω = 1 rad/s, le comportement rhéologique du PLA reste dans le domaine de viscoélasticité linéaire sur toute la gamme de déformation imposée. Pour ω = 100 rad/s, les modules

dynamiques chutent à partir d'une déformation critique γ_c d'environ 25 %, correspondant à la fin du domaine linéaire. L'amplitude de la déformation imposée pour tous les essais rhéologiques ultérieurs est donc fixée à 5 %, comme pour le PHBV.

- ***Stabilité thermique* :**

Des balayages en temps ont été effectués sur les différents grades de PLA à une fréquence angulaire ω de 1 rad/s et une déformation γ de 5 %. La Figure III.7 montre l'évolution de la viscosité complexe au cours du temps pour des échantillons n'ayant subi aucun traitement particulier avant l'essai (stockage pendant quelques heures ou quelques jours à température ambiante et aucun étuvage sous vide préalable).

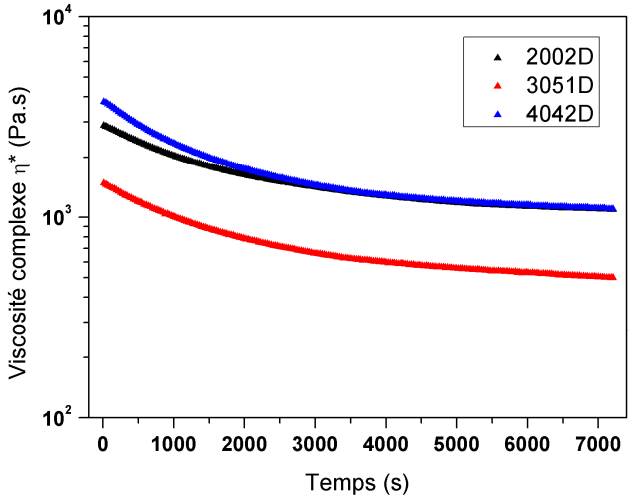


Figure III.7 : *Evolution de la viscosité complexe des trois grades de PLA en fonction du temps à 175°C, avec ω = 1 rad/s et γ = 5 %*

En premier lieu, on constate que la viscosité du PLA 3051D est nettement plus faible que celle des PLA 2002D et 4042D. Ceci s'explique par le fait que le grade 3051D, conçu pour l'injection, possède un indice de fluidité plus important que le grade 2002D, dédié à l'extrusion et au thermoformage (Chapitre 2, Tableau II.1). D'autre part, pour les trois grades testés, on constate que la stabilité thermique est relativement médiocre : la viscosité complexe est divisée par deux en un peu moins d'une heure.

Les polyesters tels que le PLA présentent un fort caractère hydrophile. Nous avons constaté dans le Chapitre 2, Partie I.1.2, que la reprise d'eau des différents grades de PLA était très rapide. Afin d'éliminer l'eau présente dans le PLA, les échantillons ont été étuvés sous vide pendant au moins 4 heures à la température de 70°C immédiatement avant la réalisation des essais de balayage en temps.

La Figure III.8 montre la différence de comportement rhéologique au cours du temps entre des échantillons de PLA 3051D étuvés et non étuvés. On constate que la viscosité complexe reste quasiment stable pendant plus de deux heures lorsque le PLA est convenablement étuvé, alors qu'elle diminue rapidement pour des échantillons non étuvés qui sont restés à température ambiante pendant

plusieurs jours avant l'essai rhéologique. Cette dégradation importante est due à la présence d'eau absorbée par l'échantillon, qui provoque un phénomène d'hydrolyse lors de l'essai rhéologique à l'état fondu, à l'origine d'une diminution de la masse molaire du PLA [Palade et al., 2001 ; Cairncross et al., 2006]. Une autre conséquence de la présence d'eau dans les échantillons de PLA est la formation de bulles dans le PLA à l'état fondu dues à l'évaporation de l'eau piégée dans la matrice ; la signature de ces bulles est mise en évidence dans la partie suivante.

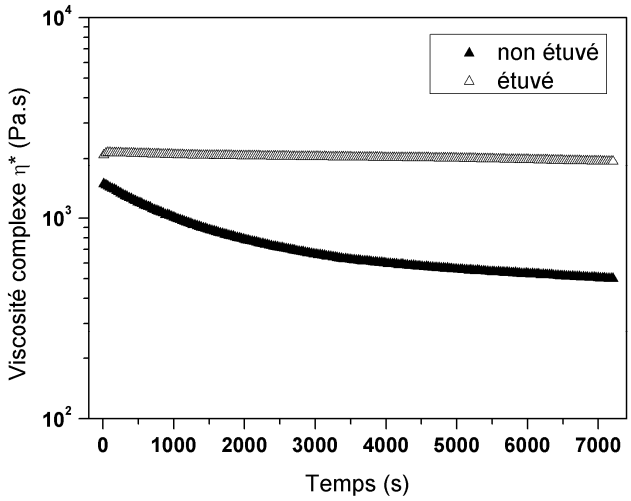


Figure III.8 : *Evolution de la viscosité complexe du PLA 3051D en fonction du temps à 175°C pour des échantillons étuvé et non étuvé, avec ω = 1 rad/s et γ = 5 %*

- ***<u>Balayages en fréquence</u> :***

Le comportement rhéologique en fonction de la fréquence angulaire à la température de 175°C et pour une déformation de 5 % a été étudié pour des échantillons de PLA 3051D étuvés sous vide à 70°C pendant 4 heures et des échantillons (non étuvés) stockés pendant plusieurs jours avant l'essai (Figure III.9).

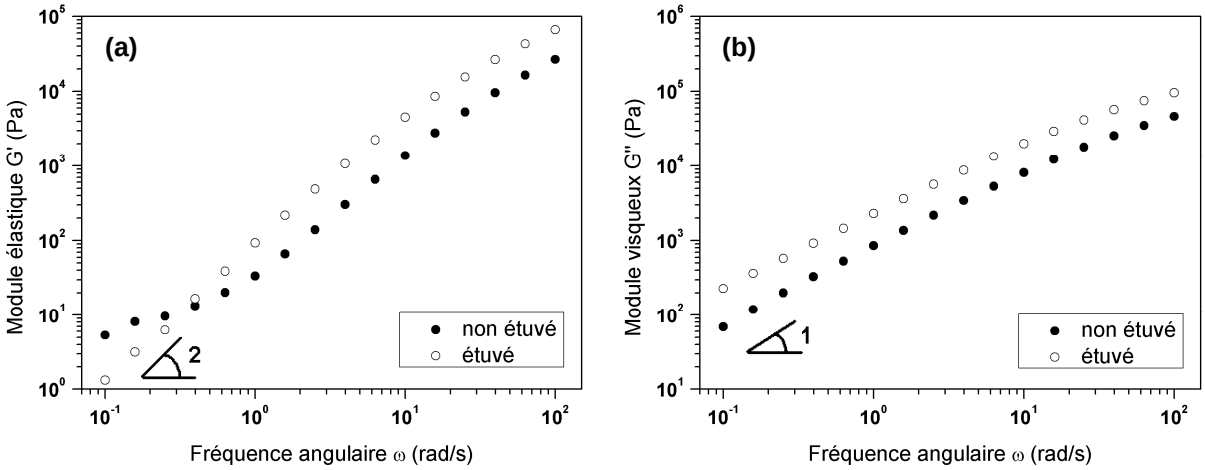


Figure III.9 : *Evolution des modules dynamiques du PLA 3051D en fonction de la fréquence angulaire à T = 175°C pour des échantillons étuvé et non étuvé avant l'essai rhéologique : (a) module élastique G' ; (b) module visqueux G''*

La présence de bulles de vapeur d'eau dans le PLA non séché provoque un changement de pente du module élastique G' pour les fréquences angulaires inférieures à 1 rad/s (Figure III.9a). L'épaulement observé est vraisemblablement la conséquence de l'« élasticité additionnelle » due à l'interface bulle/PLA. En effet, le phénomène de relaxation de surface de bulles gazeuses (cas des mousses) ou de gouttelettes de fluides (cas des émulsions) est à l'origine de la formation d'un épaulement pour G' aux faibles pulsations. Il est notamment utilisé afin de déterminer la tension interfaciale dans les mélanges de polymères [Graebling et al., 1993].

Le séchage sous vide du PLA à 70°C pendant au moins deux heures permet d'éliminer la majeure partie de l'eau absorbée et ainsi de retrouver un comportement rhéologique classique des polymères dans la zone d'écoulement, avec une pente du module élastique égale à 2.

Remarque :
Une étude des dégagements gazeux d'un échantillon de PLA 3051D soumis à une programmation thermique par couplage de l'analyse thermogravimétrique avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS (à Solaize). Elle a permis de mettre en évidence le dégagement de vapeur d'eau dans une plage de température s'étendant de 100 à 200°C environ, avec un pic autour de 170°C. Puis, lors de la décomposition du PLA à partir de 300°C, des bandes d'absorption infrarouge caractéristiques du lactide, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, de l'acétaldéhyde et de l'eau ont été observées. Le dégagement d'acide lactique a également été fortement supposé.

La pente du module visqueux G'' aux faibles pulsations est égale à 1 pour les deux types d'échantillons de PLA (étuvé et non étuvé) (Figure III.9b). On observe cependant une différence concernant les valeurs du module G'', qui sont plus faibles pour le PLA non séché à cause de la dégradation thermique accrue due à la présence d'eau.

Les différences observées sur les modules G' et G'' se reflètent sur l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire (Figure III.10). On constate que la viscosité complexe de l'échantillon non étuvé est nettement plus faible que celle de l'échantillon séché avant l'expérience et que la dégradation pendant l'essai rhéologique est visible seulement dans le cas de l'échantillon non étuvé.

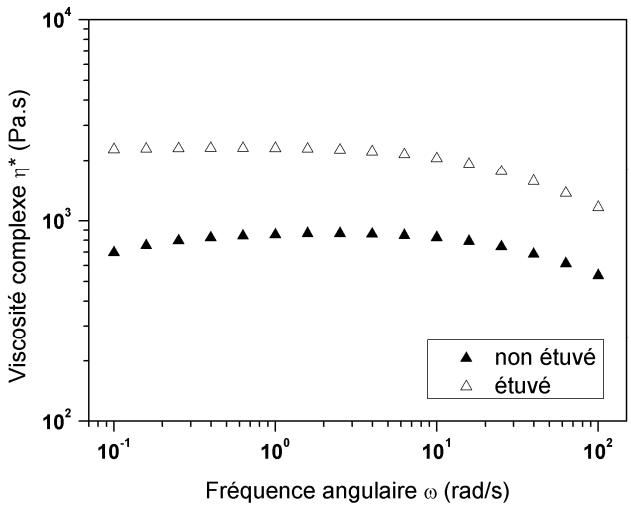


Figure III.10 : *Evolution de la viscosité complexe du PLA 3051D en fonction de la fréquence angulaire à T = 175°C pour des échantillons étuvé et non étuvé avant l'essai rhéologique*

Nous avons vu que des artéfacts de mesure peuvent être obtenus en rhéologie dynamique si des précautions ne sont pas respectées lors de la préparation des échantillons de PLA. Ils se manifestent en particulier aux basses fréquences par l'apparition d'un épaulement sur la courbe du module élastique G'. Pour tous les essais ultérieurs, les échantillons utilisés ont été séchés sous vide à 70°C pendant plusieurs heures et transportés dans un dessiccateur depuis l'étuve jusqu'au rhéomètre juste avant d'effectuer les tests rhéologiques.

II. Etude des propriétés des mélanges de PLA et de PHBV à l'état fondu

Nous avons pu voir dans la première partie sur l'étude rhéologique des composants initiaux que le PHBV se dégradait très rapidement au-dessus de sa température de fusion, entraînant une diminution importante de sa masse molaire et de sa viscosité. Il est donc nécessaire de bien choisir les paramètres expérimentaux de mélange afin de limiter au maximum la dégradation thermique du PHBV, à l'origine d'une perte de ses propriétés.

Dans cette partie, nous détaillerons dans un premier temps les conditions opératoires optimales pour la réalisation des mélanges PLA/PHBV en mélangeur interne, puis nous présenterons les résultats de l'étude rhéologique des mélanges de PLA et de PHBV sur toute la gamme de composition. L'utilisation du modèle de Palierne permettra de donner une estimation de la tension interfaciale entre les deux polymères. Enfin, les propriétés rhéologiques de mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader GMA seront étudiées.

II.1. Réalisation des mélanges en mélangeur interne

II.1.1. Détermination des conditions opératoires optimales

Dans un premier temps, des essais en mélangeur interne ont été effectués avec les polymères purs afin d'ajuster les paramètres expérimentaux tels que la température de consigne, le temps de mélange et la vitesse des rotors. Les premiers essais ont été réalisés avec une température de consigne de 180°C, une vitesse de rotation des rotors de 75 tr/min et pendant une durée de 6 et 12 minutes.

La Figure III.11 montre l'évolution du couple et de la température de la matière au cours du mélange pour les différents polymères, pour des temps de séjour de 6 minutes.

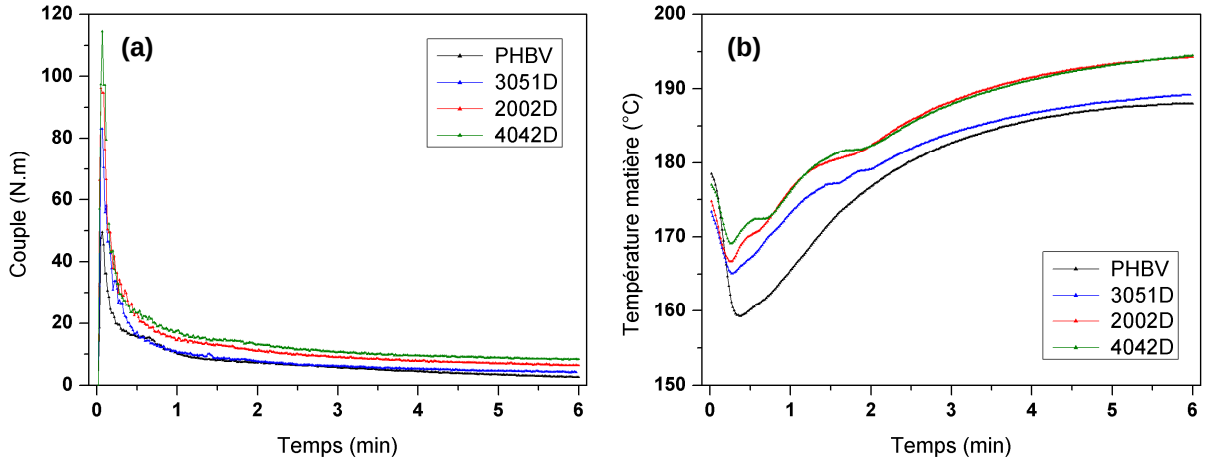


Figure III.11 : *Evolution du couple (a) et de la température matière (b) en fonction du temps de mélange pour le PHBV Y1000P et les trois grades de PLA à une température de consigne de 180°C et avec une vitesse des rotors de 75 tr/min*

Au début de la phase de mélange, nous observons un pic de couple correspondant à la mise en rotation des rotors dans la chambre du mélangeur : il atteint une valeur maximum de l'ordre de 50 à 120 N.m selon le polymère incorporé. Ensuite, il chute rapidement pendant la première minute grâce à la fusion des granulés de polymère. Dans un troisième temps, le couple diminue lentement pour tendre vers une valeur stationnaire de l'ordre de 3 à 8 N.m au bout de 6 minutes. Cette valeur est directement liée à la viscosité du matériau : plus le couple est important, plus la viscosité est grande. Ainsi, le couple est plus élevé pour les PLA 2002D et 4042D (grades extrusion, d'indices de fluidité faibles) par rapport au PLA 3051D (grade injection, d'indice de fluidité élevé).

Concernant l'évolution de la température matière en fonction du temps, on observe d'abord une diminution rapide de 10 à 20°C correspondant au contact du thermocouple avec les granulés froids de polymère et au temps nécessaire à leur fusion. La température matière atteint son minimum après 20 secondes environ, puis elle augmente progressivement jusqu'à atteindre un début de palier après 6 minutes de malaxage. On constate qu'elle dépasse la température de consigne (fixée à 180°C) après 2 minutes ; après 6 minutes, elle atteint 188°C pour le PHBV, 189°C pour le PLA 3051D et 195°C pour les PLA 2002D et 4042D. Ce phénomène est lié à l'auto-échauffement des polymères par dissipation visqueuse due au cisaillement.

Le nombre de Brinkman permet de comparer la puissance dissipée par cisaillement et la chaleur échangée par conduction dans un écoulement [Agassant et al., 1996]. Il est défini par la relation suivante :

$$Br = \frac{\eta \overline{V}^2}{\lambda (T_p - \overline{T})} \qquad (3.2)$$

avec η la viscosité, λ la conductivité thermique, $\overline{V}$ la vitesse moyenne dans l'écoulement, T_p la température à la paroi et $\overline{T}$ la température moyenne.

En pratique, il faudrait un gradient de température très important (supérieur à plusieurs centaines de degrés) pour que la chaleur échangée par conduction soit prépondérante. Ainsi, la puissance dissipée par cisaillement est quasiment toujours plus importante que celle transmise par conduction.

L'évolution du couple et de la température matière au cours du temps pour le PHBV Y1000P et le PLA 3051D pour des temps de mélange de 12 minutes est montrée sur la Figure III.12. Alors que pour le PLA, le couple atteint une valeur stable au bout de 6 minutes environ, il continue à diminuer jusque moins de 1 N.m après 12 minutes de malaxage à 180°C dans le cas du PHBV. D'autre part, un palier en température est atteint au bout d'environ 6 minutes pour les deux polymères. Ainsi, pour éviter une dégradation trop importante du PHBV tout en assurant un mélange efficace, un temps de séjour de **6 minutes** semble être le plus adapté.

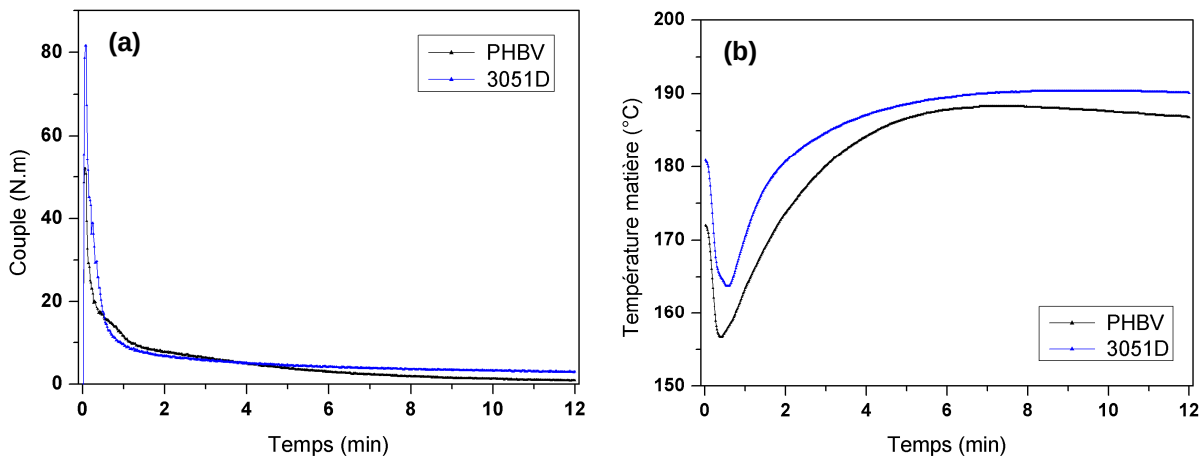


Figure III.12 : *Evolution du couple (a) et de la température matière (b) en fonction du temps de mélange pour le PHBV Y1000P et le PLA 3051D à une température de consigne de 180°C et avec une vitesse des rotors de 75 tr/min*

Afin de limiter au maximum la dégradation du PHBV tout en assurant un mélange homogène, la température de consigne du mélangeur interne a été diminuée progressivement par palier de 5°C. La température a été finalement fixée à **165°C**. De plus, la vitesse de rotation des rotors a été réduite à **60 tours par minute** pour limiter l'auto-échauffement. La Figure III.13 montre l'évolution du couple et de la température matière au cours du temps pour le PHBV Y1000P et le PLA 3051D dans ces conditions de mélange.

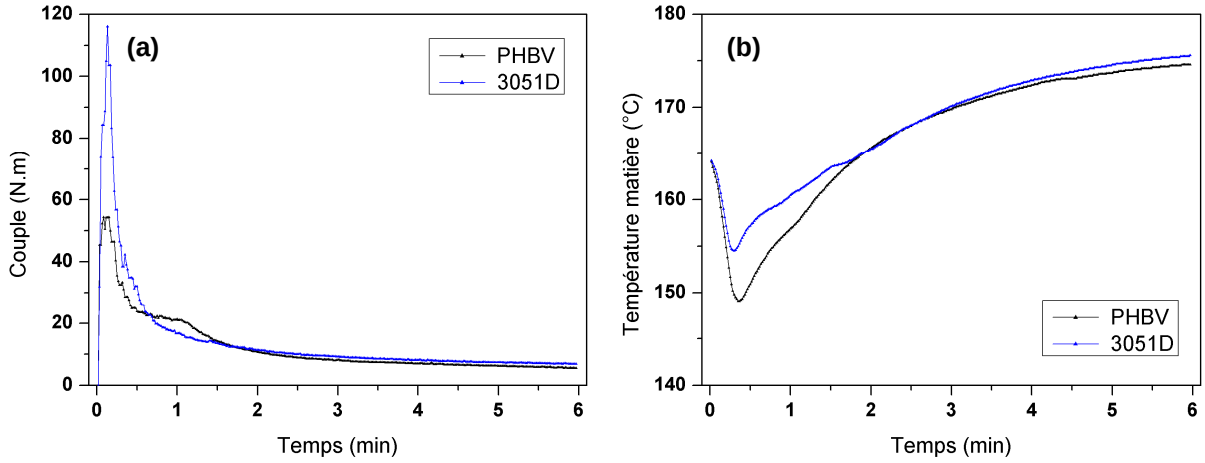


Figure III.13 : *Evolution du couple (a) et de la température matière (b) en fonction du temps de mélange pour le PHBV Y1000P et le PLA 3051D à une température de consigne de 165°C et avec une vitesse des rotors de 60 tr/min*

Le couple mesuré au bout de 6 minutes est nettement plus élevé pour les mélanges réalisés à 165°C et 60 tr/min qu'à 180°C et 75 tr/min (Tableau III.3). La température matière atteinte à la fin de l'étape de malaxage est plus faible pour les mélanges réalisés à 165°C ; elle est d'environ 175°C, soit juste au-dessus de la température de fusion du PHBV.

Conditions opératoires			PHBV Y1000P		PLA 3051D	
Température de consigne	Vitesse de rotation des vis	Temps de mélange	Couple (N.m)	Température matière (°C)	Couple (N.m)	Température matière (°C)
165°C	60 tr/min	6 min	5,6	174,6	6,9	175,6
		12 min	3,2	175,2	6,3	182,8
180°C	75 tr/min	6 min	3	187,8	4,1	189,5
		12 min	0,9	186,8	3	190,1

Tableau III.3 : *Valeurs du couple et de la température matière pour des mélanges réalisés en mélangeur interne avec des conditions opératoires différentes*

La Figure III.14 présente les distributions de masse molaire de deux échantillons de PHBV ayant une histoire thermomécanique différente. Elles ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (mesures réalisées par Arkema selon le mode opératoire décrit dans la Partie I.1.2 du présent chapitre).

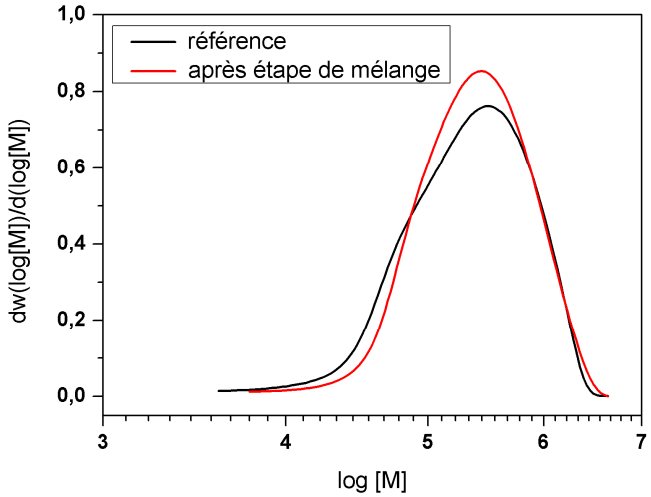


Figure III.14 : *Comparaison des distributions de masse molaire d'un échantillon de PHBV tel que fourni par le fabricant et d'un échantillon ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne*

Bien que les masses molaires moyennes calculées soient approximatives à cause de l'incapacité du jeu de colonnes utilisé à séparer les plus hautes masses molaires, nous avons constaté une diminution de 30 % de la masse molaire moyenne en poids due à l'étape de mise en œuvre en mélangeur interne pendant 6 minutes à 165°C et 60 tr/min. Pour l'échantillon de PHBV n'ayant subi aucune étape de mise en forme, M_w = 414 400 g/mol et pour l'échantillon passé en mélangeur interne, M_w = 293 800 g/mol.

Cependant, le déplacement de la distribution de masse molaire est nettement moins important que pour les échantillons passés dans le rhéomètre à 175°C (Partie I.1.2, Figure III.4). L'étape d'ajustement des conditions opératoires pour la réalisation de mélanges en mélangeur interne nous a permis de limiter la dégradation du PHBV.

Remarque : Les essais réalisés avec le PHBV non stabilisé (grade Y1000, en poudre) ont montré une dégradation extrêmement rapide dans le mélangeur, même dans des conditions de mélange « douces ». En effet, le couple chute jusqu'à une valeur proche de zéro et le polymère se présente sous la forme d'un liquide de couleur jaune - brun après seulement 3 minutes de malaxage. Ce grade de PHBV n'a donc pas pu être utilisé pour la réalisation de mélanges avec le PLA.

En conclusion, les paramètres expérimentaux permettant d'éviter une dégradation trop importante du PHBV dans le mélangeur interne sont une température de consigne de **165°C**, une vitesse de rotation des rotors de **60 tours par minute** et un temps de séjour de **6 minutes**. La grande majorité des mélanges étudiés par la suite ont été réalisés en utilisant ces conditions opératoires optimales.

II.1.2. Réalisation de mélanges de PLA et de PHBV

a) Calcul des rapports de viscosité

Pour la réalisation des mélanges de PLA et de PHBV, nous avons choisi d'utiliser le grade de PLA 3051D (destiné à l'injection, tout comme le PHBV), car c'est le grade qui possède la viscosité la plus proche de celle du PHBV ; d'après l'étude rhéologique réalisée sur les composants initiaux, le PLA 3051D présente la viscosité la plus faible des trois polylactides testés. Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre I, Partie II.2.2, le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la matrice joue un rôle primordial dans le développement de la morphologie des mélanges de polymères. Plus le rapport de viscosité est proche de 1, plus la rupture des gouttes sera facilitée et la morphologie obtenue sera fine [Grace, 1982 ; Wu, 1987].

La Figure III.15 montre l'évolution des rapports de viscosité complexe entre le PHBV et le PLA 3051D en fonction de la fréquence angulaire.

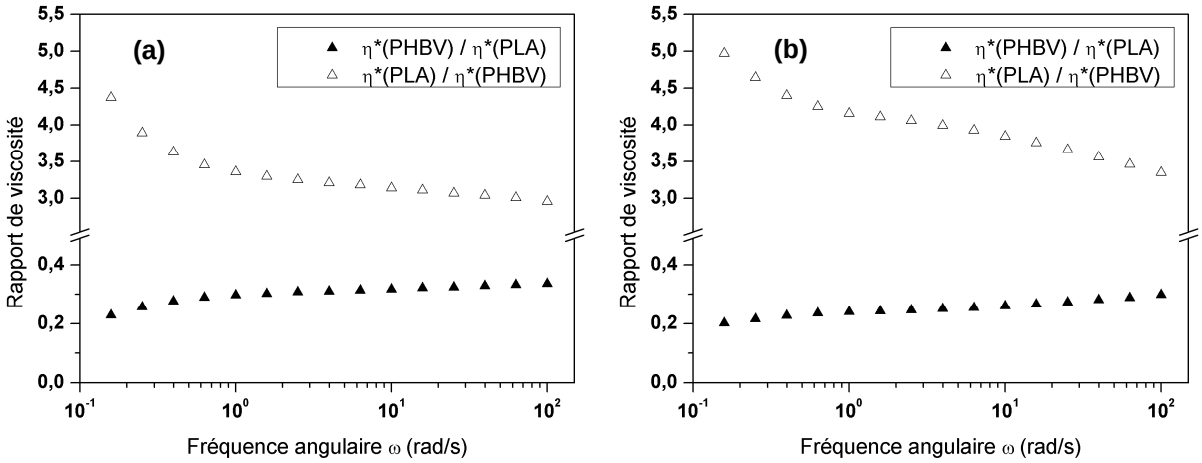


Figure III.15 : *Evolution des rapports de viscosité entre le PHBV et le PLA 3051D en fonction de la fréquence angulaire. Ils ont été calculés à partir des essais rhéologiques réalisés à 175°C sur : (a) des granulés pressés ; (b) des échantillons ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne.*

Les rapports de viscosité complexe ont été calculés à partir des données rhéologiques (balayages en fréquence) obtenues à 175°C pour des échantillons ayant subi une histoire thermomécanique différente : dans le premier cas, les échantillons ont été préparés directement à partir de granulés des matériaux initiaux (Figure III.15a), alors que dans le second cas ils ont été préparés avec des polymères ayant subi une étape de mise en œuvre en mélangeur interne dans les conditions présentées dans la partie précédente (Figure III.15b).

Dans les deux cas, les rapports de viscosité restent relativement constants sur la gamme de fréquences angulaires allant de 1 à 100 rad/s. Pour les pulsations inférieures à 1 rad/s, l'évolution observée (baisse ou augmentation du rapport de viscosité) est due à la diminution de la viscosité du PHBV à cause de la dégradation thermique pendant l'essai rhéologique. Théoriquement, il devrait être plus aisé de disperser le PHBV dans le PLA (rapport de viscosité égal à environ 0,3) que l'inverse.

Afin de connaître avec plus de précision le rapport de viscosité lors de l'étape de malaxage en mélangeur interne, il est important d'évaluer le taux de cisaillement effectif lors du mélange. Pour ce faire, Bousmina et al. (1999) ont développé une approche considérant le mélangeur interne comme un système avec une géométrie double Couette exerçant le même couple sur le polymère fondu que les rotors dans le mélangeur (Figure III.16).

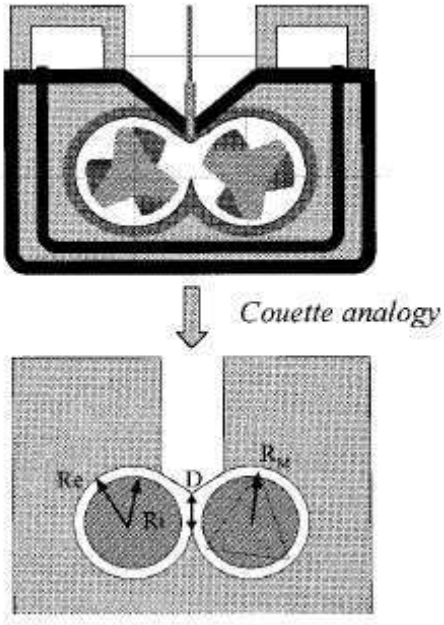


Figure III.16 : *Illustration du mélangeur interne avec deux rotors (vue de face) et de l'analogie Couette (Bousmina et al., 1999)*

Bousmina et al. ont montré que le taux de cisaillement moyen, calculé à la position r = (R_i + R_e)/2, peut être approximé en utilisant la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi N}{\ln(\beta)} \quad \text{où} \quad \beta = \frac{R_e}{R_i} \qquad (3.3)$$

avec N la vitesse de rotation des rotors, R_e le rayon externe et R_i le rayon interne effectif.

La relation (3.3) est valable dans le cas d'un entrefer étroit (si $\frac{R_e - R_i}{R_e} << 1$).

Alors que le rayon externe R_e peut être directement mesuré, le rayon interne effectif R_i n'est pas connu. Il peut être calculé à partir des données rhéologiques obtenues indépendamment pour les polymères purs (il faut pour cela calculer l'indice de pseudo-plasticité n et la consistance M pour chaque polymère) et de la mesure de couple Γ en régime permanent, en utilisant la relation (3.4) :

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n}\left(2\pi M L R_e^2 \frac{1+g^{n+1}}{\Gamma}\right)^{1/n}\right]^{n/2}} \qquad (3.4)$$

avec g le rapport de vitesse de rotation entre les deux rotors (2/3 dans notre cas) et L la longueur des rotors.

Comme nous le verrons sur la Figure III.18b, la température atteinte dans le mélangeur est proche de 175°C pour tous les mélanges PLA/PHBV réalisés. Nous pouvons donc utiliser les rapports de viscosité calculés à partir des données rhéologiques sur les polymères purs, car elles ont été obtenues pour des essais effectués à cette même température.

En utilisant la relation (3.3), pour une vitesse de rotation de 60 tr/min (soit 1 tr/s^{-1}), on trouve que le taux de cisaillement moyen $\dot{\gamma}$ est d'environ **44 s^{-1}** pour le PLA 3051D (avec R_e = 19,65 mm et R_i = 17,1 mm). On en déduit le rapport de viscosité entre le PHBV et le PLA 3051D d'après les valeurs obtenues à la fréquence angulaire de 44 rad/s: $\frac{\eta_{PHBV}}{\eta_{PLA}}$ = 0,33.

A cause de la dégradation du PHBV lors des essais rhéologiques, les rapports de viscosité complexe évoluent très rapidement en fonction du temps (Figure III.17). Cependant, on constate qu'ils restent compris autour des valeurs obtenues précédemment lors des 8 premières minutes (laps de temps correspondant à la durée d'une expérience de balayage en fréquence entre 100 rad/s et 0,1 rad/s).

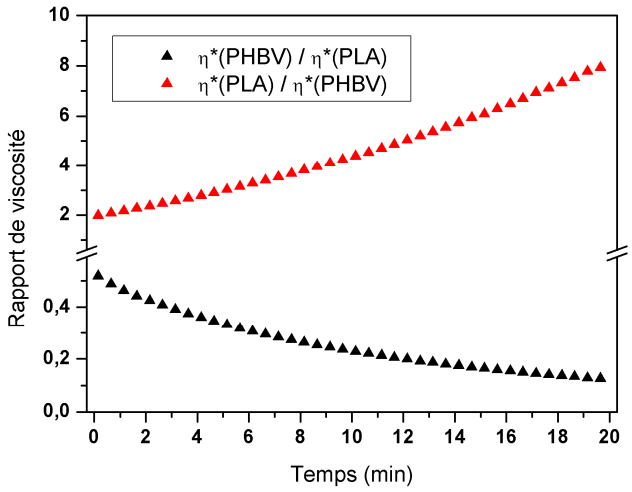


Figure III.17 : *Evolution des rapports de viscosité entre le PHBV et le PLA 3051D en fonction du temps. Ils ont été calculés à partir des essais de stabilité thermique réalisés à 175°C avec ω = 1 rad/s et γ = 5 %.*

N.B. : *Pour faciliter la lecture des résultats, le* ***PLA 3051D*** *utilisé tout au long de l'étude sur les mélanges avec le PHBV sera dorénavant noté « **PLA** ».*

b) Evolution de différents paramètres lors de la réalisation des mélanges en mélangeur interne

Les mélanges de PLA et de PHBV, de compositions 0/100 à 100/0, par incrément de 10 % en masse, ont été réalisés en mélangeur interne dans les conditions optimales déterminées précédemment (165°C – 60 tr/min – 6 min). La Figure III.18 montre l'évolution du couple et de la température de la matière au cours du temps pour une partie des mélanges réalisés. L'allure des courbes est similaire ; on constate que le pic de couple observé après l'incorporation des granulés de polymères est plus important pour les mélanges majoritaires en PLA.

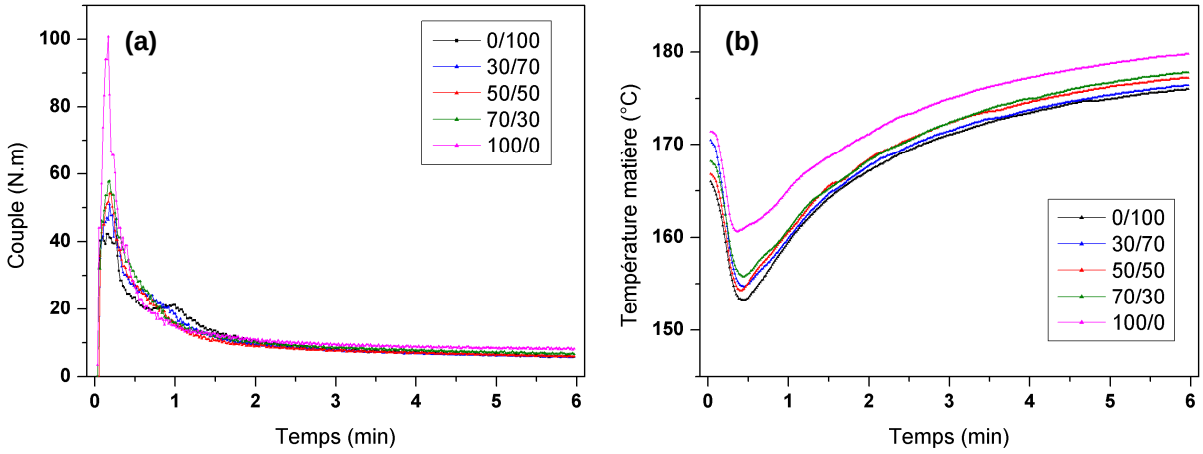


Figure III.18 : *Evolution du couple (a) et de la température matière (b) en fonction du temps pour différents mélanges PLA/PHBV réalisés à une température de 165°C et avec une vitesse des rotors de 60 tr/min*

Les valeurs du couple et de la température de la matière des différents mélanges après 6 minutes de malaxage sont représentées en fonction de la fraction massique en PLA sur la Figure III.19.

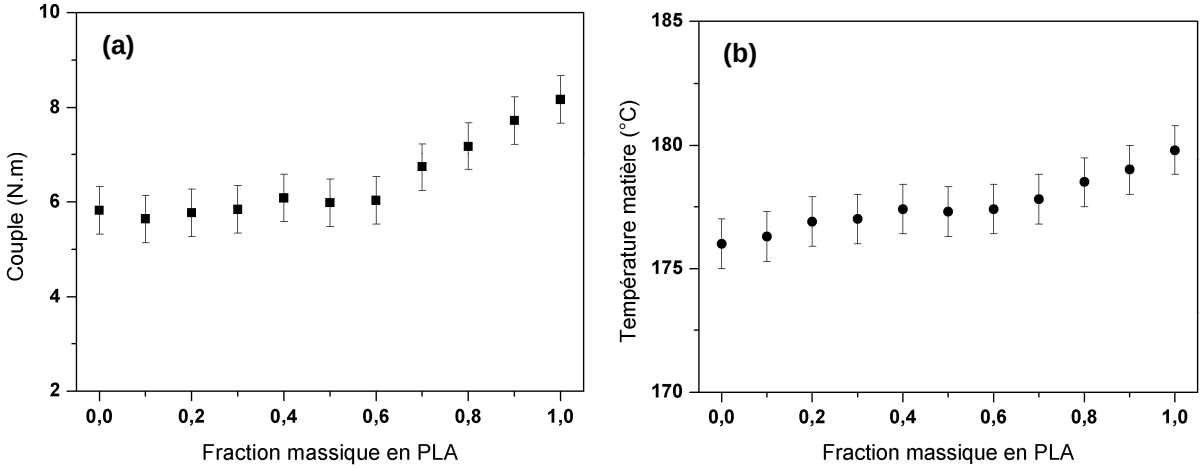


Figure III.19 : *Evolution du couple (a) et de la température matière (b) en fonction de la fraction massique en PLA dans les mélanges PLA/PHBV réalisés avec une température de consigne de 165°C, une vitesse des rotors de 60 tr/min pendant 6 minutes. Toutes les valeurs sont relevées au bout de 6 minutes de mélange.*

Les valeurs de couples sont plus élevées pour les mélanges riches en PLA, ce qui est logique compte tenu du fait que la viscosité du PLA est plus importante que celle du PHBV. La température matière mesurée à la fin de l'opération de mélange est comprise entre 176 et 180°C et suit une loi de mélange.

II.2. Etude rhéologique des mélanges

- ***Balayages en déformation :***

Comme pour les polymères purs, des balayages en déformation de 0,1 à 100 % ont été effectués pour des pulsations de 1 et 100 rad/s à une température de 175°C afin de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire des différents mélanges de PLA et de PHBV. La Figure III.20 montre l'évolution du module élastique G' de trois compositions de mélanges PLA/PHBV en fonction de la déformation.

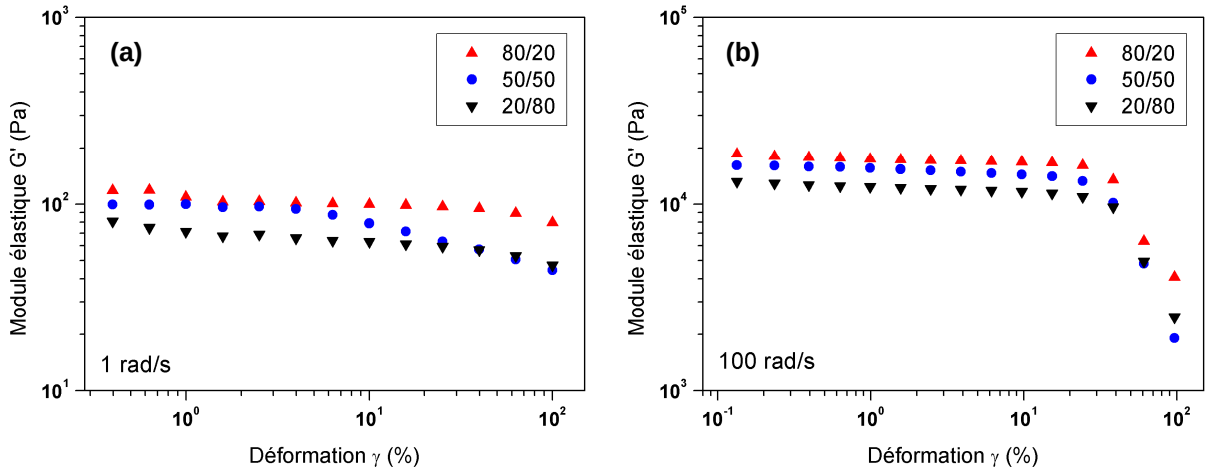


Figure III.20 : *Evolution du module élastique G' de différents mélanges PLA/PHBV en fonction de la déformation à T = 175°C pour deux fréquences angulaires : (a) ω = 1 rad/s ; (b) ω = 100 rad/s*

Pour les essais réalisés à la fréquence angulaire de 100 rad/s, le module élastique des mélanges chute brutalement à partir d'une déformation critique γ_c de l'ordre de 25 % (comme pour les polymères purs), et ce quelle que soit la proportion de PLA et de PHBV (Figure III.20b).

Pour une pulsation de 1 rad/s, on observe une tendance générale pour le module élastique, qui diminue lentement et de manière progressive sur une grande partie de la gamme de déformation testée, en particulier pour les mélanges majoritaires en PHBV. Ceci s'explique par la dégradation du PHBV au cours du temps et a déjà été observé sur la Figure III.1. En outre, il existe une légère différence de comportement selon la composition de mélange PLA/PHBV. Ainsi, pour les mélanges 50/50, 60/40 et 70/30, on observe une diminution du module élastique plus marquée que pour les autres compositions à partir d'une déformation d'environ 5 % (voir exemple du mélange 50/50 sur la Figure III.20a).

Le domaine de linéarité est donc réduit aux basses fréquences pour les mélanges contenant de 30 à 50 % en masse de PHBV. L'amplitude de la déformation imposée pour tous les essais rhéologiques ultérieurs est fixée à 5 %, comme pour les polymères purs ; elle permet de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire tout en gardant un couple suffisant pour des mesures fiables.

- ***Stabilité thermique :***

La stabilité thermique des mélanges en différentes proportions a également été contrôlée (balayage dans le temps pendant deux heures, avec une déformation de 5 %, une fréquence angulaire de 1 rad/s et à une température de 175°C). La Figure III.21 présente les résultats obtenus pour trois compositions de mélanges.

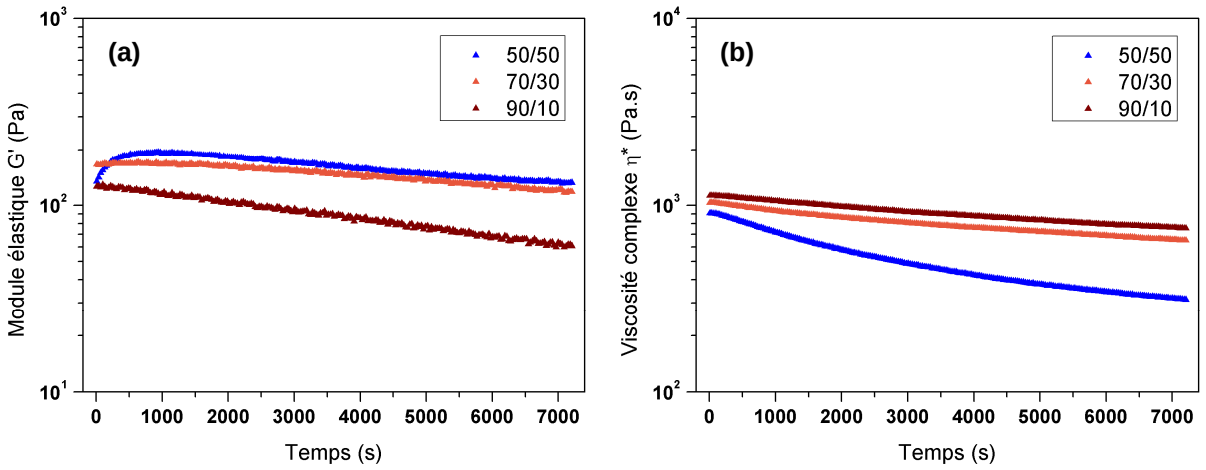


Figure III.21 : *Evolution du module élastique G' (a) et de la viscosité complexe (b) de différents mélanges PLA/PHBV en fonction du temps à T = 175°C avec ω = 1 rad/s*

On constate que plus la quantité de PHBV est importante dans le mélange, plus la viscosité complexe η* diminue rapidement au cours du temps (Figure III.21b). Ceci s'explique ici encore par le phénomène de dégradation thermique rapide du PHBV.

Nous avons également pu mettre en évidence une évolution particulière du module élastique au cours du temps pour les mélanges de compositions 50/50 et 60/40 : G' augmente légèrement pendant les dix premières minutes de l'essai rhéologique, se stabilise, puis diminue (comme dans le cas des autres mélanges PLA/PHBV) (Figure III.21a).

- ***Balayages en fréquence :***

Le comportement rhéologique en fonction de la fréquence angulaire a été étudié pour toutes les compositions de mélanges PLA/PHBV réalisées. Les évolutions des différents paramètres mesurés sont montrées sur les Figures III.22 à 24. Les graphes correspondant aux composants initiaux (« polymères seuls ») ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne (afin d'avoir la même histoire thermomécanique que pour les mélanges PLA/PHBV) se trouvent sur le côté gauche ; les graphes correspondant à une sélection de compositions de mélanges PLA/PHBV se trouvent sur le côté droit.

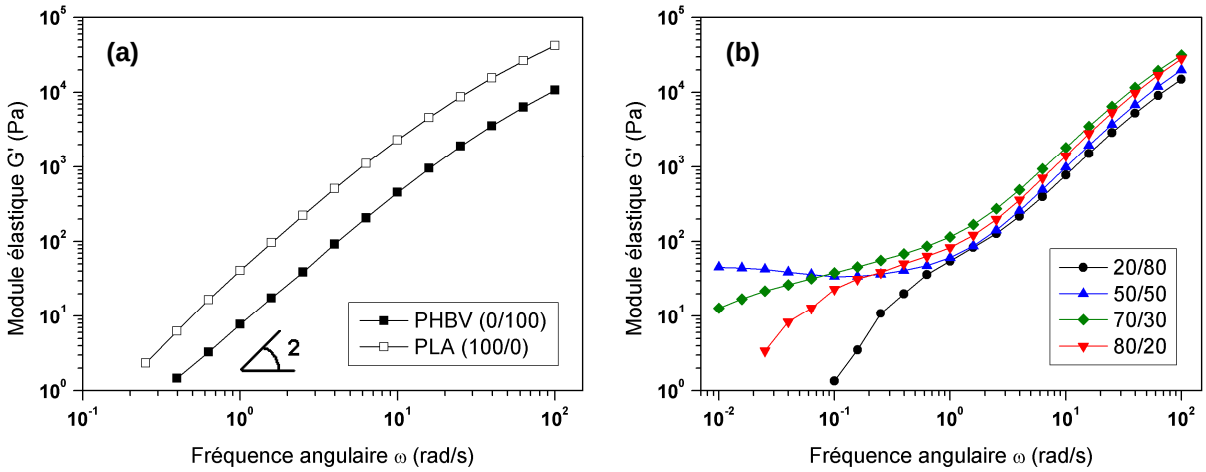


Figure III.22 : *Evolution du module élastique G' en fonction de la fréquence angulaire à T = 175°C : (a) PLA et PHBV seuls après mélangeur ; (b) mélanges PLA/PHBV*

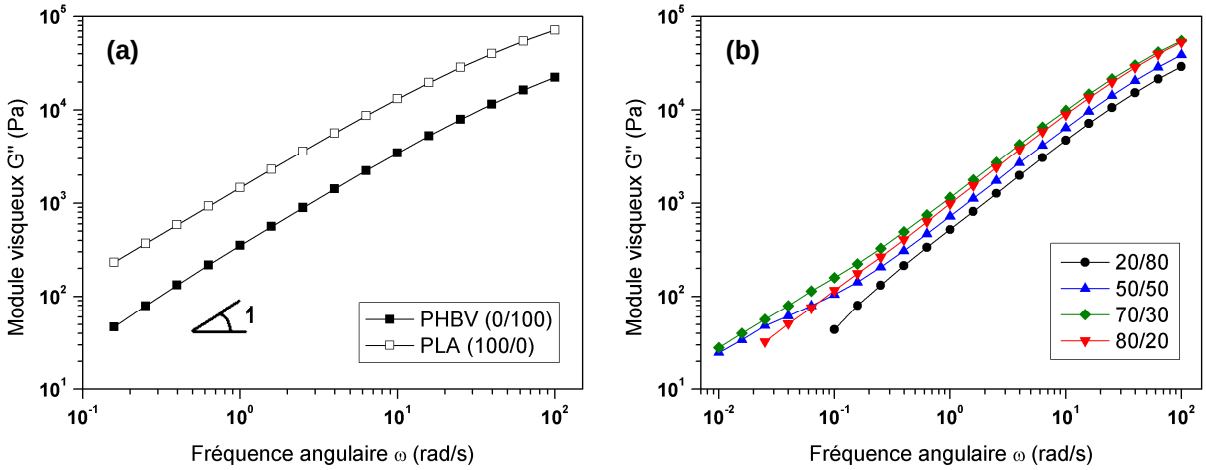


Figure III.23 : *Evolution du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire à T = 175°C : (a) PLA et PHBV seuls après mélangeur ; (b) mélanges PLA/PHBV*

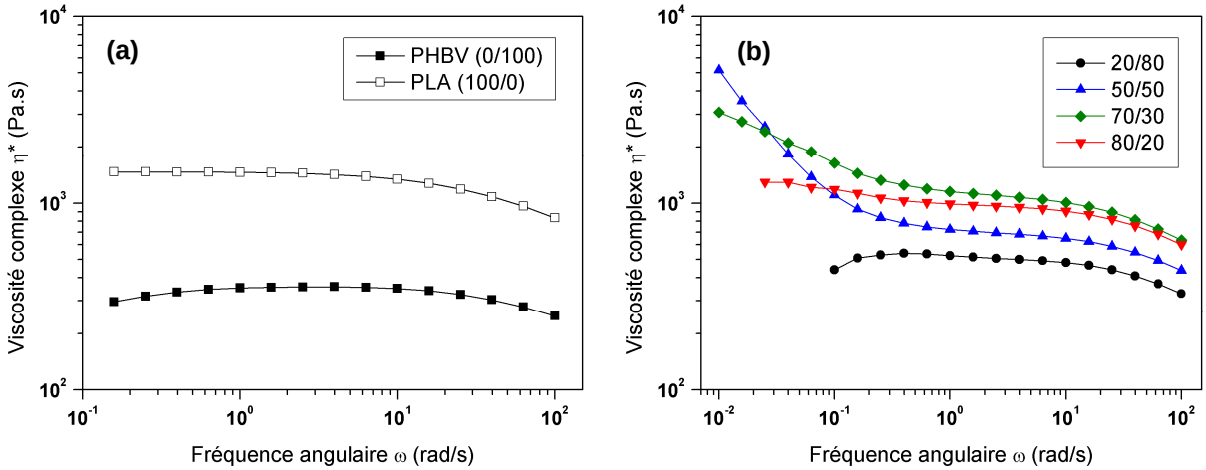


Figure III.24 : *Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire à T = 175°C : (a) PLA et PHBV seuls après mélangeur ; (b) mélanges PLA/PHBV*

Les modules élastique et visqueux du PLA pur (100/0) et du PHBV pur (0/100) montrent un comportement similaire. Conformément au modèle de Maxwell, G' présente une pente proche de 2 et G'' une pente de 1 dans la zone terminale en échelle logarithmique (Figures III.22a et 23a).

Nous avons utilisé la **loi de Carreau-Yasuda** (3.5) afin de décrire le comportement rhéologique du PLA et du PHBV ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne.

$$\eta^*(\omega) = \eta_0^*\left[1+(\lambda\omega)^a\right]^{m-1/a} \qquad (3.5)$$

avec η_0^* la viscosité complexe au plateau newtonien, λ le temps de relaxation, m l'indice de pseudo-plasticité et a le paramètre d'ajustement de Carreau-Yasuda.

Les différents paramètres du modèle ont été déterminés à l'aide du solveur de Microsoft Excel en utilisant la méthode des moindres carrés pour minimiser l'erreur entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. La Figure III.25 montre les résultats obtenus pour le PLA et le PHBV et les valeurs des paramètres d'ajustement sont données dans le Tableau III.4. Pour le PHBV, on observe une déviation entre les valeurs expérimentales et le modèle de Carreau-Yasuda aux basses fréquences à cause de la dégradation thermique du polymère.

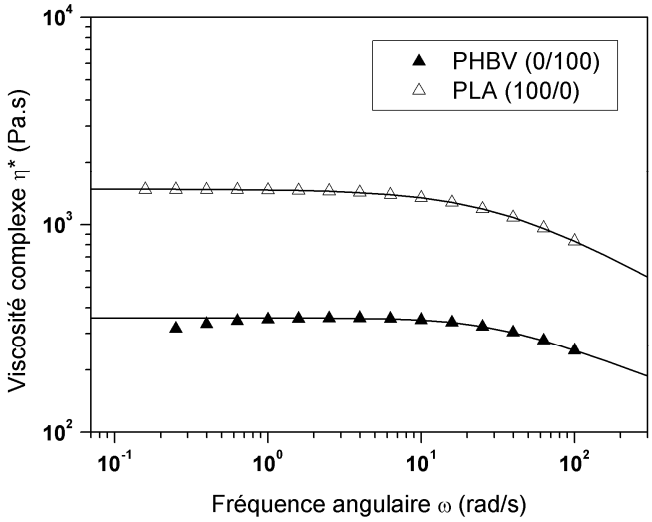


Figure III.25 : *Viscosité complexe du PLA et du PHBV en fonction de la fréquence angulaire. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les traits pleins correspondent au lissage effectué en utilisant la loi de Carreau-Yasuda.*

Polymère	η^*_0 (Pa.s)	λ (s)	m	a
PLA 100/0	1470	0,03	0,58	1,09
PHBV 0/100	360	0,04	0,73	1,74

Tableau III.4 : *Valeurs des paramètres d'ajustement de la loi de Carreau-Yasuda pour le PLA et le PHBV obtenues à 175°C*

Pour les mélanges comportant une faible quantité de PLA ou de PHBV (mélanges 90/10, 80/20, 20/80 et 10/90), on peut observer un épaulement sur la courbe de G' (Figure III.22b), qui correspond vraisemblablement à l'excès d'élasticité caractéristique de relaxations des phénomènes interfaciaux dans le cas de morphologies nodulaires. Ce type de comportement a été observé pour de nombreux mélanges immiscibles [Graebling et al., 1993 ; Lacroix et al., 1997]. Le temps de relaxation de forme des nodules augmente avec la quantité de phase dispersée et le pseudo-plateau observé est ainsi plus ou moins important. L'interface entre le PLA et le PHBV joue donc un rôle important sur la réponse viscoélastique des mélanges.

Pour les mélanges contenant quasiment autant de PLA que de PHBV, on observe un plateau en G' pour les pulsations faibles, reflétant un comportement pseudo-solide (Figure III.22b). Parallèlement, on constate dans le cas des mélanges 50/50, 60/40 et 70/30, une augmentation importante de la viscosité aux basses fréquences (Figure III.24b), à l'instar des fluides à seuil ; ces compositions de mélanges ne présentent pas de plateau newtonien.

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce phénomène. Il est possible qu'à cause de la dégradation du PHBV et donc de la diminution importante de sa viscosité, la phase PHBV se casse en gouttelettes plus petites pendant l'essai rhéologique, entraînant l'augmentation de la surface totale de l'interface PHBV/PLA et donc de l'élasticité du mélange. Une autre explication peut être proposée en prenant en compte la présence de stabilisants minéraux dans le PHBV utilisé, qui peuvent agir comme des nanocharges. En effet, ce comportement pseudo-solide est caractéristique des nanocomposites chargés d'argiles lamellaires [Ray et Okamoto, 2003 ; Zhao et al., 2005]. Par exemple, Singh et al. (2012) ont observé une augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences pour des nanocomposites à base de PLA et d'argile lamellaire ; ils ont constaté que le comportement pseudo-solide était plus prononcé pour les taux de charge les plus importants (5 % en masse). Cependant, dans notre étude, la quantité de charges minérales présentes dans le PHBV, dont la nature précise n'a pas pu être identifiée, est très faible (environ 1 % en masse pour le PHBV seul) (voir Chapitre 2, Partie I.2.2). De plus, si ces charges sont vraiment responsables de l'augmentation de la viscosité aux basses fréquences pour les mélanges 50/50, 60/40 et 70/30, on peut se demander pourquoi aucun n'effet n'est visible pour les mélanges à forte teneur en PHBV (qui contiennent donc une quantité de charges minérales plus élevée).

D'autre part, la dégradation thermique du PHBV est responsable d'une diminution importante de la viscosité complexe η^* pour les pulsations inférieures à 1 rad/s pour les mélanges contenant de grandes proportions de PHBV. Il est important de noter que ce phénomène de dégradation s'oppose à l'augmentation de la viscosité visible aux basses fréquences pour certains mélanges PLA/PHBV : ainsi, η^* pourrait être encore plus élevée si le PHBV n'était pas si sensible à la dégradation thermique.

Nous avons tenté d'appliquer une **loi de Carreau-Yasuda à seuil** (3.6) dans le cas des mélanges PLA/PHBV pour lesquels une remontée importante de la viscosité est observable à basse fréquence. Cette loi décrit bien le comportement des nanocomposites, à base de polypropylène et d'argile par exemple [Lertwimolnun et Vergnes, 2005].

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0^*\left[1 + (\lambda\omega)^a\right]^{m-1/a} \qquad (3.6)$$

Le lissage par le modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil a pu être réalisé correctement pour les mélanges PLA/PHBV de compositions 50/50 et 60/40 (Figure III.26). Les différents paramètres du modèle sont reportés dans le Tableau III.5.

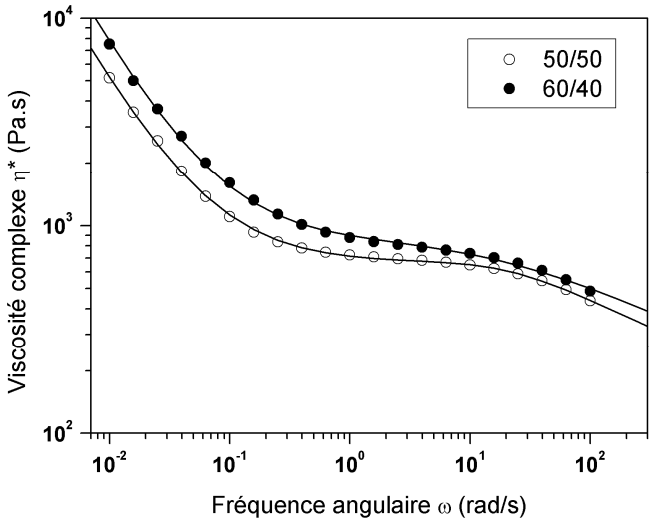


Figure III.26 : *Viscosité complexe des mélanges PLA/PHBV de compositions 50/50 et 60/40 en fonction de la fréquence angulaire. Les traits pleins correspondent au lissage effectué en utilisant la loi de Carreau-Yasuda à seuil.*

Mélange PLA/PHBV	σ_0 (Pa)	η^*_0 (Pa.s)	λ (s)	*m*	*a*
50/50	45	670	0,05	0,73	1,72
60/40	69	860	0,06	0,73	0,76

Tableau III.5 : *Valeurs des paramètres d'ajustement de la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les mélanges PLA/PHBV de compositions 50/50 et 60/40 obtenues à 175°C*

Les viscosités complexes mesurées aux fréquences angulaires de 1 et 10 rad/s sont représentées sur la Figure III.27 en fonction de la fraction massique de PLA. La droite correspond à la viscosité théorique η_{th} du mélange, calculée selon la loi de mélange suivante (3.7) :

$$\log\eta_{th} = w_{PHBV}\log\eta_{PHBV} + w_{PLA}\log\eta_{PLA} \qquad (3.7)$$

avec η_{PHBV} et η_{PLA} les viscosités au plateau newtonien des polymères purs (obtenues auparavant en utilisant la loi de Carreau-Yasuda) et w_{PHBV} et w_{PLA} les fractions massiques du PHBV et du PLA dans le mélange.

Remarque : Dans le cas particulier des mélanges PLA/PHBV, les fractions massiques sont identiques aux fractions volumiques, car le PLA et le PHBV ont la même densité.

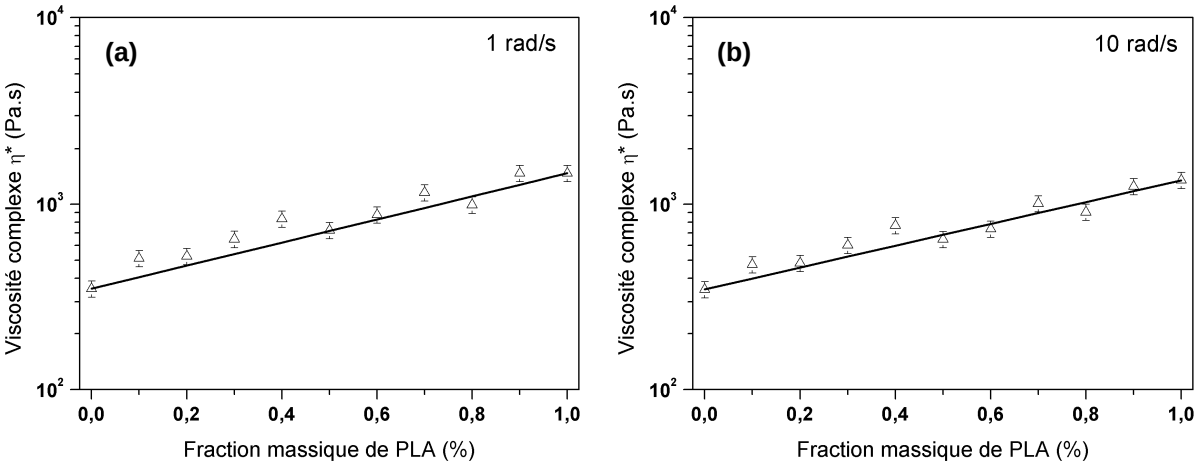


Figure III.27 : *Viscosité complexe en fonction de la composition des mélanges PLA/PHBV pour deux fréquences angulaires : (a) 1 rad/s ; (b) 10 rad/s. Les traits pleins correspondent aux valeurs calculées à partir de la loi de mélange (3.7).*

On constate que les valeurs expérimentales sont en bonne adéquation avec les valeurs théoriques calculées à partir de l'équation (3.7). Ainsi, la viscosité des mélanges de PLA et de PHBV suit la loi de mélange pour les fréquences angulaires de 1 et 10 rad/s.

Pour les fréquences angulaires inférieures à 1 rad/s, la loi de mélange n'est plus respectée en raison du comportement spécifique de certains mélanges PLA/PHBV (compositions 50/50 à 70/30) décrit précédemment ainsi que de la dégradation importante des mélanges contenant une grande quantité de PHBV.

II.3. Estimation de la tension interfaciale

La tension interfaciale joue un rôle important dans les systèmes multiphasiques tels que les mélanges de polymères. Il s'agit d'un paramètre essentiel permettant de caractériser et de quantifier les interactions aux interfaces. De nombreuses méthodes ont été développées afin de déterminer la tension interfaciale. Le principe général de ces techniques est fondé sur un équilibre entre les forces motrices (forces d'inertie, visqueuses, gravitationnelles ou browniennes) et la résistance due aux forces interfaciales qui tendent à minimiser la surface de contact entre les phases [Xing et al., 2000].

On peut diviser les méthodes de détermination de la tension interfaciale en trois catégories : les méthodes à l'équilibre (goutte pendante et goutte tournante), les méthodes dynamiques transitoires (rétraction de goutte déformée ou de fil enrobé, rupture de filament) et les méthodes indirectes (méthode rhéologique basée sur des mesures oscillatoires) [Okamoto et al., 1999 ; Xing et al., 2000].

Dans cette partie, nous nous proposons d'utiliser le **modèle de Palierne** pour estimer la tension interfaciale entre le PLA et le PHBV. Le modèle de Palierne a été développé au début des années 1990 [Palierne, 1990 ; Graebling et al., 1993], en étendant le modèle d'émulsion d'Oldroyd aux mélanges de polymères concentrés viscoélastiques. Il décrit le comportement viscoélastique des

mélanges binaires de polymères et permet d'estimer la tension interfaciale à partir des données rhéologiques mesurées (modules dynamiques G' et G'') et de la morphologie observée (taille des inclusions de phase dispersée). Le modèle de Palierne est valable seulement en viscoélasticité linéaire ; il s'applique pour des mélanges de polymères immiscibles possédant une morphologie nodulaire à l'équilibre et dans le cas de déformations faibles [Muller, 2007].

Graebling et al. (1993) ont donné une formulation simplifiée du modèle, en faisant l'hypothèse que la tension interfaciale est indépendante du cisaillement et de la variation de l'aire interfaciale et que la distribution de particules est étroite (R_v / $R_n \leq 2$: polydispersité de la taille des inclusions inférieure à 2) :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega)\frac{1+3\sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1-2\sum_i \phi_i H_i(\omega)} \qquad (3.8)$$

$$\text{avec } H_i(\omega) = \frac{(4\alpha/R_i)\left[2G_m^*(\omega)+5G_i^*(\omega)\right]+\left[G_i^*(\omega)-G_m^*(\omega)\right]\left[16G_m^*(\omega)+19G_i^*(\omega)\right]}{(40\alpha/R_i)\left[G_m^*(\omega)+G_i^*(\omega)\right]+\left[2G_i^*(\omega)+3G_m^*(\omega)\right]\left[16G_m^*(\omega)+19G_i^*(\omega)\right]} \qquad (3.9)$$

$G^*(\omega)$, $G_m^*(\omega)$ et $G_i^*(\omega)$ sont respectivement les modules complexes du mélange, de la matrice et de la phase dispersée à la fréquence ω, α est la tension interfaciale et ϕ_i la fraction volumique des inclusions de rayon R_i.

La tension interfaciale peut donc être déterminée en utilisant les équations ci-dessus, les résultats des mesures de rhéologie dynamique sur les polymères purs et sur les mélanges ainsi que la taille des nodules de phase dispersée (estimée par analyse de la morphologie par microscopie électronique à balayage). On utilise alors le solveur Excel pour faire correspondre au mieux les courbes expérimentales et théoriques ; la valeur α pour laquelle la correspondance est la meilleure donne une estimation de la tension interfaciale entre les deux polymères.

La taille moyenne des inclusions de PHBV dans la matrice de PLA a été évaluée à partir de clichés de microscopie électronique à balayage provenant de l'observation d'échantillons cryofracturés après une étape de malaxage en mélangeur interne (voir Chapitre 4, Partie III.1.1). D'après l'analyse de taille réalisée dans le Chapitre 4, le rayon moyen en nombre des nodules de PHBV est de 200 nm pour le mélange PLA/PHBV de composition 90/10. La distribution de taille est étroite (indice de polydispersité de 1,05), ce qui nous permet d'utiliser les relations (3.8) et (3.9).

<u>Remarque</u> : Le modèle de Palierne a pu être utilisé uniquement sur la plage de fréquences angulaires s'étendant de 100 à 0,1 rad/s, car les valeurs obtenues pour des pulsations plus faibles ne peuvent pas être prises en compte à cause de la dégradation du PHBV.

La Figure III.28 compare les modules dynamiques mesurés et les modules calculés en utilisant le modèle de Palierne pour un mélange PLA/PHBV de composition 90/10.

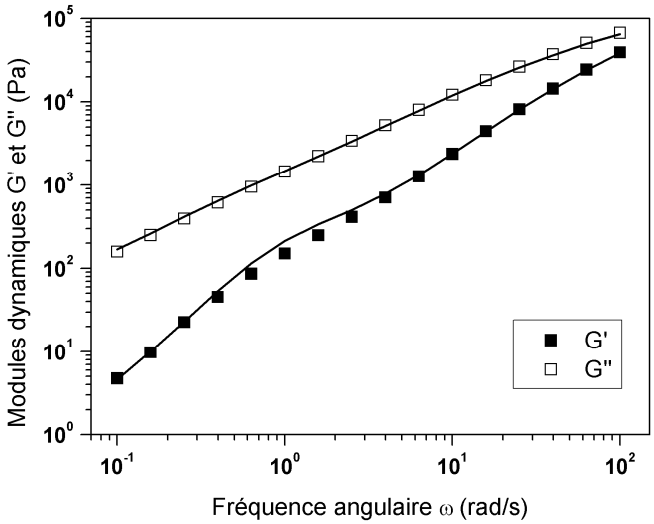


Figure III.28 : *Evolution des modules élastiques et visqueux pour un mélange PLA/PHBV de composition 90/10 en fonction de la fréquence angulaire à T = 175°C. Les traits pleins correspondent aux valeurs obtenues avec le modèle de Palierne.*

Le modèle de Palierne permet de décrire relativement correctement le comportement rhéologique du mélange PLA/PHBV de composition 90/10. La valeur de la tension interfaciale permettant d'ajuster au mieux les courbes des modules dynamiques est de **0,8 ± 0,2 mN/m**.

Remarque : Il n'a pas été possible d'utiliser le modèle de Palierne pour les mélanges PLA/PHBV avec le PLA comme phase dispersée en raison de la dégradation rapide du PHBV. En effet, les valeurs obtenues à basse fréquence ne sont pas correctes et l'excès d'élasticité observé est « masqué ».

La **méthode de rétraction de goutte** permet également de déterminer la tension interfaciale dans les mélanges de polymères [Luciani et al., 1997]. Il s'agit de déformer une goutte dans un champ de cisaillement, puis d'observer le retour à l'équilibre de la goutte déformée (de forme ellipsoïdale) jusqu'à ce qu'elle reprenne sa forme sphérique (Figure III.29). Ensuite, connaissant la viscosité des deux composants du mélange, on peut déterminer la tension interfaciale à partir des variations dimensionnelles de la goutte déformée en fonction du temps de relaxation [Deyrail et al., 2002].

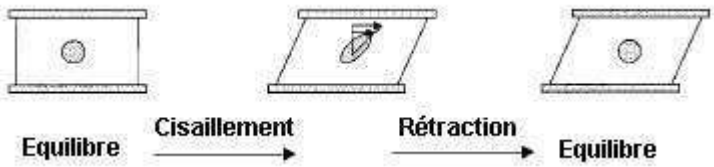


Figure III.29 : *Représentation schématique de la rétraction d'une goutte ellipsoïdale (d'après Xing et al., 2000)*

Des essais de rétraction de goutte déformée ont été réalisés en utilisant un dispositif de rhéo-optique disponible au laboratoire ; l'appareil est constitué d'une cellule de cisaillement contrarotative couplée à un microscope optique équipé d'une caméra numérique. Des morceaux de PHBV très fins ont été incorporés dans un « sandwich » constitué de deux disques fins de PLA pur, puis l'ensemble a été fondu et un cisaillement a été appliqué. En particulier, nous avons pu mettre en évidence lors d'un essai la rétraction de gouttes de PHBV et pu observer leur retour à l'équilibre. Cependant, aucune mesure quantitative de tension interfaciale n'a pu être réalisée en raison de la dégradation trop rapide du PHBV à l'état fondu. En effet, le mode opératoire suivi avant de pouvoir observer une rétraction de goutte est très long (de l'ordre de 20 à 30 minutes au total). Le dispositif de rhéo-optique n'est donc pas adapté à notre étude, car le PHBV n'est pas assez stable thermiquement.

II.4. Système ternaire PLA/PHBV/Lotader GMA

Comme nous le mettrons en évidence dans le Chapitre 4, les mélanges de PLA et de PHBV sont immiscibles. Afin d'améliorer l'adhésion interfaciale et les propriétés mécaniques de ces mélanges, une approche de compatibilisation a été testée. Pour ce faire, nous avons utilisé un terpolymère statistique d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle, le Lotader® AX 8900 (noté Lotader GMA ou Lotader par la suite), dont les propriétés sont décrites dans le Chapitre 2, Partie I.3.1.

Les polymères contenant des groupes méthacrylate de glycidyle sont souvent utilisés comme compatibilisants dans les mélanges de polyesters. Les fonctions époxydes présentes sur les groupes méthacrylate de glycidyle sont susceptibles de réagir avec les fonctions carboxyl ou hydroxyl des polyesters tels que le PLA et le PHBV. Les groupes hydroxyl et/ou carboxyl en bout de chaîne du PLA peuvent réagir avec les groupes époxydes par substitution nucléophile dans des conditions appropriées (Figure III.30) [Su et al., 2009 ; Lee et Kim, 2012].

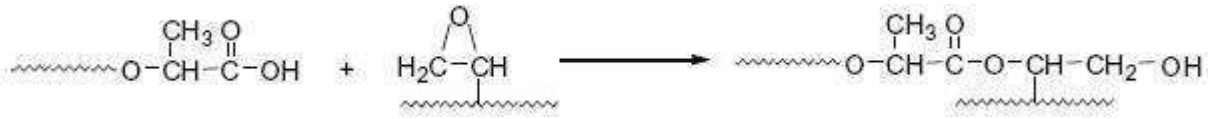


Figure III.30 : *Réaction possible entre les groupes époxydes et les groupes carboxyl en bout de chaîne du PLA (Su et al., 2009)*

Le phénomène de compatibilisation a été présenté dans le Chapitre 1, Partie II.3. En résumé, le compatibilisant doit venir se placer à l'interface entre la matrice et la phase dispersée afin d'améliorer l'adhésion interfaciale. Il doit permettre de diminuer la tension interfaciale entre les deux polymères et de réduire la taille des nodules de phase dispersée en limitant le phénomène de coalescence.

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude rhéologique réalisée sur les mélanges PLA/PHBV/Lotader.

Une première série de mélanges de PLA et de PHBV de composition 50/50 avec différents taux de Lotader (de 5 à 20 % en masse) a été réalisée en mélangeur interne (à 165°C, 60 tr/min et pendant 6 min). Les compositions étudiées sont rassemblées dans le Tableau III.6.

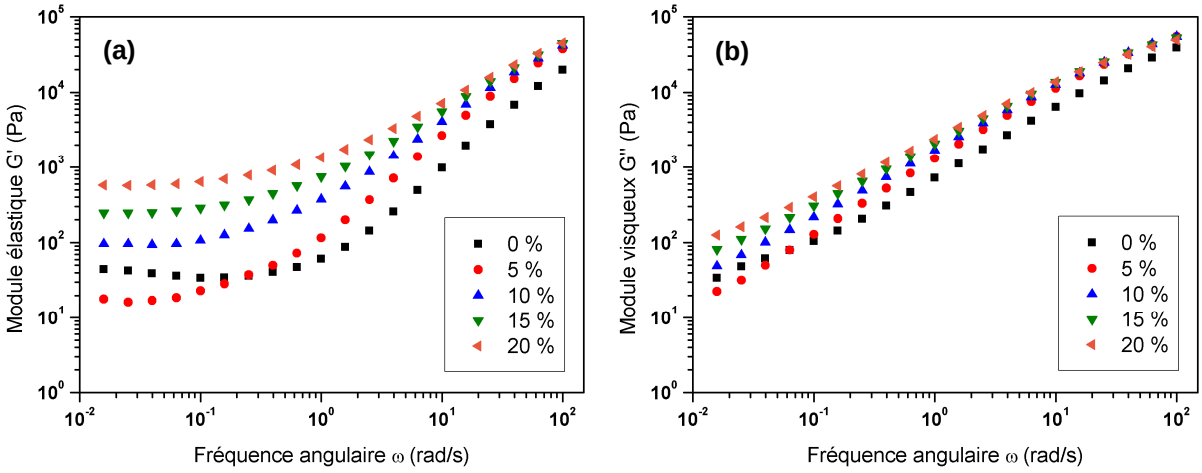
Composition PLA/PHBV/Lotader	Pourcentage massique			Pourcentage volumique		
	PLA	PHBV	Lotader	PLA	PHBV	Lotader
47,5/47,5/5	47,5	47,5	5	46,7	46,7	6,5
45/45/10	45	45	10	43,6	43,6	12,9
42,5/42,5/15	42,5	42,5	15	40,5	40,5	19
40/40/20	40	40	20	37,5	37,5	25

Tableau III.6 : *Compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader, contenant différents taux de Lotader, réalisés en mélangeur interne*

L'étendue du domaine de viscoélasticité linéaire a d'abord été vérifiée en effectuant des balayages en déformation pour des fréquences angulaires de 1 et 100 rad/s à la température de 175°C sur les différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader. Ces essais ont permis de confirmer les résultats déjà obtenus auparavant sur les mélanges PLA/PHBV. En particulier, on trouve que les modules dynamiques ne varient pas pour ω = 1 rad/s pour des déformations allant de 0,1 à 100 % et que la déformation critique γ_c est d'environ 25 % pour ω = 100 rad/s.

Le comportement rhéologique en fonction de la fréquence angulaire des différents mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader à la température de 175°C est présenté sur la Figure III.31.

Pour les hautes fréquences, les modules dynamiques et la viscosité complexe des mélanges contenant du Lotader sont légèrement plus élevés que dans le cas du mélange PLA/PHBV 50/50 de référence (sans Lotader), et ce quel que soit le taux de Lotader. A basse fréquence, la valeur du plateau atteint pour G' et la viscosité complexe augmentent de manière importante avec la quantité de Lotader incorporée dans le mélange.



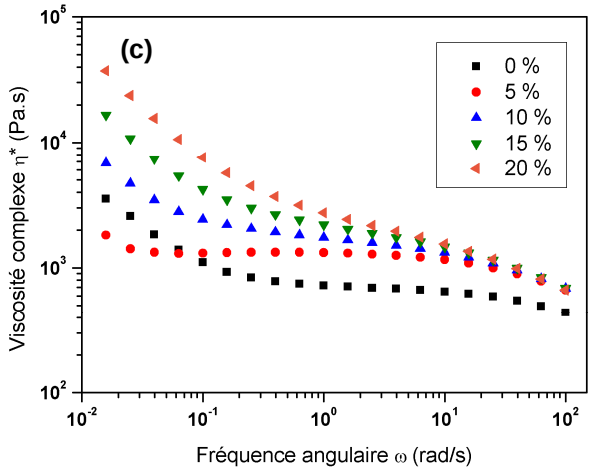


Figure III.31 : *Evolution des différents paramètres rhéologiques des mélanges PLA/PHBV/Lotader en fonction de la fréquence angulaire avec T = 175°C et γ = 5 % pour différentes fractions massiques de Lotader : (a) module élastique G' ; (b) module visqueux G'' ; (c) viscosité complexe. La description des mélanges est donnée dans le Tableau III.6.*

Remarque : La viscosité du Lotader seul à 175°C n'a pas pu être mesurée pour des raisons techniques (en particulier en raison des réactions de réticulation pouvant avoir lieu rapidement à la température de mesure dans le rhéomètre). D'après des données de rhéologie fournies par Arkema, la viscosité complexe à 230°C du Lotader GMA utilisé dans cette étude est d'environ 1000 Pa.s pour une fréquence angulaire de 1 rad/s et elle augmente pour les pulsations faibles.

D'autres compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader ont été réalisés afin de procéder à des comparaisons avec les mélanges PLA/PHBV (Tableau III.7).

Composition PLA/PHBV/Lotader	Pourcentage massique			Pourcentage volumique		
	PLA	PHBV	Lotader	PLA	PHBV	Lotader
70/30/5	66,5	28,5	5	65,4	28,1	6,5
70/30/10	63	27	10	61	26,1	12,9
90/10/5	85,5	9,5	5	84,1	9,4	6,5
90/10/10	81	9	10	78,4	8,7	12,9
100/0/5	95	0	5	93,5	0	6,5
100/0/10	90	0	10	87,1	0	12,9

Tableau III.7 : *Compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés en mélangeur interne*

Remarque : Pour des raisons de simplicité dans les notations des mélanges, seul le taux massique de Lotader est rapporté à la masse totale. Par exemple, le mélange PLA/PHBV/Lotader 90/10/5 est composé de 5 % en masse de Lotader, de 85,5 % en masse de PLA et de 9,5 % en masse de PHBV (soit un total de 95 % en masse de polyesters). De même, les mélanges contenant uniquement du PLA et du Lotader sont notés 100/0/X, avec X le taux massique de Lotader.

Les principaux résultats des essais de balayages en fréquence sont présentés sur les Figures III.32 à 34 pour différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader.

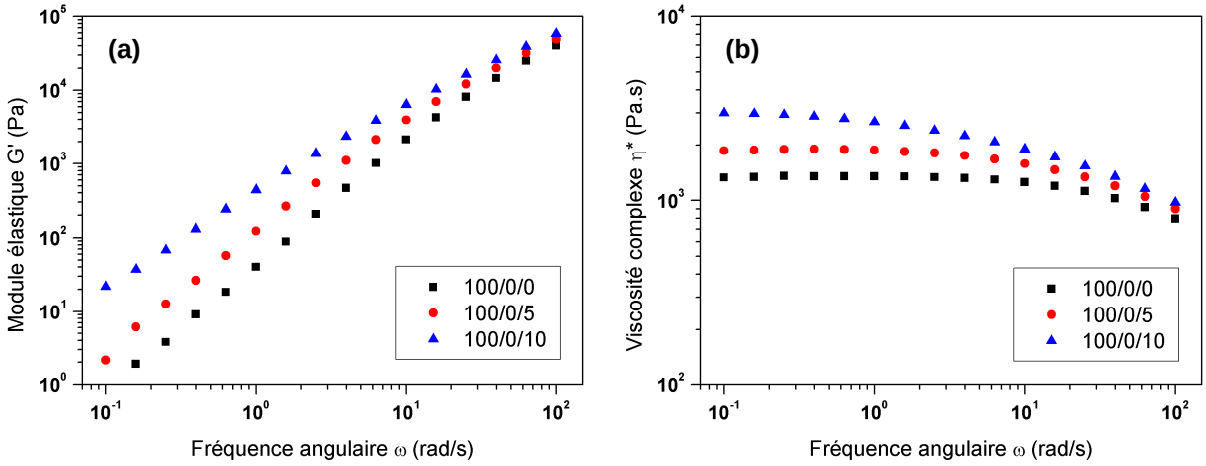


Figure III.32 : *Evolution des paramètres rhéologiques de mélanges PHA/PHBV/Lotader de composition 100/0/X en fonction de ω à T = 175°C : (a) module élastique G' ; (b) viscosité complexe*

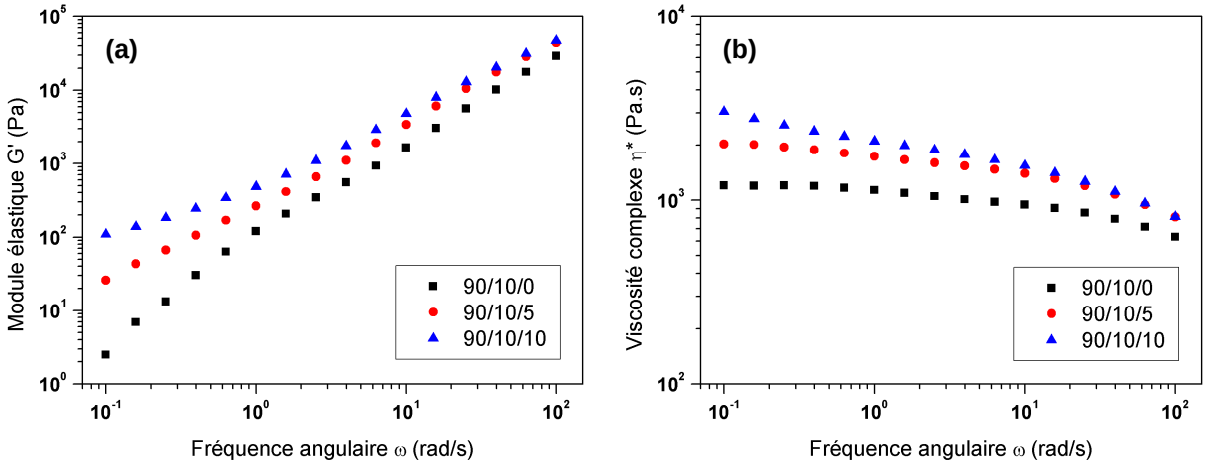


Figure III.33 : *Evolution des paramètres rhéologiques de mélanges PHA/PHBV/Lotader de composition 90/10/X en fonction de ω à T = 175°C : (a) module élastique G' ; (b) viscosité complexe*

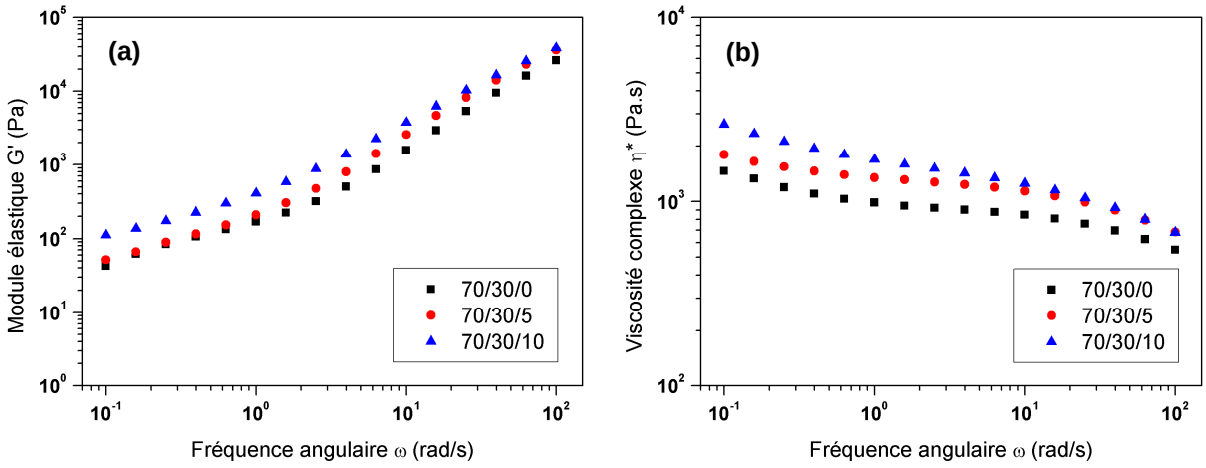


Figure III.34 : *Evolution des paramètres rhéologiques de mélanges PHA/PHBV/Lotader de composition 70/30/X en fonction de ω à T = 175°C : (a) module élastique G' ; (b) viscosité complexe*

Comme précédemment, le comportement rhéologique des mélanges PLA/PHBV/Lotader de différentes compositions est similaire pour les hautes fréquences quel que soit le taux de Lotader incorporé. A basse fréquence, le module élastique et la viscosité complexe des mélanges augmentent avec la quantité de Lotader (Figures III.32 à 34).

Le Lotader devant avoir une viscosité plus importante que le PLA à 175°C (en particulier à basse fréquence), il est normal que les mélanges binaires PLA/Lotader aient une viscosité légèrement supérieure à celle du PLA pur (Figure III.32b). Le comportement rhéologique des mélanges PLA/Lotader est « classique », avec un plateau newtonien aux faibles pulsations.

Dans le cas des mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader contenant une fraction massique de PHBV faible (mélanges 90/10/X et 70/30/X), le comportement comme fluide à seuil est accentué, avec une augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence et le début d'un plateau pour le module élastique G'. Ce comportement peut s'expliquer par deux phénomènes distincts : la formation de gouttes de Lotader (en plus de la présence des gouttes de PHBV) au sein du mélange qui entraîne l'augmentation de l'excès d'élasticité due aux interfaces et/ou la réticulation du Lotader dans le temps (ou sa réaction avec le PLA et/ou le PHBV), qui tend à augmenter la viscosité et l'élasticité du système.

Enfin, des essais de balayage dans le temps ont également montré que les modules dynamiques et la viscosité complexe des mélanges contenant du Lotader diminuaient de manière très lente, indiquant une bonne stabilité thermique.

L'étude de la morphologie, présentée dans le Chapitre 4, montrera que l'on est en présence d'un système ternaire PLA/PHBV/Lotader et que le Lotader ne semble pas se localiser à l'interface entre le PLA et le PHBV comme souhaité, mais qu'il est présent sous la forme de nodules (comme le PHBV). Il ne semble donc pas agir comme compatibilisant au sein des mélanges PLA/PHBV.

III. Réalisation des mélanges par extrusion bi-vis et comparaison avec le mélangeur interne

Dans cette partie, l'influence de différents paramètres expérimentaux lors des essais d'extrusion bi-vis des mélanges PLA/PHBV/Lotader sera abordée. Puis les deux procédés de mélange à l'état fondu utilisés lors de ce travail de thèse seront comparés, en utilisant notamment le critère de l'énergie mécanique spécifique.

III.1. Influence des paramètres d'extrusion

Les caractéristiques de l'extrudeuse bi-vis corotatives utilisée ainsi que le mode opératoire suivi sont présentés dans le Chapitre 2, Partie II.2. Deux campagnes d'extrusion ont été réalisées au cours de cette étude. La Tableau III.8 rassemble les différents paramètres expérimentaux choisis pour ces essais. Dans les deux cas, les températures de consigne sont comprises entre 80 et 120°C dans les trois premières zones de chauffe ; à partir du quatrième collier chauffant, la température est régulée à 170°C. L'utilisation de cette technique de mise en oeuvre a permis d'obtenir une grande quantité de mélanges de compositions variées utilisables ultérieurement pour l'injection d'éprouvettes de traction ou de barreaux de choc.

Campagne d'essais	Objectif	Compositions PLA/PHBV/Lotader	Débit massique (kg/h)	Vitesse de rotation des vis (tr/min)
n°1	réalisation d'éprouvettes de traction pour vieillissement	100/0/0 , 90/10/0 et 90/10/5	2	50, 100 et 200
n°2	réalisation de barreaux de choc de différentes formulations	9 compositions différentes	4	175 et 400

Tableau III.8 : *Description des deux campagnes d'essais réalisées par extrusion bi-vis*

Toutes les compositions de mélanges réalisés par extrusion bi-vis sont constituées majoritairement de PLA (le taux massique maximal de PHBV incorporé est de 10 %). Ceci permet de limiter l'effet de la dégradation du PHBV à l'état fondu sur les propriétés finales des mélanges PLA/PHBV/Lotader. En outre, comme il le sera montré dans le Chapitre 5, les propriétés mécaniques des mélanges de PLA contenant une faible quantité de PHBV (avec ou sans Lotader) sont intéressantes, d'où le choix des compositions pour les essais d'extrusion.

Les différents paramètres d'extrusion (temps de séjour, température en sortie de filière, couple…) ont été mesurés ou relevés une fois le régime stationnaire établi (au bout d'une dizaine de minutes après le début de chaque essai).

III.1.1. Temps de séjour

Le **temps de séjour** dans l'extrudeuse bi-vis a été estimé visuellement en incorporant un granulé de mélange maître de colorant directement dans la trémie et en mesurant le temps nécessaire à l'apparition d'une coloration du jonc de polymère fondu en sortie de filière, le temps au bout duquel cette coloration est maximale et le temps au bout duquel elle disparaît totalement. Cette mesure a été réalisée uniquement lors de la première campagne d'essais. Le temps de séjour moyen, pour lequel la coloration est maximale, est d'environ 3 minutes pour une vitesse de rotation des vis de 100 tr/min et un débit de 2 kg/h. La coloration apparaît au bout de 2 minutes et 5 secondes et elle disparaît au bout de 4 minutes environ (le temps de disparition de la coloration est donné à titre indicatif, car il est difficile à mesurer précisément). Le temps de séjour moyen à haute température pour les mélanges de PLA/PHBV/Lotader est donc plus court dans l'extrudeuse que dans le mélangeur interne (6 minutes).

III.1.2. Evolution de la température en sortie de filière et du couple

La **température en sortie de filière** a été mesurée en plongeant un thermocouple dans le polymère fondu. La mesure a été répétée plusieurs fois afin d'avoir une bonne estimation de la valeur de la température. L'évolution du **couple** au cours de l'essai a été également enregistrée par la machine. Les valeurs de couple prises en compte ci-dessous correspondent à une moyenne sur une plage de temps relativement longue lorsque le régime stationnaire est établi.

La Figure III.35 montre l'évolution de la température en sortie de filière et du couple en fonction de la vitesse de rotation des vis pour trois compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader différentes (campagne d'essais n°1).

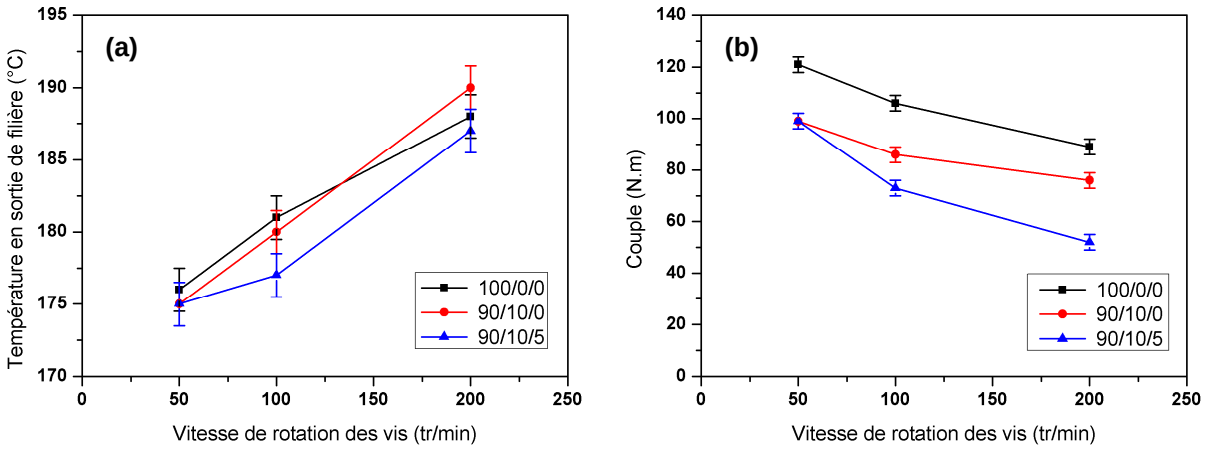


Figure III.35 : *Evolution de la température en sortie de filière (a) et du couple (b) en fonction de la vitesse de rotation des vis pour différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader*

La température en sortie de filière augmente de manière importante avec la vitesse de rotation des vis pour les trois compositions dans des proportions similaires. Ce phénomène, dû à l'auto-échauffement par dissipation visqueuse sous l'effet du cisaillement, a déjà été rencontré lors de la réalisation des mélanges en mélangeur interne (Partie II.1.1).

D'autre part, on observe une diminution du couple exercé par la matière sur les vis lorsque la vitesse de rotation augmente dans les trois cas. Elle s'explique par la diminution de la viscosité des mélanges de polymères due à l'augmentation de la température de la matière fondue. La diminution du couple semble plus marquée pour le mélange ternaire contenant 5 % en masse de Lotader GMA.

III.1.3. Evolution de l'énergie mécanique spécifique

L'**énergie mécanique spécifique** (notée EMS) représente l'énergie mécanique fournie par le moteur par unité de masse de matière et s'exprime en kWh par tonne. Dans le cas de l'extrusion bi-vis, l'EMS est calculée à partir de la valeur du couple Γ exercée sur les vis, de la vitesse de rotation des vis v, du débit massique Q et de constantes liées à la machine, selon la relation (3.10) :

$$EMS = \frac{P}{v_{\max}} \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} \cdot \frac{v}{Q} \qquad (3.10)$$

avec P la puissance du moteur (11 kW), $v_{\max}$ la vitesse maximale des rotors (1000 tr/min) et $\Gamma_{\max}$ la valeur maximale du couple (180 N.m).

a) Campagne d'essais n°1

La Figure III.36 montre l'évolution de l'**énergie mécanique spécifique** (notée EMS) en fonction de la vitesse de rotation des vis pour les différentes compositions de mélanges réalisés lors de la première campagne d'essais. Les courbes obtenues pour le PLA pur et le mélange PLA/PHBV de composition 90/10 ont une allure similaire, avec une augmentation rapide de l'EMS en fonction de la vitesse de rotation des vis. En revanche, pour le mélange ternaire PLA/PHBV/Lotader de composition 90/10/5, l'EMS augmente plus lentement. On note également qu'il semble exister une relation linéaire entre l'EMS et la vitesse de rotation des vis pour les différentes compositions de mélanges.

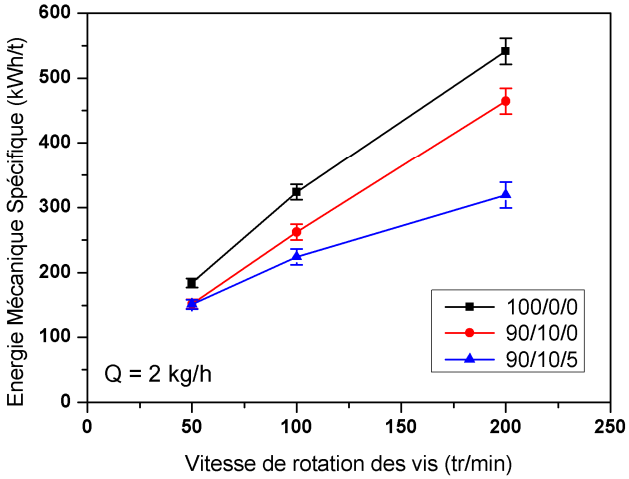


Figure III.36 : *Evolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de rotation des vis pour différents mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés lors de la première campagne d'essais*

b) Campagne d'essais n°2

La deuxième campagne d'essais d'extrusion a été réalisée avec des paramètres expérimentaux légèrement différents par rapport à ceux utilisés lors de la première campagne (voir Tableau III.8). La liste complète des compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés par extrusion bi-vis lors de cette deuxième campagne d'essais est donnée dans le Chapitre 5, Partie I.2 (Tableau V.6).

Pour toutes les compositions, l'énergie mécanique spécifique calculée pour une vitesse de rotation des vis de 400 tr/min est supérieure à la valeur obtenue à 175 tr/min (Figure III.37).

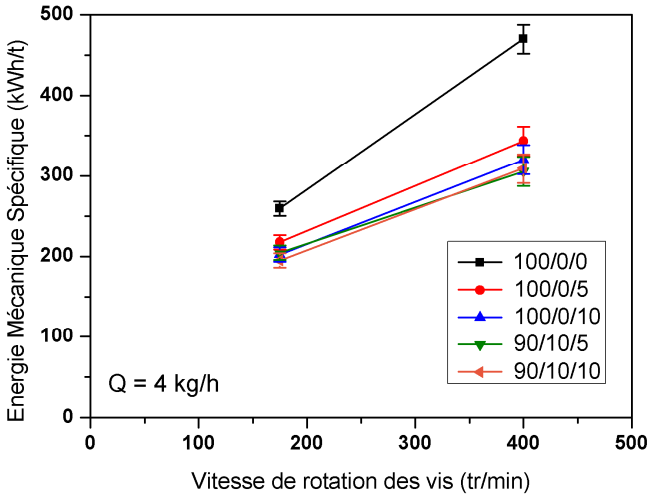


Figure III.37 : *Evolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la vitesse de rotation des vis pour différents mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés lors de la deuxième campagne d'essais*

Remarques : Les essais rhéologiques sur des échantillons de mélanges réalisés à différentes vitesses de rotation n'ont mis en évidence aucune différence de comportement. Dans la gamme de vitesses utilisée, la dégradation thermique qui peut avoir lieu lors de l'extrusion a très peu d'influence sur les propriétés rhéologiques ultérieures. En outre, aucune différence significative de morphologie n'a été observée entre les compositions réalisées dans des conditions d'extrusion différentes. Cependant, il apparaît important de noter que les paramètres expérimentaux (vitesse de rotation des vis) ont été modifiés sur une plage réduite.

III.2. Comparaison des procédés de mise en œuvre des mélanges

Dans cette partie, nous nous proposons de comparer les deux procédés de mise en œuvre utilisés pour préparer les mélanges de PLA et de PHBV (et éventuellement de Lotader) du point de vue de l'énergie mécanique.

L'énergie mécanique spécifique (EMS) constitue un paramètre permettant de comparer l'intensité du traitement thermomécanique appliqué pour les deux procédés utilisés. Dans le cas du mélangeur interne, l'EMS est calculée à partir des valeurs de couples $\Gamma(t)$ mesurées pendant la phase

de mélange, de la vitesse de rotation des rotors v, de la masse de polymère m et du temps de mélange t_m, selon la relation (3.11) :

$$EMS = \frac{v}{m}\int_{t=0}^{t_m}\Gamma(t)dt \qquad (3.11)$$

L'évolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la composition des mélanges PLA/PHBV réalisés en mélangeur interne est représentée sur la Figure III.38. Pour rappel, les mélanges ont été effectués dans les conditions suivantes : température de consigne de 165°C, vitesse de rotation des rotors de 60 tr/min et durée de mélange de 6 minutes.

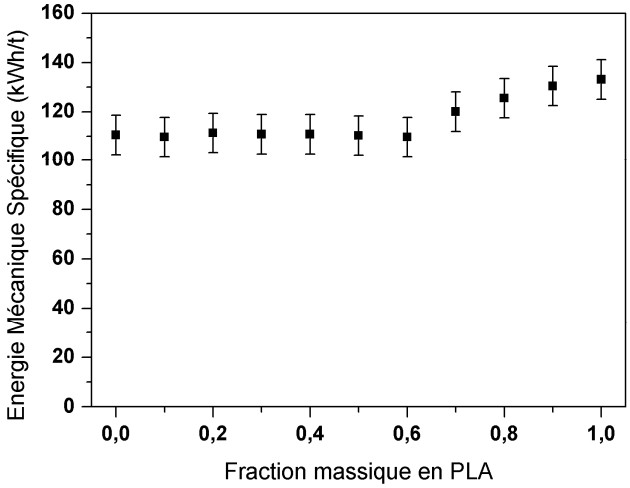


Figure III.38 : *Evolution de l'énergie mécanique spécifique en fonction de la fraction massique en PLA pour les mélanges PLA/PHBV réalisés en mélangeur interne. Toutes les valeurs de couple sont relevées au bout de 6 minutes de mélange.*

Pour tous les mélanges réalisés en mélangeur interne, l'énergie mécanique spécifique calculée est comprise entre 110 et 133 kWh/t. On constate qu'elle est plus élevée pour les mélanges majoritaires en PLA que pour les mélanges riches en PHBV. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que la viscosité du PHBV est plus faible que celle du PLA. En outre, nous avons vu dans la Partie II.1.1 que le phénomène de dégradation du PHBV est à l'origine d'une diminution du couple au cours du mélange ; cette diminution se répercute directement sur la valeur de l'EMS calculée.

Les valeurs d'énergie mécanique spécifique calculées pour les mélanges de PLA et de PHBV réalisés par extrusion bi-vis sont données dans le Tableau III.9. On constate que, bien que le temps de séjour dans l'extrudeuse soit plus court que le temps de malaxage en mélangeur interne, l'intensité du traitement thermomécanique est plus élevée, même pour la vitesse de rotation des vis la plus faible (50 tr/min).

Composition PLA/PHBV	Vitesse de rotation des vis (tr/min)	Energie Mécanique Spécifique (kWh/t)
100/0	50	184
	100	324
	200	541
90/10	50	152
	100	262
	200	464

Tableau III.9 : *Valeurs d'énergie mécanique spécifique calculées pour les mélanges PLA/PHBV réalisés par extrusion bi-vis avec un débit de 2 kg/h*

Synthèse des résultats et conclusions

Le présent chapitre traite de la caractérisation des mélanges à base de PLA et de PHBV (et dans une moindre mesure de Lotader GMA) à l'état fondu.

Les résultats obtenus par rhéologie dynamique sur les composants initiaux ont mis en évidence l'importance de la dégradation du PHBV au-dessus de sa température de fusion et la sensibilité à l'humidité du PLA. Ainsi, la viscosité complexe du PHBV est divisée par deux au bout de 10 minutes passées dans le rhéomètre à 175°C et par un facteur 20 au bout d'une heure. Dans le même temps, des mesures de chromatographie d'exclusion stérique ont révélé que la masse molaire moyenne en poids diminue respectivement de 20 et 59 %. Dans le cas du PLA, l'étuvage sous vide avant la mise en œuvre et la caractérisation rhéologique est une étape clé. En effet, l'eau contenue dans les échantillons non séchés entraîne l'hydrolyse du polymère, menant à une diminution de la masse molaire, ainsi que la création de bulles de vapeur d'eau à l'origine d'une réponse viscoélastique spécifique à basse fréquence pendant les essais rhéologiques dynamiques.

Les différents résultats obtenus lors de l'étude des polymères « purs » nous ont permis de déterminer les conditions opératoires adéquates pour la réalisation des mélanges de PLA et de PHBV en mélangeur interne et les précautions nécessaires à prendre avant et pendant l'étude de leurs propriétés. Les paramètres expérimentaux permettant d'éviter une dégradation trop importante du PHBV dans le mélangeur interne sont une température de consigne de 165°C, une vitesse de rotation des rotors de 60 tours par minute et un temps de séjour de 6 minutes.

Les résultats obtenus par rhéologie dynamique sur une gamme de composition complète de mélanges PLA/PHBV ont mis en évidence l'importance des interfaces aux basses fréquences. Pour les mélanges comportant une faible quantité de PLA ou de PHBV, un épaulement sur la courbe du module élastique G', correspondant vraisemblablement à l'excès d'élasticité caractéristique de relaxations des phénomènes interfaciaux dans le cas de morphologies nodulaires, a été observé. Pour les mélanges contenant quasiment autant de PLA que de PHBV, G' présente un plateau à basse fréquence, reflétant un comportement pseudo-solide. Plusieurs raisons pouvant être à l'origine de ce phénomène ont été évoquées, mais sa compréhension nécessite d'autres investigations. D'autre part, l'utilisation du modèle de Palierne a permis de donner une estimation de la tension interfaciale dans le cas d'un mélange PLA/PHBV de composition 90/10. Les propriétés rhéologiques de mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader GMA ont également été présentées.

La dernière partie du chapitre s'est focalisée sur l'évolution de différents paramètres expérimentaux lors de la réalisation de mélanges par extrusion bi-vis corotatives ; l'influence de la vitesse de rotation des vis a brièvement été étudiée. La comparaison des deux procédés de mélange à l'état fondu en terme d'énergie mécanique spécifique a permis de montrer que l'intensité du traitement thermomécanique est plus élevée en extrusion, bien que le temps de séjour dans l'extrudeuse soit plus court que le temps de malaxage en mélangeur interne.

Références bibliographiques

Agassant JF, Avenas P, Sergent JP, Vergnes B, Vincent M, La mise en forme des matières plastiques, 3ème édition, Technique et Documentation, Lavoisier, **1996**.

Bousmina M, Ait-Kadi A, Faisant JB, Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *Journal of Rheology*, **1999**, 43(2):415-433.

Cairncross RA, Becker JG, Ramaswamy S, O'Connor R, Moisture sorption, transport, and hydrolytic degradation in polylactide, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2006**, 131(1-3):774-785.

Deyrail Y, Fulchiron R, Cassagnau P, Morphology development in immiscible polymer blends during crystallization of the dispersed phase under shear flow, *Polymer*, **2002**, 43(11):3311-3321.

Grace HP, Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chemical Engineering Communications*, **1982**, 14:225-277.

Graebling D, Muller R, Palierne JF, Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids, *Macromolecules*, **1993**, 26(2):320-329.

Grassie N, Murray EJ, Holmes PA, The thermal degradation of poly(-(D)-β-hydroxybutyric acid): Part 2 - Changes in molecular weight, *Polymer Degradation and Stability*, **1984**-1, 6(2):95-103.

Grassie N, Murray EJ, Holmes PA, The thermal degradation of poly(-(D)-β-hydroxybutyric acid): Part 3 - The reaction mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, **1984**-2, 6(3):127-134.

Harrison GM, Melik DH, Application of degradation kinetics to the rheology of poly(hydroxyalkanoates), *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**,102(2):1794-1802.

Haudin JM, Matériaux pour l'ingénieur - Chapitre XI: Solidification. Mise en forme des polymères, Collection Les cours de l'Ecole des Mines de Paris, **2006**.

Janigova I, Lacik I, Chodak I, Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77(1):35-41.

Lacroix C, Aressy M, Carreau PJ, Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: A comparative study of the Palierne and Lee and Park models, *Rheologica Acta*, **1997**, 36(4):416-428.

Lee HS, Kim JD, Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly(lactic acid), and a toughening modifier, *Polymer Composites*, **2012**, 33(7):1154-1161.

Lehrle R, Williams R, French C, Hammond T, Thermolysis and methanolysis of poly(β-hydroxybutyrate): Random scission assessed by statistical analysis of molecular weight distributions, *Macromolecules*, **1995**, 28(13):4408-4414.

Lertwilmolnun W, Vergnes B, Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, **2005**, 46(10):3462-3471.

Luciani A, Champagne MF, Utracki LA, Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1997**, 35(9):1393-1403.

Muller R, L'apport des modèles d'émulsion en rhéologie des systèmes polyphasés, *Rhéologie*, **2007**, 11:1-12.

Okamoto K, Takahashi M, Yamane H, Watashiba H, Tsukahara Y, Masuda T, Measurement of interfacial tension between polymer melts: Improved imbedded fiber retraction, breaking thread and dynamic viscoelasticity methods, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **1999**, 27(2):109-115.

Palade LI, Lehermeier HJ, Dorgan JR, Melt rheology of high L-content poly(lactic acid), *Macromolecules*, **2001**, 34(5):1384-1390.

Palierne JF, Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension, *Rheologica Acta*, **1990**, 29(3):204-214.

Ray SS, Okamoto M, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28(11):1539-1641.

Singh S, Ghosh AK, Maiti SN, Raha S, Gupta RK, Bhattacharya S, Morphology and rheological behavior of polylactic acid/clay nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, **2012**, 52(1):225-232.

Su Z, Li Q, Liu Y, Hu GH, Wu C, Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane), *European Polymer Journal*, **2009**, 45(8):2428-2433.

Wu SH, Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects, *Polymer Engineering and Science*, **1987**, 27(5):335-343.

Xing P, Bousmina M, Rodrigue D, Kamal MR, Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends: Model system of polystyrene/polyamide-6, *Macromolecules*, **2000**, 33(21):8020-8034.

Zhao J, Morgan AB, Harris JD, Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion, *Polymer*, **2005**, 46(20):8641-8660.

Remarque sur la reproduction de figures publiées :

Dans le présent chapitre, les Figures 16 et 30 ont été reproduites avec l'autorisation des différents éditeurs concernés (The Society of Rheology et Elsevier).

Chapitre 4 : Caractérisation thermique, structurale et morphologique des mélanges

Ce chapitre traite de la caractérisation thermique, structurale et morphologique des mélanges PLA/PHBV ainsi que de certains mélanges contenant du Lotader GMA. Il se compose de trois parties.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de l'étude réalisée par calorimétrie différentielle à balayage sur les composants initiaux, puis sur les mélanges de PLA et de PHBV. Nous mettrons notamment en évidence l'immiscibilité des deux polymères sur toute la gamme de compositions. Puis la caractérisation structurale des mélanges par diffraction des rayons X sera brièvement abordée.

Enfin, nous nous intéresserons à la morphologie des différents mélanges de polymères réalisés au cours de ce travail de thèse. Pour ce faire, plusieurs méthodes d'observation seront utilisées afin de caractériser la structure des matériaux étudiés (microscopie électronique à balayage et microscopie optique en réflexion). Nous montrerons que les mélanges PLA/PHBV présentent deux types de morphologies distinctes : nodulaire et co-continue. La dispersion du Lotader dans les mélanges PLA/PHBV/Lotader sera également étudiée.

I. Etude des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée afin de déterminer les propriétés thermiques du PLA et du PHBV et d'étudier la miscibilité et les possibles interactions entre le PLA et le PHBV dans les mélanges. Cette technique d'analyse a été décrite dans le Chapitre 2, Partie III.3.1. Tous les essais dont les résultats sont montrés dans cette partie ont été réalisés selon le protocole de mesure suivant:

- Equilibre isotherme à -40°C
- Première chauffe : Chauffe de -40°C à 200°C à la vitesse de 10°C/min
- Maintien à 200°C pendant 2 minutes pour effacer l'histoire thermique du matériau
- Refroidissement de 200°C à -40°C à la vitesse de 10°C/min
- Deuxième chauffe : Chauffe de -40°C à 200°C à la vitesse de 10°C/min.

I.1. Composants initiaux

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux composants initiaux (PLA et PHBV seuls). L'influence de l'histoire thermomécanique (étape de malaxage en mélangeur interne) ainsi que de l'étuvage des échantillons avant l'essai de DSC a été étudiée.

I.1.1. PLA

a) Influence de l'histoire thermomécanique

Deux échantillons de PLA 3051D ayant une histoire thermomécanique différente ont été testés : le premier échantillon a été prélevé sur un granulé (reçu en l'état) et le deuxième sur un morceau de PLA ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne (à 165°C, 60 tr/min et pendant 6 min). Une partie des thermogrammes obtenus est présentée sur la Figure IV.1.

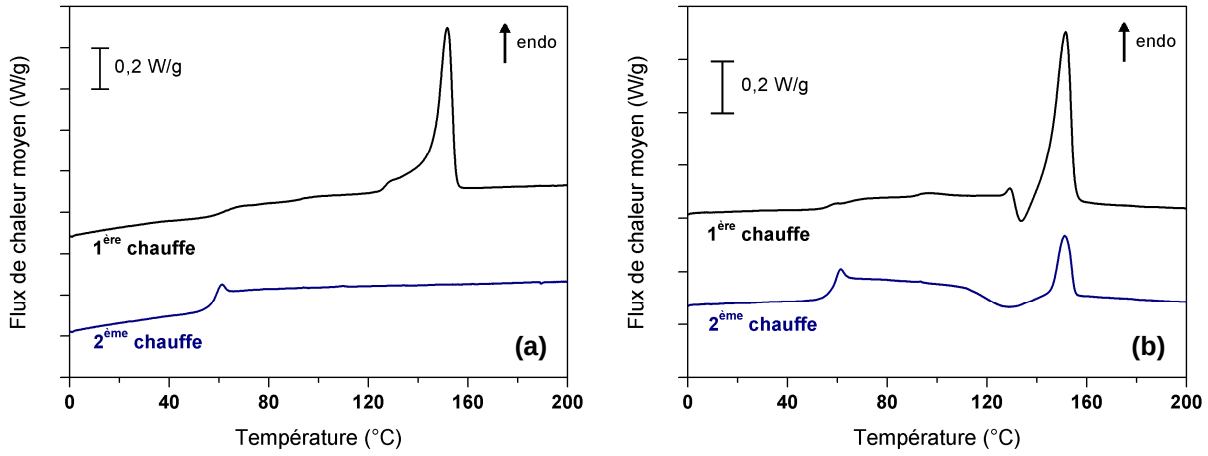


Figure IV.1 : *Thermogrammes du PLA 3051D : (a) granulés fournisseur ; (b) échantillon ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne. Les échantillons ont été étuvés sous vide à 70°C pendant 4 heures avant l'essai afin d'effacer le vieillissement.*

Les thermogrammes obtenus pour le PLA en granulés (Figure IV.1a) confirment les résultats préliminaires montrés dans le Chapitre 2, Partie I.1.2. Le PLA fourni est semi-cristallin, avec une température de fusion de 151,6°C. Aucun phénomène de cristallisation n'est détecté lors du refroidissement. Lors de la deuxième chauffe, on n'observe pas de processus de cristallisation froide et donc pas de pic de fusion : le matériau est totalement amorphe. Ainsi, pour les granulés n'ayant subi aucune étape de mise en forme, les vitesses de refroidissement et de chauffe employées (10°C/min) ne permettent pas la cristallisation du PLA.

En ce qui concerne le PLA ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne, on observe pendant la première chauffe un exotherme à 133,6°C, précédant le pic de fusion (Figure IV.1b). On peut attribuer la présence de ce pic exothermique à la recristallisation due à la transformation d'une forme cristalline désordonnée du PLA, nommée α', en une forme plus ordonnée, nommée α, pendant la phase de chauffage [Kawai et al., 2007 ; Yasuniwa et al., 2008]. Di Lorenzo (2006) a expliqué que les cristaux de PLA formés lors de la cristallisation primaire ont tendance à se réorganiser en structures plus stables lors de la chauffe menant à la fusion. Plus tard, Zhang et al. (2008) ont montré que la forme cristalline désordonnée α' se transforme en forme α pendant le chauffage, entraînant l'apparition d'un petit pic exothermique avant la fusion de la forme α sur les thermogrammes de DSC.

On peut également constater que le comportement du PLA mis en œuvre en mélangeur interne diffère de celui du PLA en granulés également pendant la seconde chauffe. On observe en effet une cristallisation froide relativement importante vers 128°C, suivie de la fusion des cristaux formés pendant la chauffe (Figure IV.1b). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le polymère a subi une hydrolyse à l'origine d'une diminution de sa masse molaire, facilitant ainsi sa cristallisation. Enfin, notons qu'aucun phénomène de cristallisation n'a lieu pendant le refroidissement se produisant entre la première et la deuxième chauffe. On peut penser que la mobilité moléculaire du PLA est alors trop faible pour permettre la cristallisation. En revanche, lors de la deuxième chauffe, l'augmentation de la température permet d'avoir une mobilité moléculaire suffisante pour que la cristallisation du PLA ait lieu [Stoclet, 2009].

Le taux de cristallinité χ_c des différents échantillons de PLA a été calculé en utilisant l'équation (4.1).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^{\,0}} \qquad (4.1)$$

avec ΔH_f l'enthalpie de fusion mesurée, ΔH_{cc} l'enthalpie de cristallisation mesurée et $\Delta H_f^{\,0}$ l'enthalpie de fusion théorique d'un polylactide totalement cristallin. Les calculs ont été effectués en prenant la valeur de $\Delta H_f^{\,0}$ de 93 J/g pour le PLA, obtenue par Fischer et al. (1973).

Les résultats obtenus pour la première et la deuxième chauffe sur les échantillons de PLA ayant une histoire thermomécanique différente sont rassemblés dans le Tableau IV.1.

Echantillon	1ère chauffe				
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PLA granulés	61,3	-	151,6	39,8	42,8
PLA mélangé	56,0	133,6	151,5	29,3	28,8

Echantillon	2ème chauffe				
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PLA granulés	57,4	-	-	-	-
PLA mélangé	57,6	128,2	151,2	7,5	0

Tableau IV.1 : *Températures de transition, enthalpie de fusion et taux de cristallinité de deux échantillons de PLA ayant une histoire thermomécanique différente*

b) Influence de l'étuvage

Dans le Chapitre 3, nous avons montré que l'étuvage sous vide du PLA avant la mise en œuvre et la caractérisation rhéologique joue un rôle important. Par exemple, les échantillons non étuvés (qui contiennent donc une certaine quantité d'eau absorbée) sont moins stables thermiquement à l'état fondu que les échantillons étuvés. En ce qui concerne les expériences de DSC, nous avons étudié « deux options d'étuvage » : une paire d'échantillons étuvés avant l'étape de malaxage en mélangeur interne et une paire d'échantillons non étuvés avant l'étape de malaxage. Pour chacune de ces options, les mesures de DSC ont ensuite été réalisées sur des échantillons ayant subi un nouvel étuvage ou n'ayant subi aucun nouvel étuvage. La procédure d'étuvage a lieu pendant au moins 4 heures sous vide à la température de 70°C, au-dessus de la température de transition vitreuse du PLA.

- **<u>Option 1</u> :** les granulés de polymère ont été *étuvés avant l'étape de malaxage en mélangeur interne du PLA*, conformément au protocole de mélange mis au point dans le Chapitre 3. La Figure IV.2 présente les thermogrammes de ces échantillons, étuvés ou non étuvés avant la mesure de DSC.

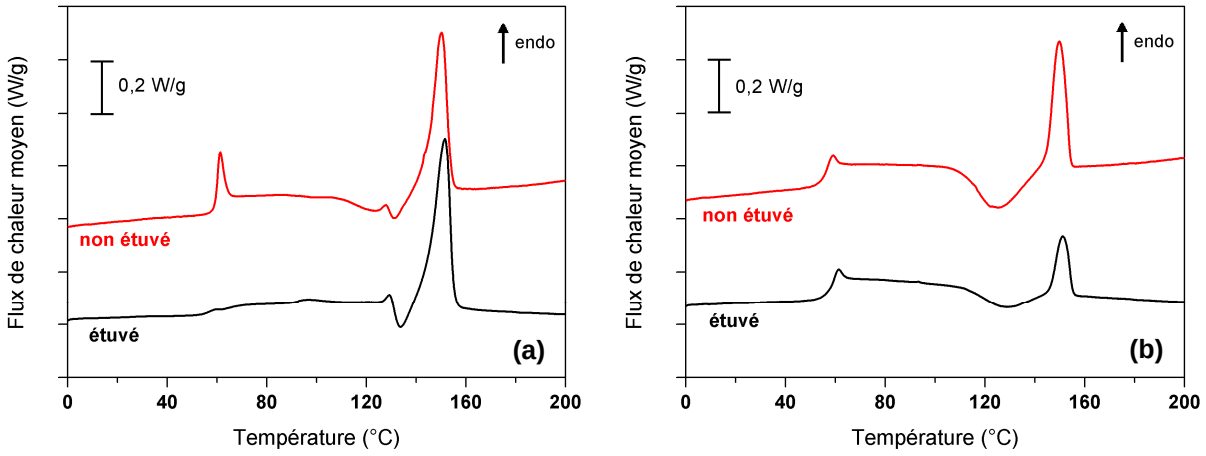


Figure IV.2 : *Thermogrammes d'échantillons de PLA ayant été étuvés avant l'étape de malaxage en mélangeur interne : (a) première chauffe ; (b) deuxième chauffe*

Pour l'échantillon non étuvé avant la mesure de DSC, un pic endothermique est très clairement visible au niveau de la transition vitreuse lors de la première chauffe (Figure IV.2a). Il s'agit d'un pic de relaxation enthalpique dû au vieillissement physique du PLA [Celli et Scandola, 1992 ; Cai et al., 1996]. Ce phénomène a été décrit dans le Chapitre 1, Partie I.2.2, et le Chapitre 6 sera consacré à l'étude du vieillissement physique du PLA. Le recuit au-dessus de la température de transition vitreuse du PLA lors de l'étuvage sous vide à 70°C permet de rajeunir le matériau et ainsi de supprimer le pic endothermique. L'allure des deux thermogrammes est ensuite similaire. On observe le même phénomène de cristallisation froide vers 130°C, puis l'endotherme de fusion.

Lors de la deuxième chauffe (Figure IV.2b), une différence nette est observée entre les deux échantillons concernant l'amplitude de la cristallisation froide, et donc également celle du pic de fusion. L'enthalpie de cristallisation froide est nettement plus élevée pour l'échantillon non étuvé. On constate également que la température de cristallisation froide et la température de fusion sont légèrement plus faibles pour les échantillons non étuvés que pour les échantillons étuvés (Tableau IV.2). Une explication pourrait être l'hydrolyse des échantillons non étuvés et la mobilité moléculaire plus importante au sein de ceux-ci qui facilitent la cristallisation pendant la chauffe.

- **<u>Option 2</u> :** les granulés de polymère n'ont *pas été étuvés avant l'étape de malaxage en mélangeur interne du PLA*. La Figure IV.3 présente les thermogrammes de ces échantillons, étuvés ou non étuvés avant la mesure de DSC.

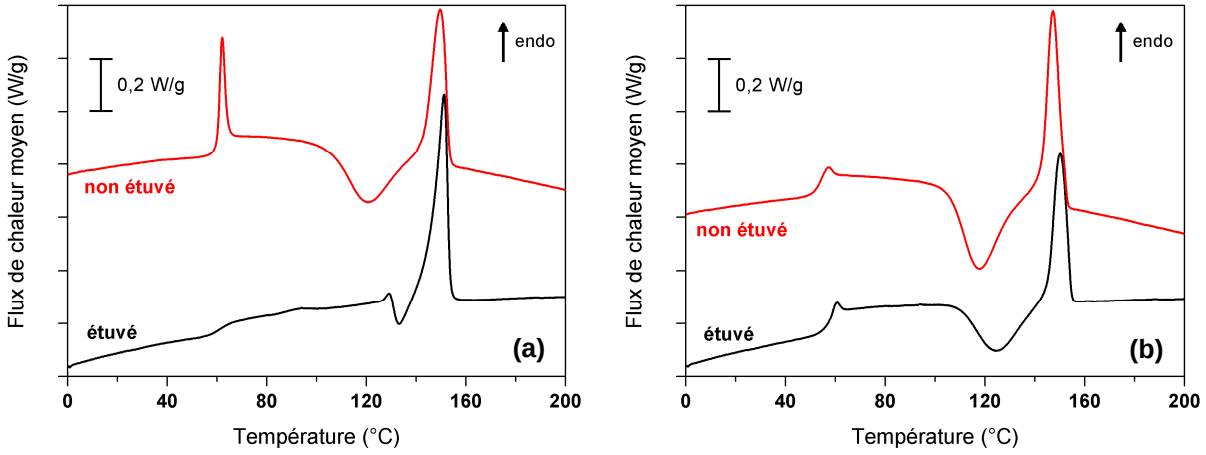


Figure IV.3 : *Thermogrammes d'échantillons de PLA n'ayant pas été étuvés avant l'étape de malaxage en mélangeur interne : (a) première chauffe ; (b) deuxième chauffe*

Pour l'échantillon non étuvé avant l'essai de DSC, on retrouve un pic endothermique important au niveau de la transition vitreuse, caractéristique du vieillissement du PLA. Il est ici très prononcé, car un grand laps de temps s'est écoulé entre l'étape de malaxage en mélangeur interne et l'essai de calorimétrie différentielle à balayage.

On constate également que le phénomène de cristallisation froide est nettement plus important que précédemment pour l'option 1, et ce aussi bien pour les échantillons étuvés et non étuvés avant l'essai de DSC. Ici encore, l'hydrolyse du PLA à l'état fondu dans le mélangeur interne, qui se produit

plus facilement lorsque le PLA contient de l'eau et entraîne une diminution de la masse molaire du polymère, peut être invoquée pour expliquer les différences observées.

Le Tableau IV.2 rassemble les résultats obtenus pour la première et la deuxième chauffe pour des échantillons de PLA ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne avec et sans étuvage préalable des granulés (options 1 et 2). Dans les deux cas, les mesures de DSC ont été réalisées sur des échantillons étuvés et non étuvés au préalable.

Etuvage avant mélangeur	Avant essai DSC	1ère chauffe				
		T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
oui (option 1)	étuvé	56,0	133,6	151,5	29,3	28,8
	non étuvé	58,8	131,1	150,1	25,0	15,0
non (option 2)	étuvé	60,5	133,1	151,1	29,5	29,5
	non étuvé	59,4	120,2	149,6	24,5	3,4

Etuvage avant mélangeur	Avant essai DSC	2ème chauffe				
		T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
oui (option 1)	étuvé	57,6	128,2	151,2	7,5	0
	non étuvé	55,4	125,3	149,8	17,2	0
non (option 2)	étuvé	57,2	124,7	150,0	20,5	0
	non étuvé	53,2	117,2	147,2	28,5	0

Tableau IV.2 : *Températures de transition, enthalpie de fusion et taux de cristallinité du PLA dans des conditions d'étuvage différentes pour la première et la deuxième chauffe*

L'étuvage sous vide à 70°C permet au PLA de cristalliser, ce qui explique le taux de cristallinité plus important calculé lors de la première chauffe pour les échantillons étuvés avant l'essai de DSC par rapport à ceux non étuvés. Cependant, l'étuvage des échantillons avant la mesure de DSC ne modifie pas seulement les propriétés thermiques du PLA lors de première chauffe, mais modifie aussi le comportement observé lors de la deuxième chauffe (cristallisation froide plus importante et qui se produit légèrement plus tôt pour les échantillons non étuvés).

Plusieurs cycles de chauffe – refroidissement ont été réalisés à la suite sur le même échantillon de PLA non étuvé ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne. Un palier de 2 minutes à 200°C a été respecté après chaque chauffe et avant chaque refroidissement.

La Figure IV.4 montre l'évolution des thermogrammes obtenus pour les différentes chauffes successives. On constate que le pic de cristallisation froide est de plus en plus étroit et qu'il se décale progressivement vers les températures plus faibles. D'autre part, on observe l'apparition progressive

de deux pics de fusion bien distincts. Enfin, on peut noter qu'aucun phénomène de cristallisation n'a été observé lors des différents refroidissements (dont les thermogrammes correspondants ne sont pas représentés ici).

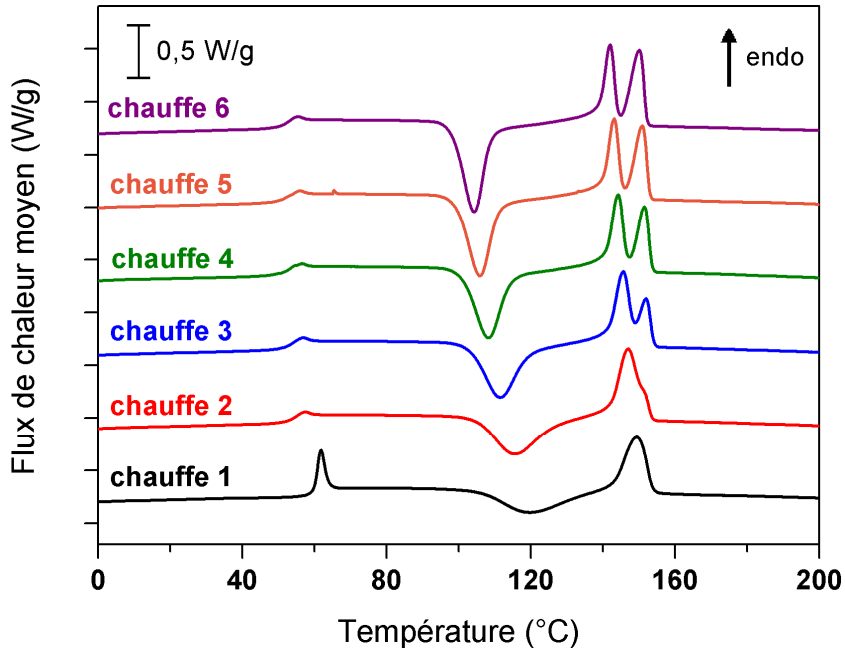


Figure IV.4 : *Thermogrammes d'un échantillon de PLA ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne : chauffes successives*

Le Tableau IV.3 montre l'évolution des différentes caractéristiques thermiques du PLA au cours des chauffes successives. On constate que la température de transition vitreuse diminue nettement entre la première et la deuxième chauffe, puis plus lentement. La température de cristallisation froide diminue également, tout comme la/les température(s) de fusion.

L'ampleur de la cristallisation froide et donc l'enthalpie de fusion augmentent notablement au fil des différentes chauffes. Il semble que l'on se rapproche d'un plateau au bout de la sixième chauffe.

Chauffe	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)
1	58,9	119,5	149,3	-	23,7
2	53,5	115,5	147,0	-	30,6
3	52,7	111,4	145,6	152,0	34,4
4	52,0	108,2	144,2	151,5	36,9
5	51,7	105,8	143,1	150,9	38,6
6	51,7	104,2	142,0	150,1	39,5

Tableau IV.3 : *Evolution des températures de transition et de l'enthalpie de fusion d'un échantillon de PLA ayant subi plusieurs chauffes et refroidissements successifs*

Le double pic de fusion observé à partir de la troisième chauffe peut s'expliquer par un phénomène de fusion – recristallisation du matériau. Il a déjà été rencontré pour d'autres polymères comme le poly(éthylène téréphtalate) (PET) et le polyétheréthercétone (PEEK) [Sweet et Bell, 1972 ; Blundell, 1987] et a été mis en évidence dans le PLA par Stoclet (2009). Lorsque la cristallisation a lieu à des températures faibles (T < 120°C), des cristaux imparfaits sont formés au sein du PLA. Ces cristaux vont fondre en premier et recristalliser sous la forme de cristaux plus stables. Ces derniers vont ensuite fondre à une température plus élevée, donnant naissance au deuxième pic de fusion observé. Ainsi, le double pic de fusion du PLA s'explique par une transformation de la phase cristalline métastable α' en phase stable α pendant la chauffe [Pan et Inoue, 2009].

D'autre part, la diminution de la température de cristallisation froide au fil des cycles peut s'expliquer par la dégradation du polymère. En effet, la diminution de la longueur des chaînes augmente la mobilité moléculaire et favorise la cristallisation à plus basse température. La cristallisation a alors lieu plus rapidement, d'où la forme du pic plus étroit.

Les résultats obtenus dans cette partie montrent l'influence de l'histoire thermomécanique du PLA sur ses propriétés thermiques. L'importance de l'étuvage du PLA, déjà montrée dans le Chapitre 3 dans le cadre de sa caractérisation rhéologique, a également été mise en évidence en DSC. Dans la suite de l'étude des propriétés thermiques sur les mélanges PLA/PHBV, les granulés de PLA et de PHBV ont été étuvés avant leur mélange à l'état fondu et tous les échantillons de mélanges obtenus ont été étuvés avant les essais de calorimétrie différentielle à balayage (sauf dans le cas des suivis de vieillissement dans le Chapitre 6).

I.1.2. PHBV

Des échantillons de PHBV ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne (à 165°C, 60 tr/min et pendant 6 min) ont été testés avec et sans étuvage préalable avant la mesure de DSC. Les thermogrammes obtenus pour la première et la deuxième chauffe sont très similaires (Figure IV.5).

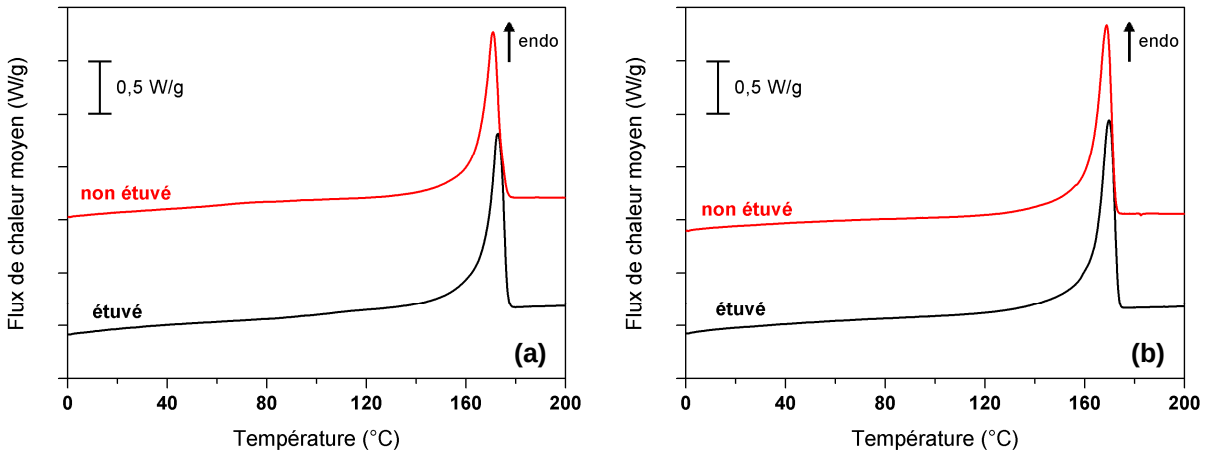


Figure IV.5 : *Thermogrammes d'échantillons de PHBV ayant subi une étape de mélange : (a) première chauffe ; (b) deuxième chauffe*

Le Tableau IV.4 rassemble les résultats obtenus pour les deux échantillons de PHBV testés. Le taux de cristallinité du PHBV a été calculé en utilisant la valeur de l'enthalpie de fusion théorique d'un PHB 100 % cristallin de 146 J/g, obtenue par Barham et al. (1984).

Echantillon	1ère chauffe			2ème chauffe		
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
étuvé	172,8	96,8	66,3	169,7	100,9	69,1
non étuvé	170,8	92,6	63,4	168,7	99,2	67,9

Tableau IV.4 : *Température, enthalpie de fusion et taux de cristallinité de deux échantillons de PHBV (étuvé et non étuvé)*

La température de fusion et le taux de cristallinité sont légèrement plus faibles dans le cas de l'échantillon non étuvé, et ce pour les deux chauffes. On remarque également que la température de fusion diminue sensiblement entre la première et la deuxième chauffe pour les deux échantillons. Ce phénomène a déjà été observé dans le Chapitre 2, Partie I.2.2, et peut s'expliquer par la dégradation du PHBV. La température de transition vitreuse du PHBV est difficile à mettre en évidence ; seul un très léger saut de capacité calorifique a pu être observé vers 2°C pour les différents échantillons testés. Enfin, notons que les thermogrammes obtenus lors du refroidissement (non représentés ici) sont quasi-identiques pour les deux échantillons, avec un pic exothermique important à la température de 118°C correspondant à la cristallisation du PHBV.

Afin de mieux mettre en évidence l'influence de la dégradation du PHBV à l'état fondu sur ses propriétés thermiques, le protocole de mesure en DSC a été légèrement modifié : la durée du palier de température à 200°C, qui suit la première chauffe, a été rallongée de 3 minutes. Les thermogrammes obtenus selon deux protocoles de mesure différents sont représentés sur la Figure IV.6.

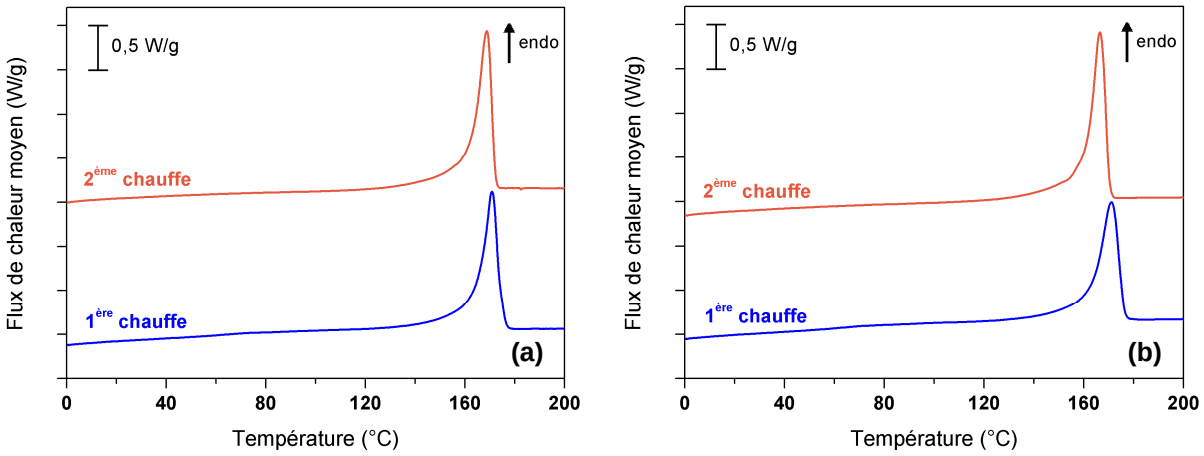


Figure IV.6 : *Comparaison des thermogrammes du PHBV (première et seconde chauffes) obtenus selon deux protocoles de mesure différents : (a) palier de 2 minutes à 200°C ; (b) palier de 5 minutes à 200°C*

Les propriétés thermiques des deux échantillons de PHBV sont reportées dans le Tableau IV.5. On constate que le pic de fusion est plus décalé vers les faibles températures lors de la deuxième chauffe pour l'échantillon ayant subi un palier de 5 minutes à 200°C que pour celui resté seulement 2 minutes à 200°C avant le refroidissement (Figure IV.6).

Durée du palier à 200°C	1ère chauffe			2ème chauffe		
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
2 min	170,8	92,6	63,4	168,7	99,2	67,9
5 min	171,0	90,9	62,3	166,5	99,8	68,4

Tableau IV.5 : *Température, enthalpie de fusion et taux de cristallinité de deux échantillons de PHBV ayant subi un palier à 200°C de différentes durées après la première chauffe*

Un deuxième protocole a été utilisé pour évaluer l'influence de la dégradation du PHBV sous l'effet de la température sur ses propriétés thermiques. Plusieurs cycles de chauffe – refroidissement ont été réalisés à la suite sur le même échantillon de PHBV non étuvé ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne (comme précédemment dans le cas du PLA).

L'évolution de l'allure des thermogrammes obtenus pour les différentes chauffes successives est montrée sur la Figure IV.7.

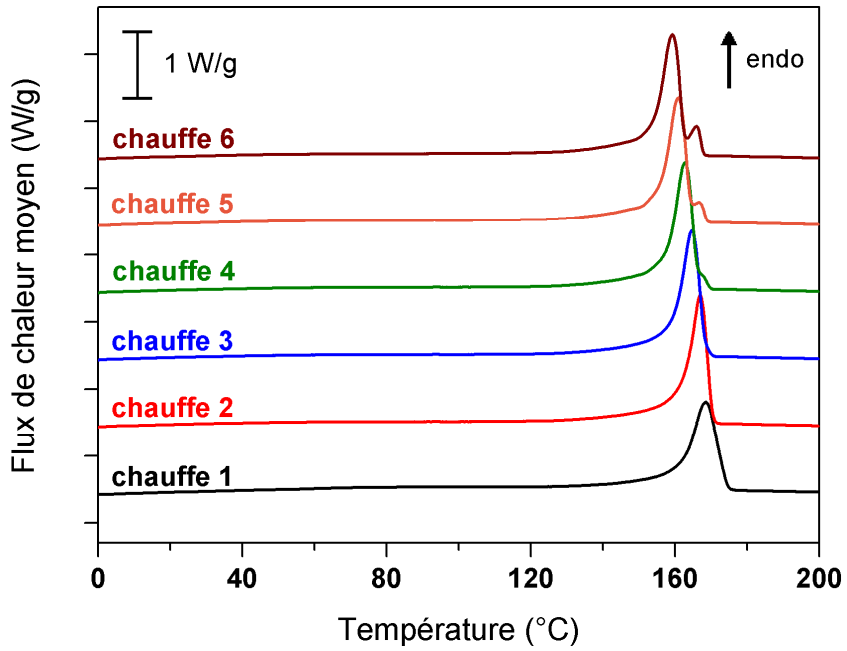


Figure IV.7 : *Thermogrammes d'un échantillon de PHBV ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne : chauffes successives*

Le Tableau IV.6 montre l'évolution des différentes caractéristiques thermiques du PHBV au cours des chauffes successives. La fusion se décale peu à peu vers les températures plus faibles et un deuxième pic de fusion apparaît à partir de la cinquième chauffe. D'autre part, le taux de cristallinité augmente légèrement entre le premier et le deuxième cycle, puis reste constant. Ceci peut s'expliquer

par le fait que l'échantillon testé n'a pas eu le temps de cristalliser totalement lors du refroidissement qui a suivi son malaxage en mélangeur interne.

Chauffe	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
1	168,5	-	86,3	59,1
2	166,9	-	94,0	64,4
3	164,7	-	94,5	64,7
4	162,7	-	94,7	64,9
5	160,8	167,1	94,8	64,9
6	159,2	166,1	94,6	64,8

Tableau IV.6 : *Evolution des températures de fusion, de l'enthalpie de fusion et du taux de cristallinité d'un échantillon de PHBV ayant subi plusieurs chauffes et refroidissements successifs*

Nous avons mis en évidence lors de l'étude rhéologique (Chapitre 3, Partie I.1.2) la dégradation thermique rapide du PHBV au-dessus de sa température de fusion. La diminution de la masse molaire au cours du temps passé à l'état fondu associée s'explique par la diminution de la longueur des chaînes de polyhydroxyalcanoate par rupture de chaîne aléatoire au niveau des groupes esters [Grassie et al., 1984]. On peut penser que ce phénomène de dégradation est à l'origine de la diminution de la température de fusion du PHBV au fil des cycles. Le double pic de fusion observé à partir de la cinquième chauffe peut s'expliquer par le polymorphisme du PHBV ou par un phénomène de fusion – recristallisation du matériau comme dans le cas du PLA.

En ce qui concerne les refroidissements successifs, on n'observe pas de changement important (Figure IV.8). La cristallisation est maximale à chaque fois, montrant l'efficacité des agents nucléants présents dans le grade de PHBV étudié. D'autre part, on constate une très légère diminution de la température de cristallisation au fil du temps (Tableau IV.7).

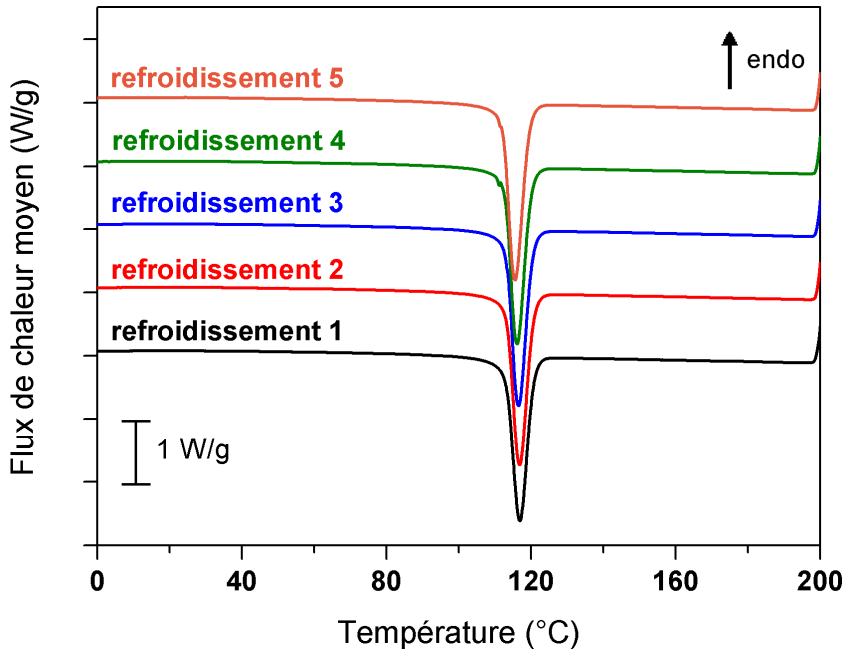


Figure IV.8 : *Thermogrammes d'un échantillon de PHBV ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne : refroidissements successifs*

Refroidissement	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
1	116,9	81,3
2	116,8	82,7
3	116,5	83,4
4	116,1	83,6
5	115,5	83,6

Tableau IV.7 : *Evolution de la température et de l'enthalpie de cristallisation d'un échantillon de PHBV ayant subi plusieurs chauffes et refroidissements successifs*

Cette première partie, consacrée à la caractérisation des composants initiaux (PLA et PHBV) par calorimétrie différentielle à balayage, nous a permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés thermiques mesurées (histoire thermomécanique, présence d'eau absorbée, dégradation). Dans la partie suivante, nous nous focaliserons sur les propriétés des mélanges PLA/PHBV et étudierons leur miscibilité.

I.2. Mélanges PLA/PHBV

La technique de calorimétrie différentielle à balayage est souvent utilisée afin de déterminer la miscibilité des mélanges de polymères et d'étudier les interactions possibles entre les différents polymères au sein du mélange. Dans cette partie, toutes les mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées sur des mélanges de PLA et de PHBV (de compositions 0/100 à 100/0, par

incrément de 10 % en masse) réalisés en mélangeur interne dans les conditions optimales déterminées dans le Chapitre 3 (165°C – 60 tr/min – 6 min).

Nous avons vu précédemment qu'un pic endothermique dû au vieillissement physique du PLA est très clairement visible au passage de la transition vitreuse lors de la première chauffe. Afin de « rajeunir » les échantillons des différentes compositions de mélanges et d'effacer le pic de relaxation enthalpique dû au PLA, tous les échantillons ont été placés à l'étuve pendant quelques minutes à 70°C avant les essais de DSC.

I.2.1. Première chauffe

La Figure IV.9 présente les thermogrammes des mélanges PLA/PHBV obtenus lors de la première chauffe. Les essais de DSC ont été réalisés sur toute la gamme de composition, mais pour des raisons de lisibilité, seule une partie des résultats obtenus est montrée ici. On observe clairement deux pics de fusion différents (à 151°C et 172°C environ) correspondant aux valeurs des températures de fusion du PLA seul et du PHBV seul.

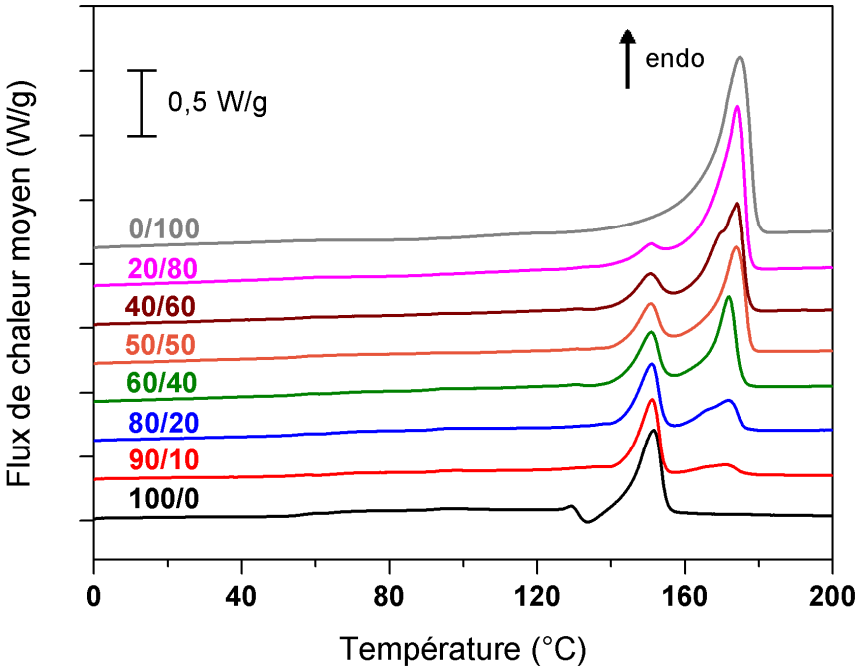


Figure IV.9 : *Thermogrammes de mélanges PLA/PHBV de différentes compositions obtenus lors de la première chauffe de -40 à 200°C à la vitesse de 10°C/min*

Les valeurs de température de transition vitreuse de la phase PLA sont comprises entre 55°C et 57°C environ pour toutes les compositions ; elles sont cependant difficiles à mesurer avec précision. Concernant la phase PHBV, la transition vitreuse n'a pas pu être mise en évidence lors de la première chauffe.

Les valeurs des différentes températures de fusion et de l'enthalpie de fusion totale des différentes compositions de mélanges PLA/PHBV sont rassemblées dans le Tableau IV.8. Deux températures de fusion distinctes sont observées pour tous les mélanges de PLA et de PHBV

(compositions 90/10 à 10/90). Les températures de fusion des deux phases PLA et PHBV restent relativement constantes en fonction de la composition de mélange. En outre, elles sont très proches de celles mesurées précédemment pour le PLA pur (151,5°C) et le PHBV pur (172,8°C) dans les mêmes conditions expérimentales lors de l'étude des composants initiaux.

Composition PLA/PHBV	**$T_{f,PLA}$ (°C)**	**$T_{f,PHBV}$ (°C)**	**$\Delta H_{f,total}$ (J/g)**
100/0	151,5	-	29,7
90/10	151,1	171,1	29,9
80/20	151,0	171,8	36,8
70/30	151,4	172,3	44,0
60/40	150,8	171,9	52,8
50/50	150,7	174,0	62,4
40/60	150,4	174,1	68,2
30/70	150,7	174,0	77,4
20/80	150,5	174,1	81,4
10/90	150,3	174,5	85,7
0/100	-	174,9	100,8

Tableau IV.8 : *Températures de fusion et enthalpie de fusion totale des mélanges PLA/PHBV mesurées lors de la première chauffe*

I.2.2. Refroidissement

Les thermogrammes obtenus pour différentes compositions de mélanges PLA/PHBV lors de la phase de refroidissement suivant la première chauffe (et les deux minutes de maintien à 200°C) sont représentés sur la Figure IV.10. La cristallisation de la phase PHBV est clairement observée à la température de 117°C environ pour les mélanges contenant plus de 30 % à 40 % en masse de PHBV. Aucune trace de cristallisation n'a été observée pour les mélanges contenant seulement 10 et 20 % en masse de PHBV. La transition vitreuse de la phase PLA est également mise en évidence lors du refroidissement.

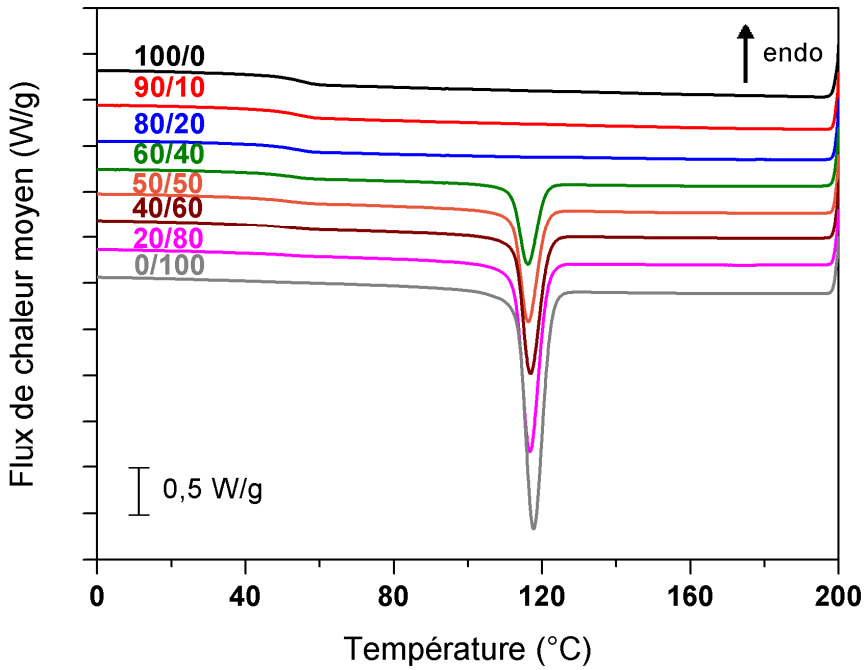


Figure IV.10 : *Thermogrammes de mélanges PLA/PHBV de différentes compositions obtenus lors du refroidissement de 200 à -40 °C à la vitesse de 10°C/min*

Les propriétés thermiques mesurées ou calculées lors du refroidissement sont données dans le Tableau IV.9.

Composition PLA/PHBV	$T_{g,PLA}$ (°C)	$T_{c,PHBV}$ (°C)	$\Delta H_{c,PHBV}$ (J/g)
100/0	54,0	-	-
90/10	53,0	-	-
80/20	52,5	-	-
70/30	52,3	119,7	1,8
60/40	51,8	116,1	31,6
50/50	51,6	116,3	43,6
40/60	51,1	116,9	53,0
30/70	51,1	116,5	63,3
20/80	50,3	116,8	71,2
10/90	-	117,0	83,2
0/100	-	117,7	92,0

Tableau IV.9 : *Températures de transition et enthalpie de cristallisation mesurées lors du refroidissement*

La température de transition vitreuse du PLA diminue légèrement lorsque la teneur en PHBV augmente. On constate également que l'enthalpie de cristallisation augmente brutalement à partir de 30 à 40 % de PHBV en masse, puis de manière linéaire. En dessous d'un certain taux massique (autour

de 30 %), le PHBV est incapable de cristalliser à la vitesse de 10°C/min. On peut penser qu'il est alors réparti en trop petits domaines au sein de la matrice de PLA pour pouvoir cristalliser. A partir d'un taux critique, la cristallisation du PHBV a lieu quasiment normalement et le PLA ne constitue plus une gêne. Ceci peut s'expliquer par le changement de morphologie (de nodulaire à co-continue) qui a été observé pour un taux de PHBV compris entre 30 et 40 % en masse (voir Partie III.1 du présent chapitre).

I.2.3. Deuxième chauffe

Afin d'avoir le comportement des mélanges PLA/PHBV le plus représentatif, il est préférable de s'intéresser à la deuxième chauffe. La première chauffe (suivie du palier de deux minutes à 200°C) sert en effet principalement à effacer l'histoire thermique des différents échantillons. Une partie des thermogrammes obtenus lors de la deuxième chauffe est montrée sur la Figure IV.11.

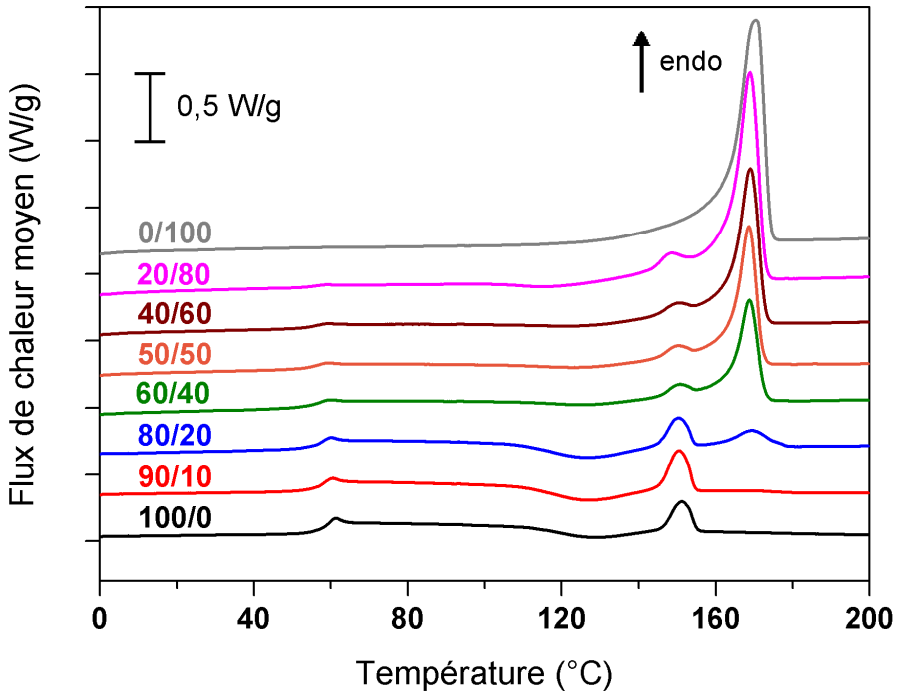


Figure IV.11 : *Thermogrammes de mélanges PLA/PHBV de différentes compositions obtenus lors de la deuxième chauffe de -40 à 200°C à la vitesse de 10°C/min*

La transition vitreuse de la phase PLA est clairement visible pour des températures comprises entre 53,2 et 57,6°C. Un léger saut de capacité calorifique correspondant à la transition vitreuse du PHBV a également pu être mis en évidence à la température de 3°C pour les mélanges contenant au moins 70 % en masse de PHBV.

Pour tous les mélanges contenant du PLA, on observe un phénomène de cristallisation froide vers 125°C. Le premier pic endothermique, visible vers 150°C, correspond à la fusion des domaines cristallins de PLA formés lors de la cristallisation froide (les enthalpies de cristallisation et de fusion étant environ égales). Un deuxième pic de fusion est observé autour de 170°C pour tous les mélanges PLA/PHBV (pic très petit pour la composition 90/10) : il correspond à la fusion de la phase PHBV.

Etant donné qu'aucun phénomène de cristallisation n'a été mis en évidence précédemment pour les mélanges contenant 10 et 20 % en masse de PHBV pendant le refroidissement, on peut penser que le PHBV subit également une cristallisation froide lors de la deuxième chauffe pour ces compositions.

Les valeurs des différentes températures de transition mesurées lors de la deuxième chauffe ainsi que de l'enthalpie de fusion totale sont données dans le Tableau IV.10.

Composition PLA/PHBV	$T_{g,PHBV}$ (°C)	$T_{g,PLA}$ (°C)	$T_{cc,PLA}$ (°C)	$T_{f,PLA}$ (°C)	$T_{f,PHBV}$ (°C)	$\Delta H_{f,total}$ (J/g)
100/0	-	57,6	128,2	151,1	-	7,7
90/10	-	56,7	126,5	150,4	171,5	11,6
80/20	-	56,5	126,1	150,3	169,7	14,1
70/30	-	56,5	121,9	150,4	168,7	31,3
60/40	-	55,0	125,0	150,3	168,8	39,5
50/50	-	54,8	123,8	149,6	168,6	50,9
40/60	-	55,0	-	149,4	169,0	60,8
30/70	3,1	55,6	-	149,7	169,0	73,4
20/80	2,8	54,4	-	148,1	168,9	82,0
10/90	3,1	53,2	-	147,6	169,1	89,1
0/100	2,7	-	-	-	170,4	99,8

Tableau IV.10 : *Températures de transition et valeurs d'enthalpie de fusion totale des mélanges PLA/PHBV mesurées lors de la deuxième chauffe*

La température de transition vitreuse de la phase PLA diminue légèrement lorsque le taux massique de PHBV augmente. Bien que la température de transition vitreuse de la phase PHBV soit difficile à déterminer à la vitesse de chauffe choisie pour les essais de DSC, elle a pu être évaluée à 3°C et ne semble pas évoluer avec la composition de mélange. En outre, les températures de fusion des phases PLA et PHBV varient très faiblement avec la composition. Seules quelques petites variations (de l'ordre de 3°C au maximum) ont été observées. On peut donc conclure que le PLA et le PHBV sont immiscibles sur toute la gamme de compositions.

Remarque : Pour la majorité des compositions de mélanges PLA/PHBV, les pics de fusion des deux polymères se recouvrent à la base, rendant le calcul de l'enthalpie de fusion de chacune des phases délicat. C'est pourquoi ces valeurs ne sont pas données dans le présent tableau.

L'enthalpie de fusion totale théorique des mélanges ΔH_m peut être calculée en utilisant la loi de mélange additive, selon l'équation (4.2).

$$\Delta H_m = \Delta H_{f,PLA} \times r_{PLA} + \Delta H_{f,PHBV} \times (1 - r_{PLA}) \qquad (4.2)$$

avec $\Delta H_{f,PLA}$ et $\Delta H_{f,PHBV}$ les enthalpies de fusion du PLA et du PHBV seuls (mesurées par DSC sur les mélanges 100/0 et 0/100) et r_{PLA} la fraction massique de PLA dans le mélange.

La Figure IV.12 compare l'évolution de l'enthalpie de fusion totale des mélanges PLA/PHBV obtenue expérimentalement aux valeurs théoriques calculées en utilisant la loi de mélange.

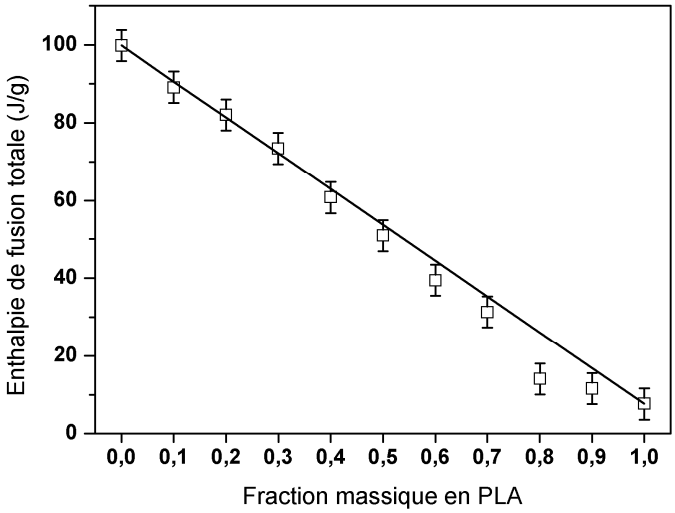


Figure IV.12 : *Evolution de l'enthalpie de fusion totale des mélanges PLA/PHBV en fonction de la fraction massique en PLA. Les points correspondent aux données expérimentales et le trait plein correspond au tracé de la dépendance additive calculée d'après l'équation (4.2).*

Pour la majorité des mélanges PLA/PHBV, les données expérimentales sont en accord avec l'enthalpie théorique calculée à partir de la loi de mélange. Cheng et al. (2011) ont également obtenu une relation linéaire de l'enthalpie de fusion totale en fonction de la proportion de PLA pour des mélanges de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) et de polylactide réalisés par filage à partir de solution. Ils en ont conclu que le PHBHHx et le PLA ne peuvent pas co-cristalliser et qu'ils forment chacun un domaine distinct.

Cependant, nous pouvons observer une petite déviation par rapport à la loi additive pour les mélanges avec un taux faible de PHBV (inférieur à 30 % en masse). Cette déviation peut s'expliquer par le fait que la cristallisation du PHBV est gênée par la présence de PLA. Nous verrons dans la partie suivante qu'on observe une morphologie spécifique pour ces compositions : lorsque sa fraction massique dans les mélanges est faible, le PHBV se présente sous la forme de nodules très petits (d'un diamètre inférieur à 1 µm), qui sont bien dispersés dans la matrice de PLA. La cristallisation est alors plus difficile que dans des domaines de taille plus grande.

L'étude de calorimétrie différentielle à balayage nous a permis de mettre en évidence l'immiscibilité des mélanges de PLA et de PHBV réalisés à l'état fondu et de caractériser leurs propriétés thermiques. Dans la partie suivante, nous aborderons brièvement la caractérisation structurale de ces mélanges par diffraction des rayons X.

II. Caractérisation structurale des mélanges PLA/PHBV par diffraction des rayons X

Le PLA, le PHBV et leurs mélanges ont été analysés par diffraction des rayons X aux grands angles. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne. Ils ont été obtenus soit par compression pour les polymères seuls, soit par injection pour les mélanges de PLA et de PHBV.

Les diffractogrammes des polymères seuls sont représentés sur la Figure IV.13. On constate que le PLA est totalement amorphe, avec un grand halo. En revanche, le PHBV présente de nombreux pics de diffraction et est donc semi-cristallin. Ces observations confirment les résultats obtenus par calorimétrie différentielle à balayage dans la Partie I. Par ailleurs, on peut constater que les diffractogrammes des deux grades de PHBV (lots avec et sans additifs) sont quasiment identiques (Figure IV.13b).

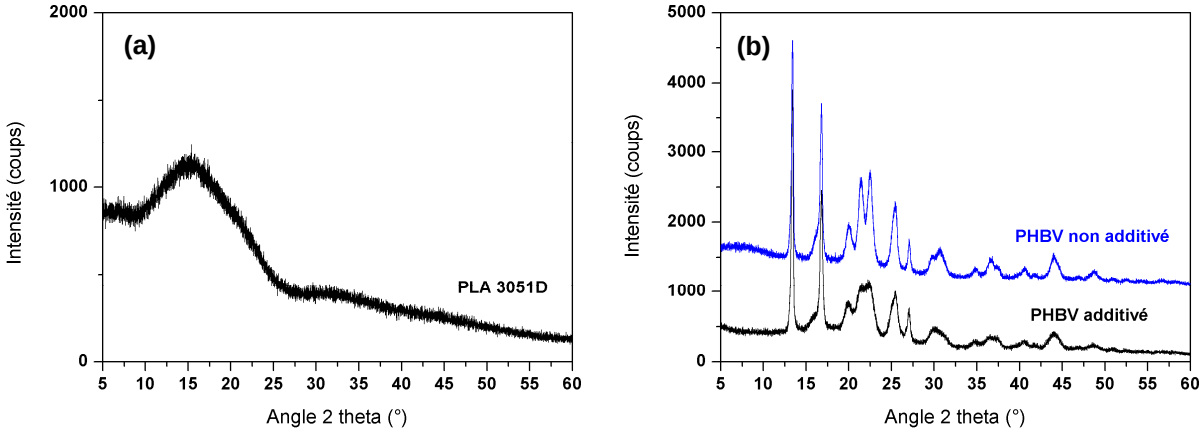


Figure IV.13 : *Diffractogrammes des polymères seuls : (a) PLA 3051D ; (b) PHBV*

Le PHBV utilisé dans cette étude, qui contient 8 % en mol de groupes hydroxyvalérate (HV), cristallise dans le réseau du PHB [Yoshie et al., 2001 ; Hufenus et al., 2012]. Les copolymères statistiques de P(3HB-*co*-3HV) ont un taux de cristallinité important (supérieur à 60 %) et ont un comportement isomorphe. En dessous de 30 % en mol d'unités HV, le PHBV cristallise dans le réseau du PHB, et pour plus de 55 % en mol d'unités HV, il cristallise dans le réseau du PHV [Pan et Inoue, 2009]. Le PHBV étudié ici présente deux pics de diffraction principaux pour 2θ = 13,4° et 16,8° (Figure IV.13b), correspondant aux plans réticulaires (020) et (110) de la maille élémentaire orthorhombique [Zhang et al., 2012]. Des diffractogrammes similaires ont été obtenus avec différents PHBV contenant de 0 à 29 % en mol d'unités HV [Galego et al., 2000 ; Yoshie et al., 2001].

La Figure IV.14 présente les diffractogrammes d'une grande partie des compositions de mélanges PLA/PHBV réalisés en mélangeur interne.

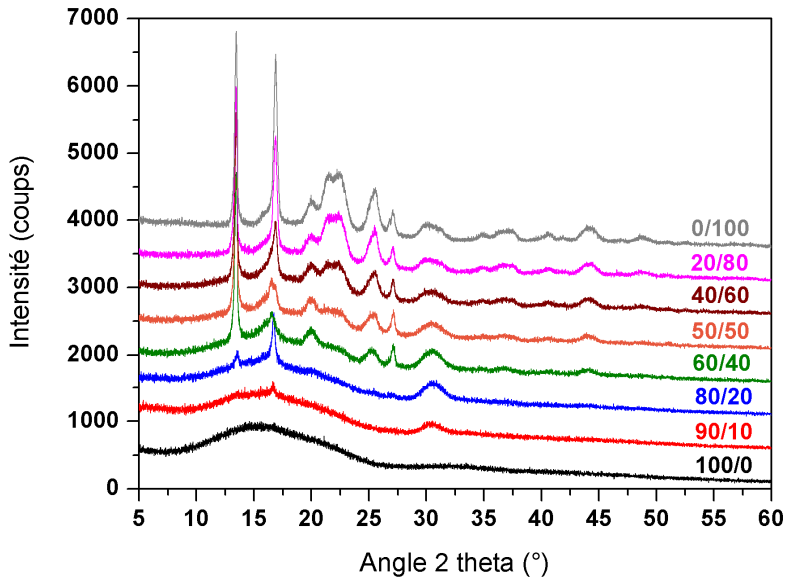


Figure IV.14 : *Diffractogrammes des mélanges PLA/PHBV sur toute la gamme de composition*

Un très léger pic de diffraction commence à apparaître pour 2θ = 16,8° pour le mélange PLA/PHBV de composition 90/10. A partir de 20 % en masse de PHBV dans le mélange, les deux pics de diffraction principaux du PHBV (pour 2θ = 13,4° et 16,8°) sont visibles. Plus la fraction massique de PHBV dans le mélange est élevée, plus la cristallinité est importante. Enfin, aucun décalage des différents pics de diffraction n'est observé.

Cette courte étude réalisée par diffraction des rayons X nous a permis de montrer que le PHBV cristallise dans les mélanges avec le PLA même lorsqu'il se trouve en quantité faible (10 % en masse), alors que le PLA reste amorphe. Dans la partie suivante, nous caractériserons la morphologie des différents mélanges réalisés au cours de ce travail.

III. Etude de la morphologie des mélanges

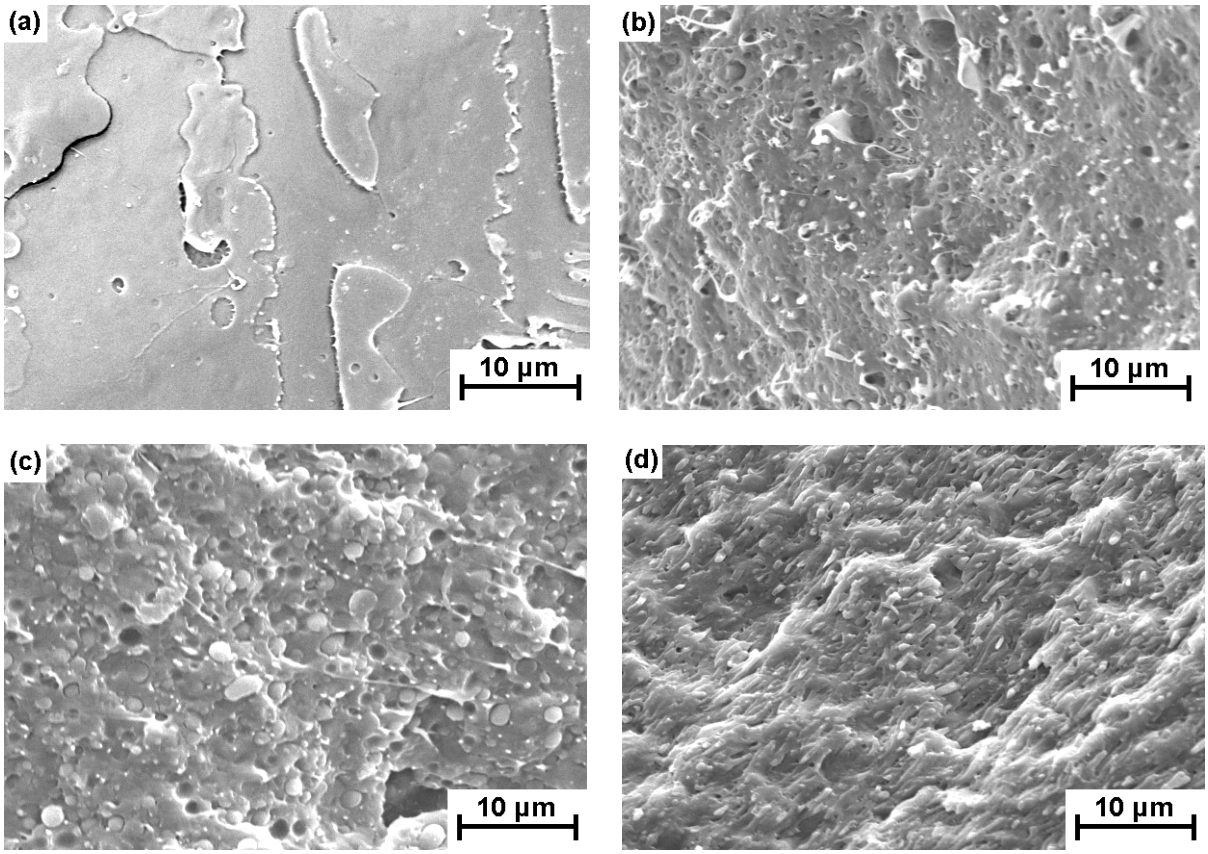
Les types de morphologies et la taille des domaines dispersés dans les mélanges de polymères sont des facteurs importants qui déterminent leurs propriétés physiques et leur comportement rhéologique. En outre, l'étude de la morphologie permet d'établir une relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques. Dans cette partie, nous nous proposons de caractériser la morphologie des mélanges de PLA et de PHBV sur toute la gamme de composition ainsi que celles d'autres mélanges contenant du Lotader GMA et du PBAT.

III.1. Mélanges PLA/PHBV

La caractérisation morphologique des mélanges PLA/PBHV a été réalisée par deux techniques différentes : la microscopie électronique à balayage et la microscopie optique en réflexion (décrites dans le Chapitre 2, Partie III.2). Sauf indication contraire, toutes les observations ont été faites sur des mélanges réalisés en mélangeur interne dans les conditions optimales déterminées dans le Chapitre 3 (165°C – 60 tr/min – 6 min).

III.1.1. Microscopie électronique à balayage

Dans un premier temps, la morphologie des mélanges PLA/PHBV a été observée à l'aide d'un MEB Philips XL 30 E-SEM. La Figure IV.15 présente des clichés obtenus pour différentes compositions sur des échantillons cryofracturés après immersion dans l'azote liquide, puis métallisés.



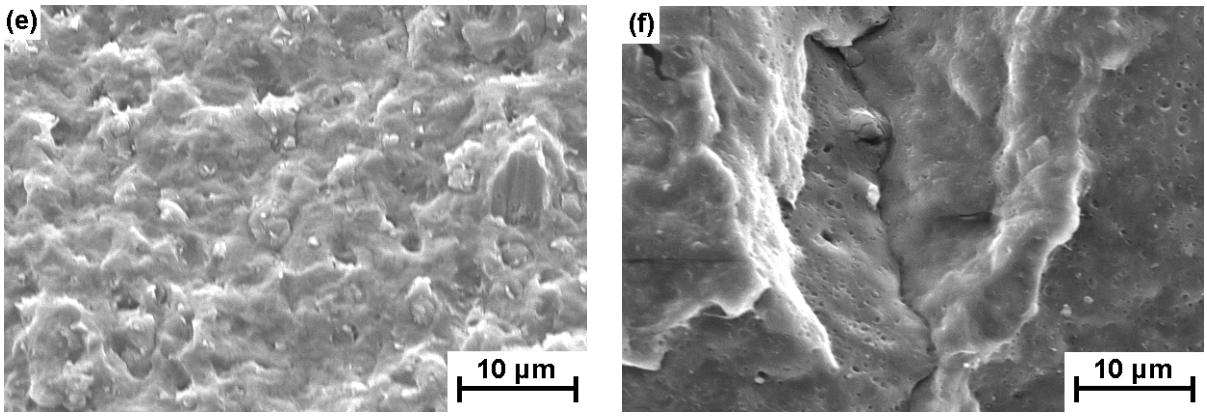


Figure IV.15 : *Observations au MEB de faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique sur des échantillons de mélanges PLA/PHBV sortis du mélangeur interne : (a) 100/0 (PLA pur) ; (b) 80/20 ; (c) 70/30 ; (d) 50/50 ; (e) 20/80 ; (f) 0/100 (PHBV pur)*

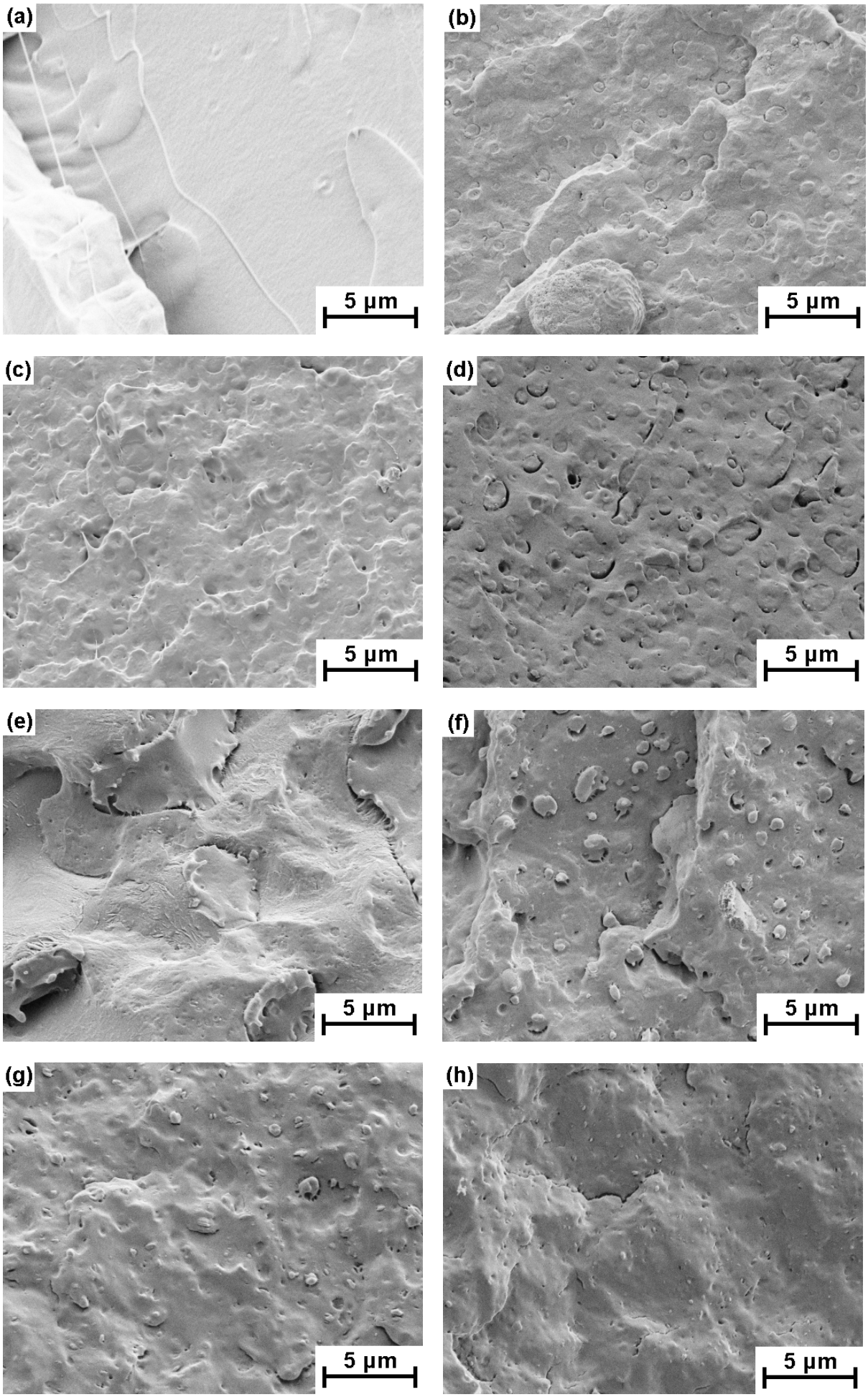
On constate que la rupture est très nette dans le cas du PLA 3051D (Figure IV.15a) ; le faciès de rupture est typique d'un polymère fragile, avec des surfaces très lisses et des arêtes aigues. La fragilité du PLA a été observée par de nombreux auteurs [Arakawa et al., 2006 ; Zhang et al., 2012]. En revanche, sur l'échantillon de PHBV pur (Figure IV.15f), l'aspect de surface est « granuleux » ; on peut observer de très petites inclusions et leurs empreintes ; il s'agit probablement des stabilisants et des agents nucléants ajoutés au PHBV par le producteur.

Les mélanges PLA/PHBV présentant un taux de phase dispersée de 20 ou 30 % en masse présentent une structure nodulaire ; elle est particulièrement visible pour la composition 70/30 (Figure IV.15c). Cependant, pour les mélanges comportant 10 % en masse de phase dispersée, les deux polymères n'ont pas pu être clairement discernés.

La morphologie observée pour le mélange de composition 50/50 semble être co-continue (Figure IV.15d). Cependant, le contraste entre les deux phases est limité et il est relativement difficile de différencier le PLA et le PHBV.

Il apparaît important de noter que, comme nous le verrons plus loin dans cette partie, le PHBV se dégrade rapidement sous l'effet de la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon, ce qui nous empêche d'obtenir des clichés à des grandissements importants avec ce microscope.

D'autres observations ont permis d'approfondir l'étude de la morphologie des mélanges PLA/PHBV issus du mélangeur interne. Elles ont été réalisées avec un MEB Zeiss Supra 40 FEG-SEM (arrivé nouvellement au sein du laboratoire), qui permet d'obtenir des images de meilleure résolution qu'avec le MEB Philips XL 30 E-SEM et qui a l'avantage de pouvoir fonctionner avec une tension d'accélération faible (3 kV au lieu de 10 kV précédemment). La Figure IV.16 présente des clichés obtenus pour différentes compositions sur des échantillons de mélanges PLA/PHBV cryofracturés après immersion dans l'azote liquide et métallisés.


(a)
5 µm
(b)
5 µm
(c)
5 µm
(d)
5 µm
(e)
5 µm
(f)
5 µm
(g)
5 µm
(h)
5 µm

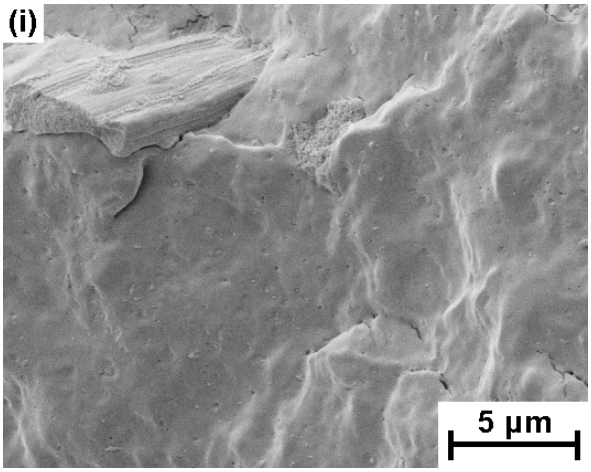


Figure IV.16 : *Observations au MEB de faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique sur des échantillons de mélanges PLA/PHBV sortis du mélangeur interne : (a) 100/0 (PLA pur) ; (b) 90/10 ; (c) 80/20 ; (d) 70/30 ; (e) 50/50 ; (f) 30/70 ; (g) 20/80 ; (h) 10/90 ; (i) 0/100 (PHBV pur)*

Pour les polymères purs, on observe le même type de morphologie que précédemment. On peut remarquer la présence d'une charge nettement visible sur le cliché (coin supérieur gauche) réalisé sur le PHBV pur (Figure IV.16i).

Pour les mélanges contenant du PLA et du PHBV en proportions sensiblement égales (compositions 40/60 à 60/40), des grands domaines interpénétrés (de taille de l'ordre de 10 µm) ont pu être observés, semblant confirmer l'existence d'une structure co-continue.

Enfin, une morphologie nodulaire a été mise en évidence pour les mélanges contenant de 10 à 30 % en masse de phase dispersée (PHBV ou PLA). L'adhésion entre les phases semble mauvaise, excepté pour les compositions 90/10 et 80/20.

La Figure IV.17 montre les distributions de taille de nodules de PHBV pour deux compositions de mélanges PLA/PHBV. Les analyses de taille ont été réalisées manuellement en utilisant les logiciels de traitement d'images Visilog et Archimed. A cause des faibles différences de densité électronique entre le PLA et le PHBV, le contraste entre la matrice et la phase dispersée n'est pas suffisant pour effectuer une analyse d'image automatisée. La mesure de taille des particules a donc été réalisée manuellement. Au moins trois clichés différents ont été analysés pour chaque composition de mélange.

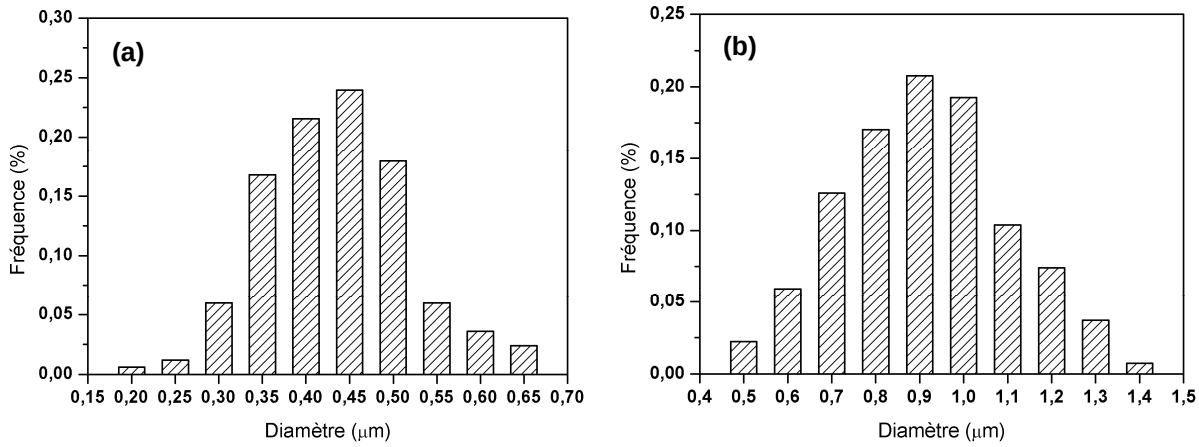


Figure IV.17 : *Distributions de taille en fréquence des nodules de PHBV pour deux compositions de mélanges PLA/PHBV : (a) 90/10 ; (b) 80/20*

Les diamètres moyens en nombre D_n et en volume D_v ont été calculés en utilisant les relations (4.3) et (4.4) :

$$D_n = \frac{\sum_i d_i N_i}{\sum_i N_i} \qquad (4.3) \qquad\qquad D_v = \sqrt[3]{\frac{\sum_i d_i^3 N_i}{\sum_i N_i}} \qquad (4.4)$$

L'indice de polydispersité Ip, défini par le rapport D_v/D_n a également été déterminé. Les distributions des mélanges PLA/PHBV contenant de 5 à 30 % de PHBV sont relativement étroites, comme le montrent les valeurs données dans le Tableau IV.11 (Ip compris entre 1,05 et 1,11).

Φ_{PHBV} (%)	D_n (µm)	D_v (µm)	Ip	L (µm)
5	0,28	0,31	1,11	0,33
10	0,41	0,43	1,05	0,30
15	0,54	0,56	1,05	0,28
20	0,89	0,95	1,06	0,34
25	1,16	1,28	1,11	0,32
30	1,30	1,37	1,06	0,27

Tableau IV.11 : *Diamètres moyens en nombre et en volume, indice de polydispersité et distance interparticulaire, calculés pour différents taux de phase dispersée de PHBV dans le PLA*

La distance interparticulaire (ou internodulaire) L a été calculée en utilisant la relation (4.5). Wu (1985) a montré qu'il s'agissait d'un critère morphologique très important dans le cadre du renforcement dans les mélanges de polymères (voir Chapitre 1, Partie II.4).

$$L = D_n \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \qquad (4.5)$$

avec D_n le diamètre moyen des particules et ϕ la fraction volumique de phase dispersée.

Le renforcement par un élastomère est effectif si la distance interparticulaire est inférieure à la distance interparticulaire critique L_{crit}.

Les différents paramètres calculés à partir des clichés de la morphologie nodulaire des mélanges PLA/PHBV comportant entre 5 et 30 % de PHBV sont donnés dans le Tableau IV.11. On peut constater que les distances interparticulaires calculées sont relativement constantes (valeurs comprises entre 0,27 et 0,34 µm). Elles sont inférieures aux diamètres moyens en nombre et en volume des nodules de PHBV, hormis pour la composition 95/5, pour laquelle les nodules sont très petits.

L'évolution du diamètre moyen en nombre D_n des nodules de PHBV en fonction de la fraction volumique en PHBV dans les mélanges PLA/PHBV est montrée sur la Figure IV.18. L'augmentation du diamètre moyen en fonction de la fraction volumique de PHBV semble être linéaire. Elle peut s'expliquer par le phénomène de coalescence.

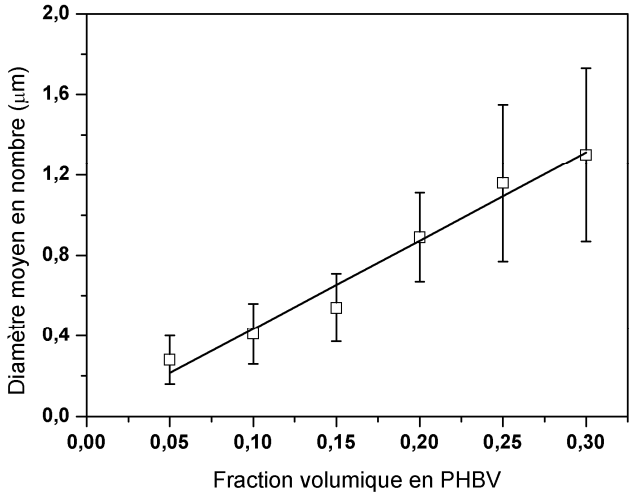


Figure IV.18 : *Evolution du diamètre moyen en nombre D_n des nodules de PHBV en fonction de la fraction volumique en PHBV dans les mélanges PLA/PHBV réalisés en mélangeur interne*

Remarque : L'évolution de la taille des nodules de PLA dans les mélanges majoritaires en PHBV n'a pas pu être analysée précisément en raison notamment des inclusions « artificielles » présentes dans le PHBV qui faussent les mesures de taille. Cependant, d'après les clichés obtenus pour ces mélanges, la taille des nodules de PLA semble augmenter avec la fraction volumique en PLA (Figure IV.16 f, g et h).

Nous verrons dans le Chapitre 5 que la composition de mélange PLA/PHBV 90/10 a des propriétés spécifiques (allongement à la rupture important). Dans le cadre de l'étude de ces propriétés, cette composition a aussi été préparée par extrusion bi-vis. La Figure IV.19 montre des clichés obtenus pour deux vitesses de rotation des vis différentes sur des échantillons de mélanges PLA/PHBV (composition 90/10) cryofracturés après immersion dans l'azote liquide et métallisés.

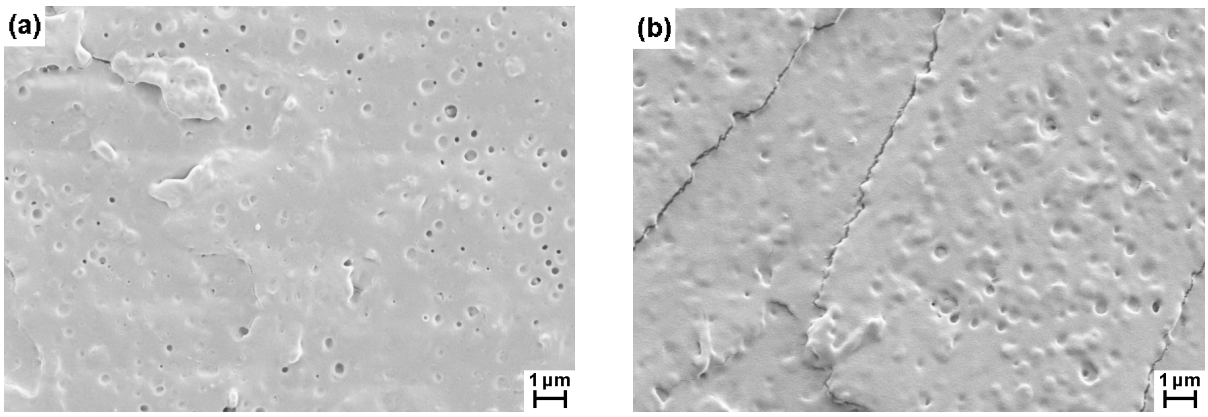


Figure IV.19 : *Observations au MEB de faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique sur des échantillons de mélanges PLA/PHBV de composition 90/10 réalisés par extrusion bi-vis : (a) à 100 tr/min ; (b) à 200 tr/min*

La morphologie obtenue est similaire à celle observée précédemment sur la même composition de mélange réalisée en mélangeur interne : les nodules de PHBV sont bien dispersés dans la matrice de PLA. De plus, la vitesse de rotation des vis ne semble pas avoir d'influence importante sur la morphologie.

La distribution de taille de nodules de PHBV du mélange PLA/PHBV de composition 90/10 réalisé par extrusion bi-vis à 100 tr/min est très proche de celle calculée pour le mélange de même composition réalisé en mélangeur interne (Figure IV.20). On obtient des valeurs similaires pour les diamètres moyens en nombre et en volume, l'indice de polydispersité et la distance interparticulaire : D_n = 0,39 µm, D_v = 0,41 µm, Ip= 1,06 et L = 0,29 µm.

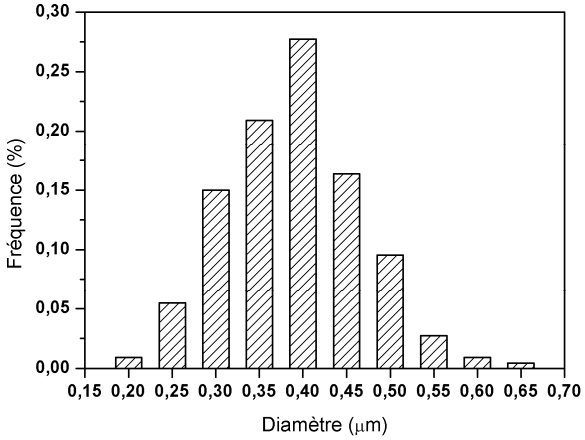


Figure IV.20 : *Distribution de taille en fréquence des nodules de PHBV pour le mélange PLA/PHBV de composition 90/10 réalisé par extrusion bi-vis à 100 tr/min*

III.1.2. Microscopie optique en réflexion

Nous avons vu sur les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage que les mélanges PLA/PHBV en proportions équivalentes semblaient montrer une structure co-continue. Cependant, le contraste entre le PHBV et le PLA est faible, ce qui ne permet pas de distinguer

clairement les deux phases. Nous avons donc utilisé une autre méthode optique, la microscopie optique en réflexion sur des échantillons polis, afin de vérifier que la morphologie est bien co-continue. Avant observation, les échantillons issus du mélangeur interne sont découpés puis enrobés avec une résine thermodurcissable et leur surface est polie minutieusement. La méthodologie pour la préparation des échantillons par polissage est décrite dans le Chapitre 2, Partie III.2.2.

a) Observations d'échantillons polis au microscope optique en réflexion

La Figure IV.21 présente deux clichés obtenus pour un mélange PLA/PHBV de composition 50/50 à des grossissements différents. On observe clairement deux domaines interpénétrés distincts, correspondant à des phases co-continues.

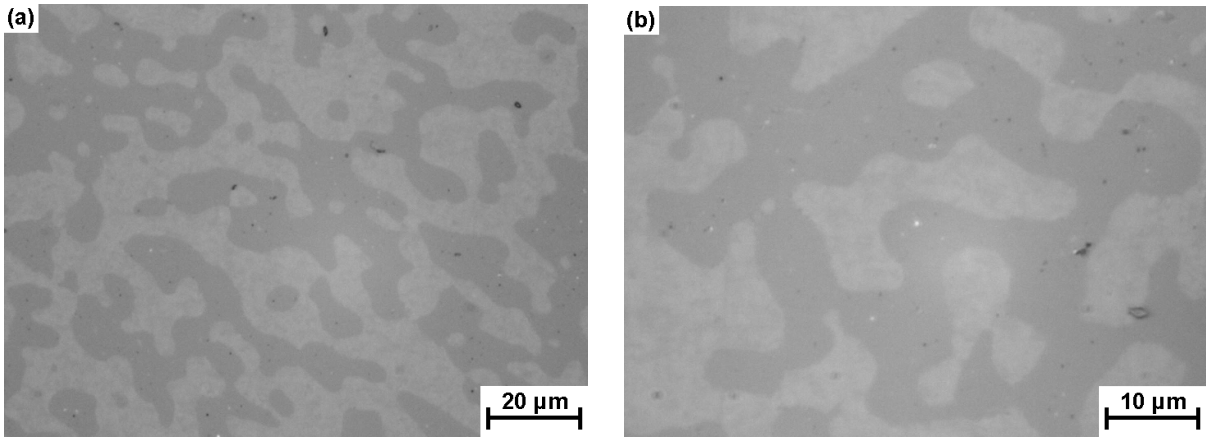


Figure IV.21 : *Observations au microscope optique en réflexion d'un échantillon poli de mélange PLA/PHBV de composition 50/50 avec deux grossissements différents*

Des observations ont été réalisées sur toute la gamme de composition de mélanges PLA/PHBV. Les clichés obtenus pour les mélanges contenant de 30 à 70 % de PHBV sont montrés sur la Figure IV.22. On peut clairement voir la transition entre la morphologie nodulaire (compositions 70/30 et 30/70) et la morphologie co-continue (de 40 à 60 % de PHBV). En particulier, on peut observer pour les compositions 60/40 et 40/60 la coexistence de phases interpénétrées et de nodules d'un diamètre de quelques microns. La phase claire semble correspondre au PHBV et la phase sombre au PLA (d'après la corrélation entre la morphologie observée et les proportions respectives des deux polymères).

Pour les mélanges contenant une faible quantité de phase dispersée (fraction volumique inférieure ou égale à 20 %), le contraste entre les deux phases et la résolution du microscope sont trop faibles, ce qui ne nous a pas permis de mettre clairement en évidence la morphologie nodulaire observée précédemment à l'aide du microscope électronique à balayage.

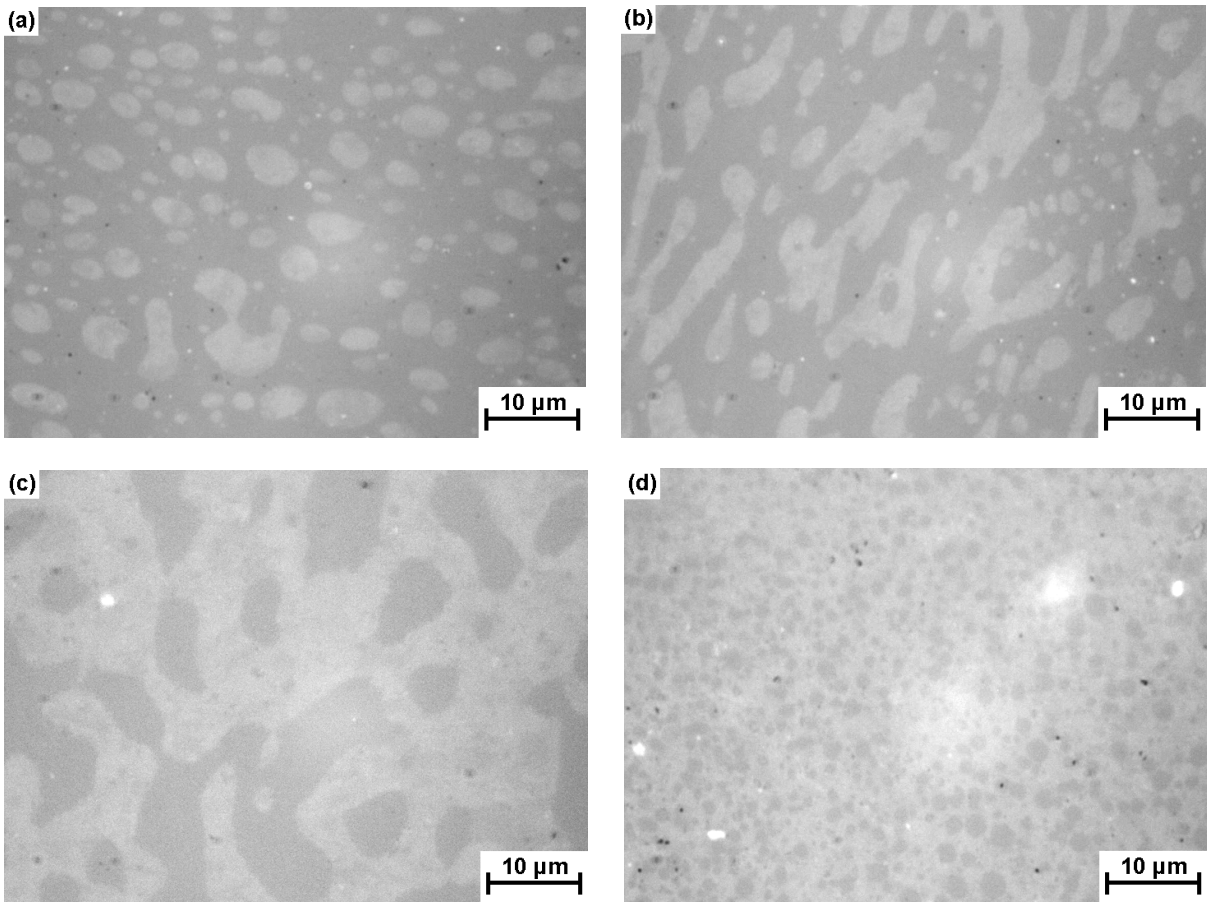


Figure IV.22 : *Observations au microscope optique en réflexion d'échantillons polis de mélanges PLA/PHBV de compositions différentes : (a) 70/30 ; (b) 60/40 ; (c) 40/60 ; (d) 30/70*

Remarque : Les domaines co-continus et les nodules sont plus ou moins allongés selon l'endroit observé sur les différents échantillons. Ceci s'explique par le fait que les mélanges peuvent subir des contraintes locales lorsqu'ils sont encore à l'état fondu au moment de leur récupération après l'étape de malaxage en mélangeur interne.

La **dissolution sélective** est une méthode utile et efficace permettant de mettre en évidence plus facilement les morphologies dans les mélanges de polymères. Cependant, la structure chimique du PLA et du PHBV étant très proches, il est difficile de trouver un bon solvant de l'un qui ne soit pas un solvant de l'autre. Toutefois, selon Zhang et al. (1996), le toluène est un bon solvant du PLA et un mauvais solvant du PHB. Des essais de dissolution ont donc été réalisés avec différents échantillons de PLA, de PHBV et de mélanges PLA/PHBV : d'abord à température ambiante sous agitation magnétique, puis en chauffant. Pour voir si l'essai est concluant, des mesures de l'indice de réfraction du solvant pur et du solvant après la tentative de dissolution ont été faites à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Aucune variation d'indice de réfraction (n = 1,4955) n'a pu être observée, ce qui permet d'affirmer que le toluène ne dissout aucun des deux polymères étudiés dans les conditions expérimentales suivies.

Nous verrons par la suite que la nature des différentes phases observées peut être révélée en se servant de la faculté du PHBV à se dégrader sous l'effet de la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon lors d'observations de microscopie électronique à balayage.

b) Observations d'échantillons polis au microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage Philips XL 30 E-SEM a été utilisé en mode environnemental (sous pression contrôlée) afin d'observer la surface polie d'un échantillon de mélange 50/50. On retrouve sur les clichés obtenus la morphologie co-continue, observée précédemment à l'aide du microscope optique en réflexion (Figure IV.23).

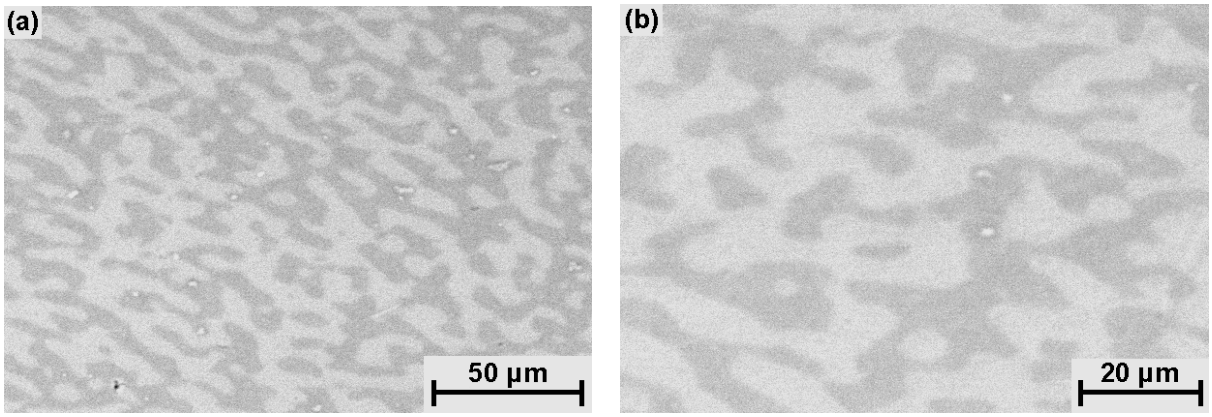


Figure IV.23 : *Observations au MEB d'un échantillon poli de mélange PLA/PHBV de composition 50/50 avec deux grossissements différents*

L'analyse de spectroscopie de rayons X (EDS) permet de faire des analyses chimiques locales (spectres et cartographies X) lors de l'observation au microscope électronique à balayage. Dans le cas des mélanges PLA/PHBV, les analyses réalisées n'ont pas permis de déterminer à quels polymères correspondent les phases claires et sombres (Figure IV.23), car les structures chimiques des deux constituants du mélange sont très similaires. En outre, lorsque l'on focalise trop longtemps le faisceau électronique sur une zone de taille réduite, l'échantillon est très rapidement dégradé en surface. Cette caractéristique des mélanges PLA/PHBV étudiés a cependant permis de déterminer la nature de chaque phase. En effet, nous nous sommes aperçus qu'à partir d'un grandissement de l'ordre de 2000 fois (en mode environnemental), le PHBV se dégradait très rapidement sous l'effet de la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon. C'est également le cas pour le PLA, mais la dégradation est beaucoup plus lente à ce grandissement que pour le PHBV.

La Figure IV.24 présente deux clichés de la même zone d'un échantillon de mélange 50/50, pris avec un intervalle de temps de quelques dizaines de secondes. On constate que les zones qui apparaissent en clair sur l'image de gauche sont très rapidement dégradées. Cette dégradation a lieu lors du balayage lent réalisé lors de l'acquisition du premier cliché (le deuxième cliché est alors pris très rapidement pour éviter d'endommager trop la surface de l'échantillon, ce qui explique sa faible

résolution). On peut donc conclure que la phase claire correspond au PHBV (se dégradant rapidement) et que la phase sombre correspond au PLA.

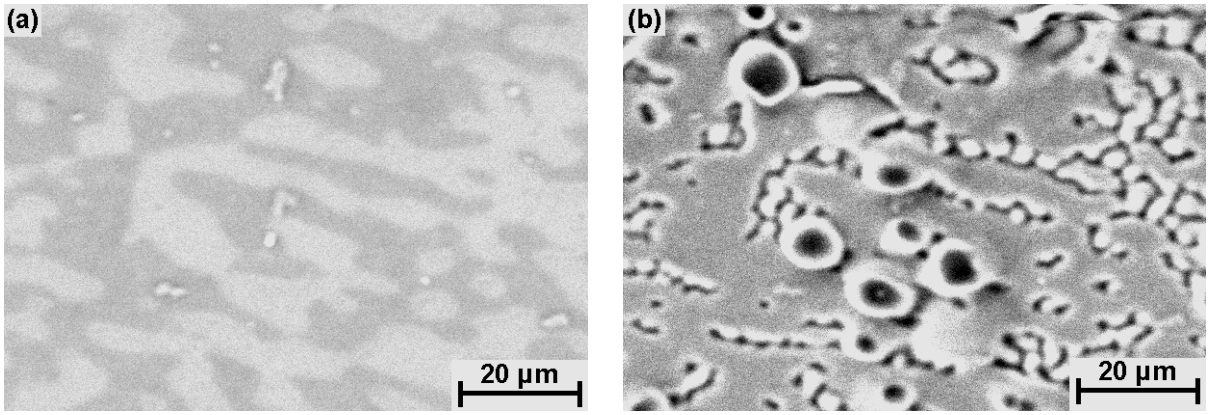


Figure IV.24 : *Observations au MEB de la même zone d'un échantillon poli de mélange PLA/PHBV de composition 50/50 : (a) premier cliché, pris avec un balayage lent ; (b) second cliché, pris avec un balayage rapide*

Dans cette première partie sur l'étude des mélanges PLA/PHBV, nous avons pu mettre en évidence différents types de morphologies en fonction de la fraction volumique de chacun des polymères : soit des nodules de PLA au sein d'une matrice de PHBV, soit une structure co-continue avec des phases interpénétrées, soit des nodules de PHBV au sein d'une matrice de PLA. Les deux catégories de morphologies (nodulaire et co-continue) observées pour les mélanges de PLA et de PHBV sont classiques pour les mélanges de polymères immiscibles réalisés à l'état fondu [Li et al., 2002 ; Castro et al., 2005].

III.2. Autres mélanges à base de PLA et de PHBV

La morphologie d'autres mélanges à base de PLA et de PHBV a également été caractérisée. Dans cette partie, nous nous intéressons à la morphologie des mélanges PLA/PHBV contenant du Lotader GMA ainsi qu'à celle de mélanges avec du PBAT.

III.2.1. Mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader GMA

a) Observation d'échantillons cryofracturés

La morphologie des mélanges PLA/PHBV/Lotader a d'abord été observée à l'aide du MEB Zeiss Supra 40 FEG-SEM sur des échantillons issus du mélangeur interne, cryofracturés après immersion dans l'azote liquide, puis métallisés. La Figure IV.25 compare les clichés obtenus pour des mélanges PLA/PHBV et PLA/PHBV/Lotader de différentes compositions.

La morphologie observée est nodulaire dans les deux cas, mais il apparaît difficile de distinguer les différents polymères (PHBV et Lotader) dans les mélanges contenant 5 % en masse de

Lotader. En faisant une comparaison entre les mélanges 90/10/0 et 90/10/5, il semble que le Lotader forme des gouttes plus grandes que le PHBV au sein de la matrice de PLA.

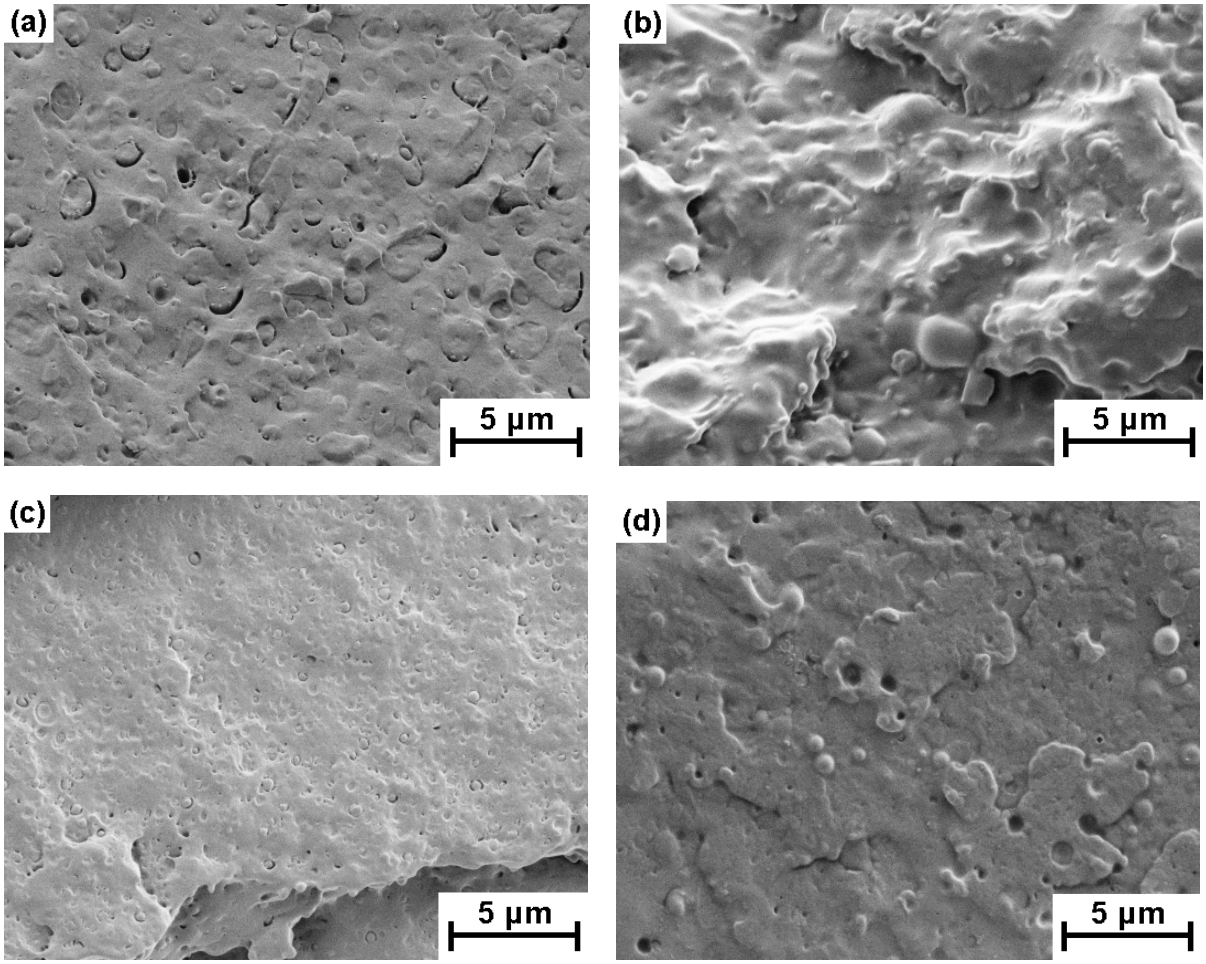


Figure IV.25 : *Observations au MEB de faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique sur des échantillons de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA sortis du mélangeur interne : (a) 70/30/0 ; (b) 70/30/5 ; (c) 90/10/0 ; (d) 90/10/5*

La Figure IV.26 compare les clichés obtenus pour des mélanges contenant du PLA et du PHBV en proportions égales et différents taux massiques de Lotader. Il semble qu'il y ait co-continuité des phases PLA et PHBV dans tous les cas et que le Lotader soit présent sous la forme d'inclusions de tailles et de formes variées. En outre, le Lotader ne semble pas très bien dispersé dans la matrice avec les conditions de mélange utilisées. Des observations sur des échantillons polis permettront de mieux caractériser les morphologies obtenues.

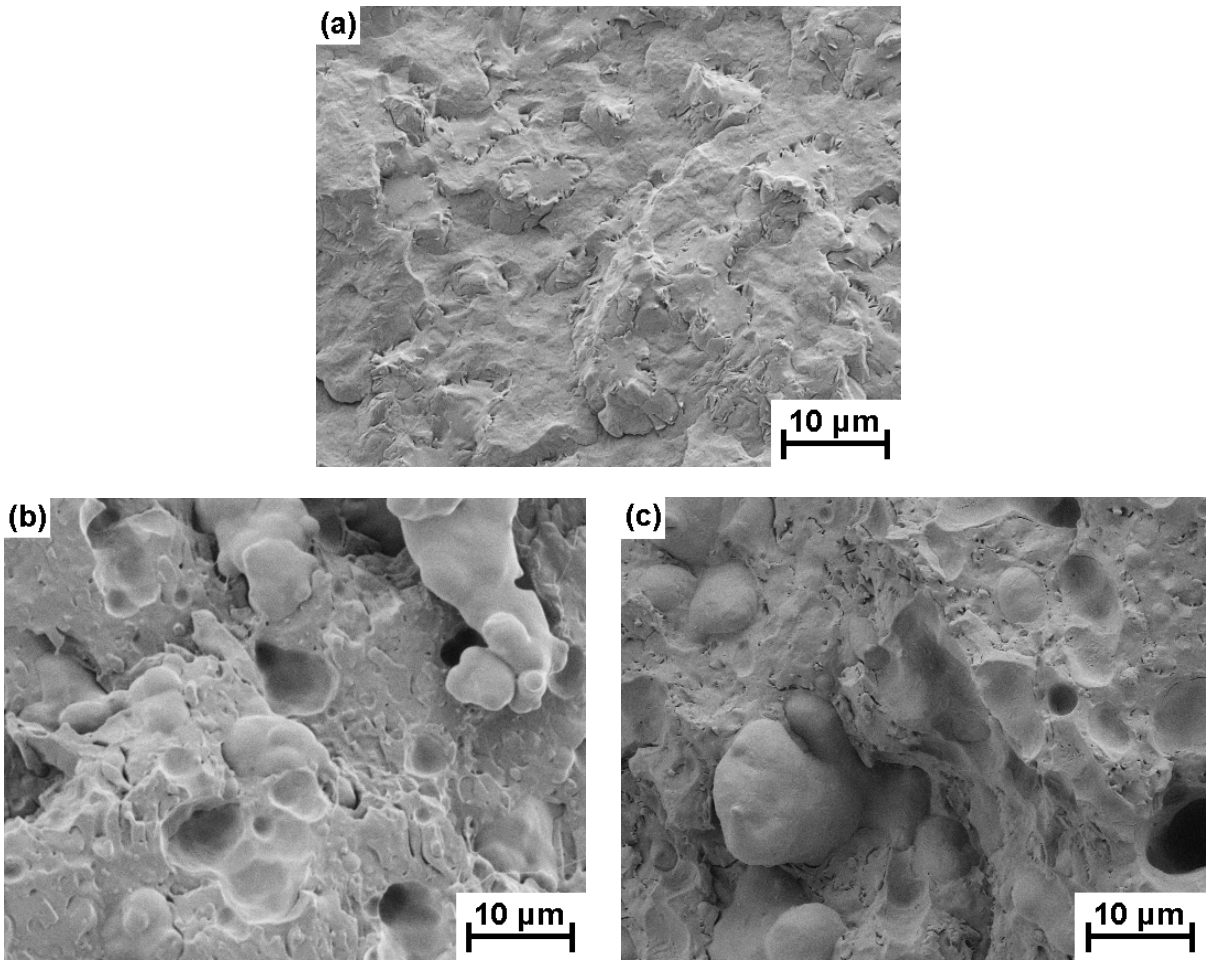


Figure IV.26 : *Observations au MEB de faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique sur des échantillons de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA sortis du mélangeur interne : (a) 50/50/0 ; (b) 50/50/10 ; (c) 50/50/20*

D'autres observations ont été réalisées sur des échantillons cryofracturés de mélanges binaires PLA/Lotader de différentes compositions (Figure IV.27). La morphologie obtenue est nodulaire, avec un diamètre moyen des inclusions de Lotader d'environ 300 à 600 nm pour les trois compositions. On constate que la dispersion du Lotader dans le PLA est relativement bonne. Cependant, l'adhésion semble mauvaise ; en effet, on peut observer un grand nombre de décohésions des nodules de Lotader au sein de la matrice de PLA.

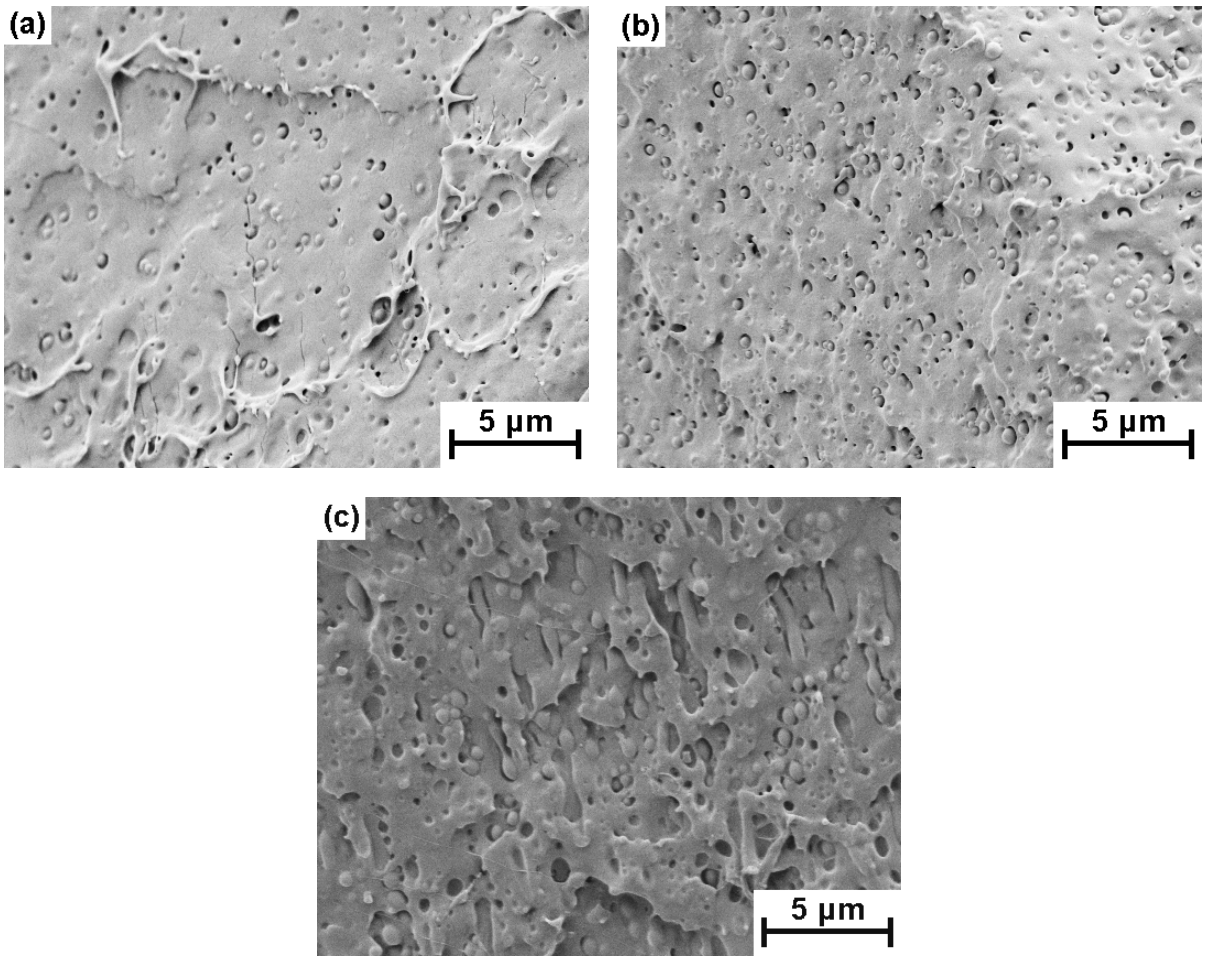
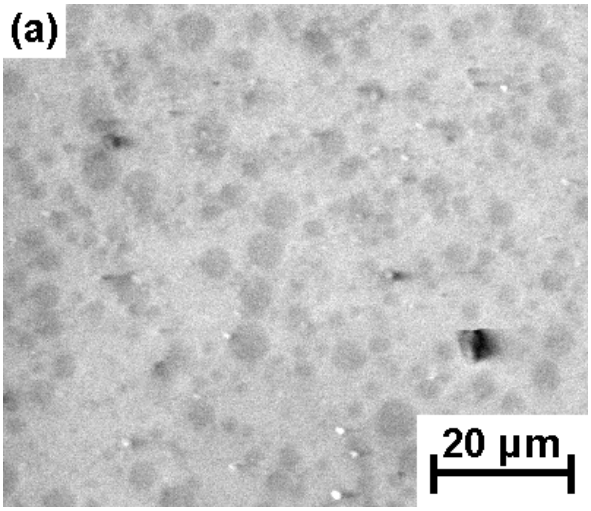


Figure IV.27 : *Observations au MEB de faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique sur des échantillons de mélanges PLA/Lotader sortis du mélangeur interne : (a) 98/2 ; (b) 95/5 ; (c) 90/10*

b) Observation d'échantillons polis

La morphologie des mélanges PLA/PHBV/Lotader a également été observée à l'aide du MEB Philips XL 30 E-SEM en mode environnemental sur des échantillons (issus du mélangeur interne) enrobés avec une résine thermodurcissable et polis. La Figure IV.28 présente des clichés de mélanges PLA/PHBV/Lotader de composition 70/30 avec différents taux massiques de Lotader.



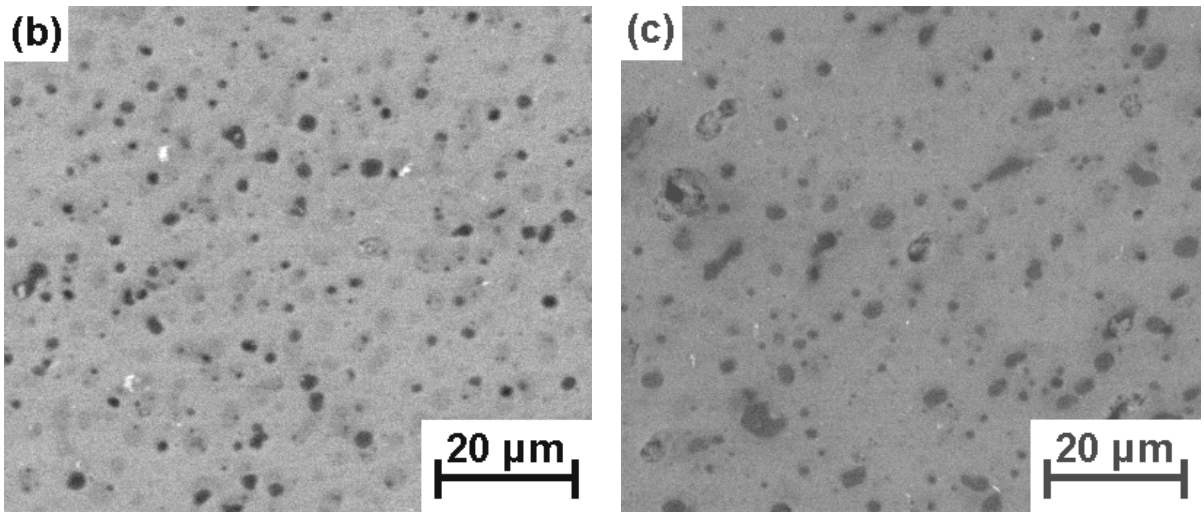


Figure IV.28 : *Observations au MEB d'échantillons polis de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA : (a) 70/30/0 ; (b) 70/30/5 ; (c) 70/30/10*

Les deux phases de PLA et de PHBV apparaissent dans les tons de gris sur les clichés, alors que le Lotader GMA apparaît en noir. La morphologie est clairement nodulaire, avec deux populations d'inclusions différentes (PHBV et Lotader). Le Lotader semble être localisé en majorité dans les nodules de PHBV, ce qui laisse à penser que le Lotader a plus d'affinités avec le PHBV.

Des observations réalisées sur les mélanges 100/0/10 et 90/10/10 sont montrées sur la Figure IV.29. Pour le mélange 90/10/10, il n'est pas possible de discerner la phase PHBV ; ceci était également le cas pour les mélanges binaires PLA/PHBV contenant moins de 20 % en masse de PHBV.

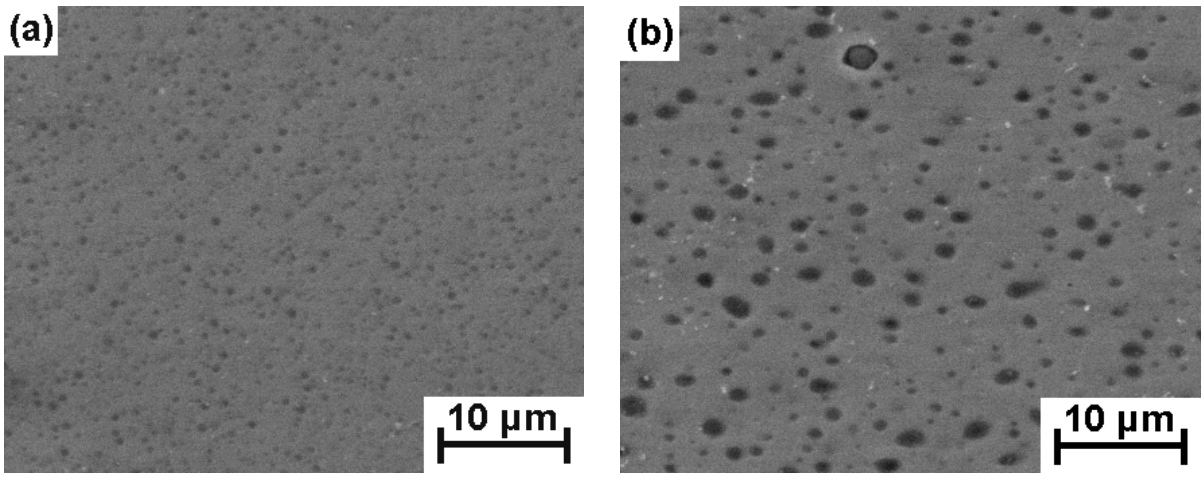


Figure IV.29 : *Observations au MEB d'échantillons polis de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA : (a) 100/0/10 ; (b) 90/10/10*

A taux massique de Lotader constant, on constate que les nodules de Lotader sont nettement plus petits dans les mélanges binaires PLA/Lotader que dans les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader. Dans les mélanges 100/0/10, toutes les gouttes de Lotader ont un diamètre nettement inférieur à 1 µm alors qu'elles dépassent parfois 2 µm pour le mélange 90/10/10. Le

contraste entre le Lotader et le PLA étant important, le diamètre moyen en nombre a pu être calculé de manière automatisée en utilisant le logiciel de traitement d'images Visilog. On obtient D_n = 0,5 µm pour la composition 100/0/10 et D_n = 0,9 µm pour la composition 90/10/10. Le Lotader semble donc se disperser nettement mieux dans le PLA seul que dans le PLA en présence de PHBV.

La Figure IV.30 présente des clichés de mélanges contenant du PLA et du PHBV en proportions égales (50/50) et différents taux massiques de Lotader. Ils ont été pris au MEB en mode environnemental sur des échantillons polis.

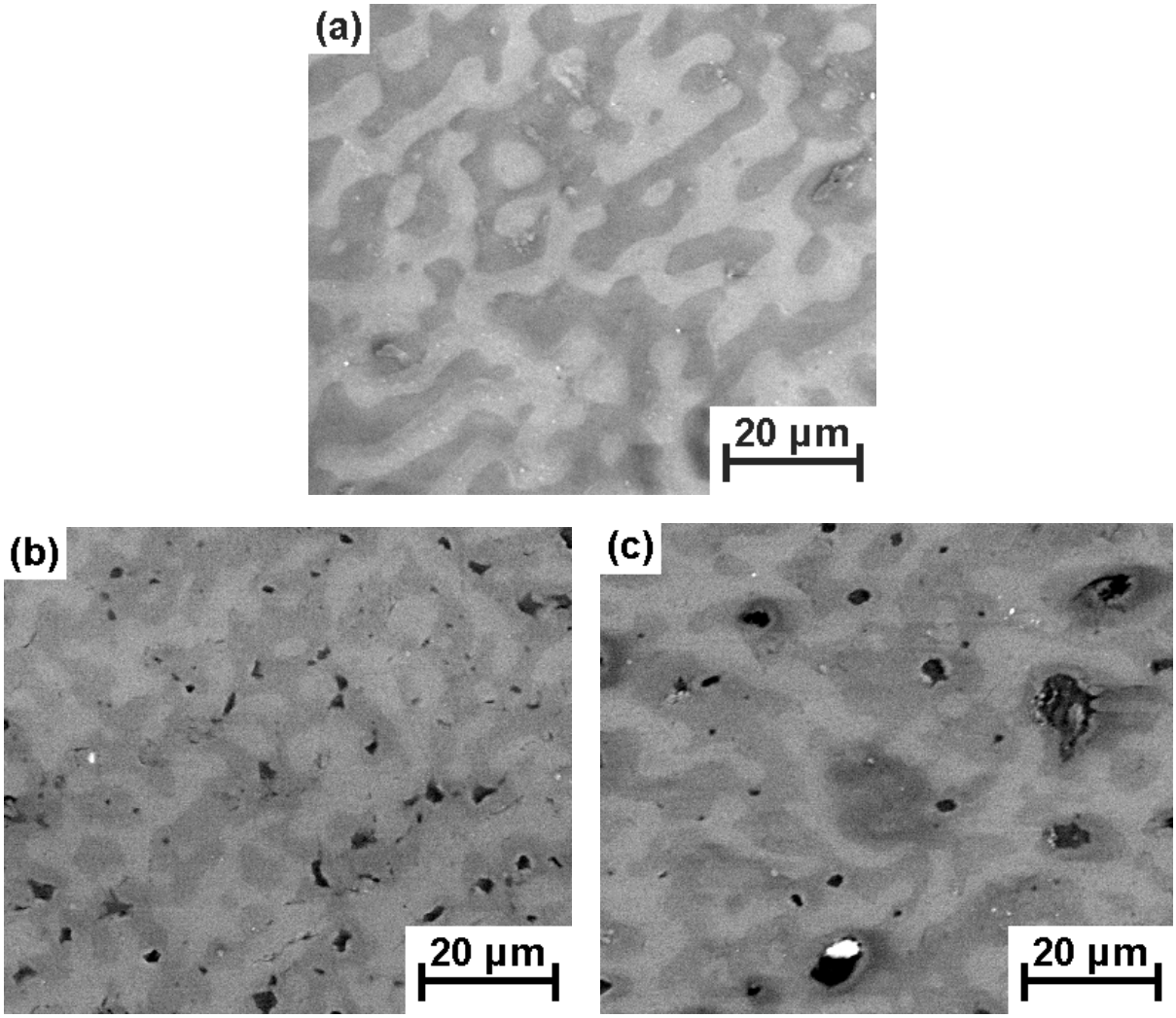


Figure IV.30 : *Observations au MEB d'échantillons polis de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA : (a) 50/50/0 ; (b) 50/50/10 ; (c) 50/50/20*

Ces clichés confirment que la co-continuité des phases PLA et PHBV est conservée en présence de Lotader GMA. Ce dernier se présente sous la forme d'inclusions ayant la plupart du temps une forme non sphérique et présentant une grande polydispersité en taille, confirmant les observations réalisées auparavant sur les échantillons cryofracturés. En outre, le Lotader semble être localisé préférentiellement dans la phase sombre, qui est ici le PHBV (inversion des contrastes par rapport aux observations montrées dans la Partie III.1).

A la lumière des différentes observations réalisées sur les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader, le Lotader ne semble pas agir comme compatibilisant au sein des mélanges PLA/PHBV. En effet, il se rassemble sous la forme d'inclusions et il n'est vraisemblablement pas (ou peu) présent à l'interface des deux phases de PLA et de PHBV. Confirmé par différentes observations, il semble que le Lotader ait plus d'affinités avec le PHBV que le PLA, car il est préférentiellement localisé dans la phase PHBV.

III.2.2. Mélanges avec PBAT

La Figure IV.31 présente les clichés obtenus pour différents types de mélanges à base de PBAT (PLA/PBAT et PHBV/PBAT). Les échantillons ont été prélevés après l'opération de malaxage en mélangeur interne, cryofracturés après immersion dans l'azote liquide et métallisés avant leur observation. Le but est notamment d'avoir une estimation de la taille et de la dispersion du PBAT dans le PLA en vue de la future comparaison des propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHBV et PLA/PBAT.

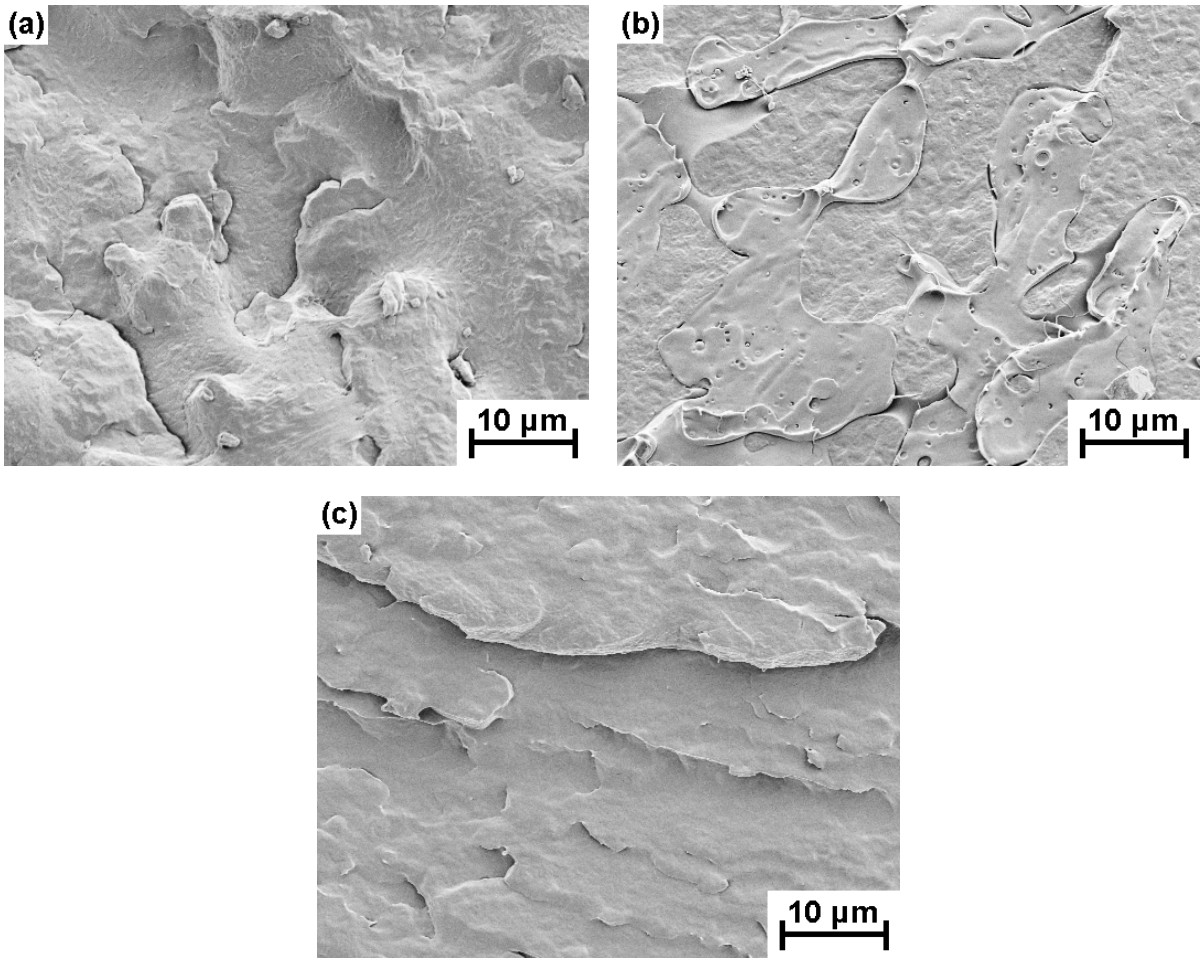


Figure IV.31 : *Observations au MEB de faciès de rupture obtenus par fracture cryogénique sur des échantillons sortis du mélangeur interne : (a) PHBV/PBAT 50/50 ; (b) PLA/PBAT 50/50 ; (c) PBAT pur*

Le PBAT seul a un aspect granuleux, à l'instar du PHBV seul. Il est donc difficile de distinguer les deux polymères dans la composition de mélange PHBV/PBAT 50/50 (Figure IV.31a). En revanche, on reconnaît clairement une structure co-continue pour le mélange PLA/PBAT de composition 50/50 (Figure IV.31b).

D'autre part, la structure du mélange PLA/PBAT de composition 90/10 est nodulaire (Figure IV.32). Le diamètre des inclusions de PBAT est compris entre 300 nm et environ 1 µm. L'adhésion semble être mauvaise, avec une décohésion importante des nodules au sein de la matrice de PLA.

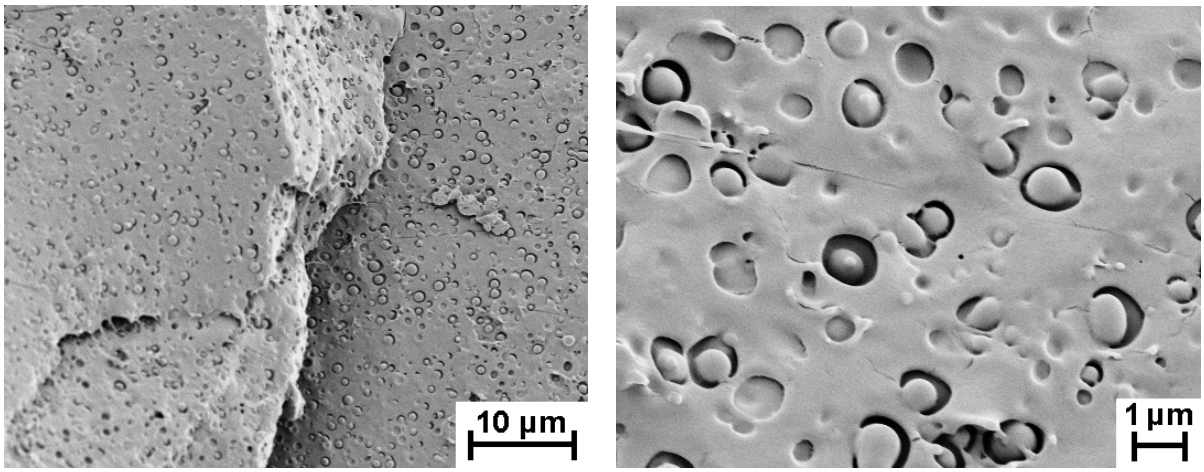


Figure IV.32 : *Observations au MEB d'un faciès de rupture obtenu par fracture cryogénique sur un échantillon de mélange PLA/PBAT de composition 90/10*

L'étude de la morphologie des différents mélanges à base de PLA, de PHBV, de Lotader et de PBAT sera utilisée dans le cadre de l'interprétation des résultats mécaniques dans le Chapitre 5. D'autres clichés réalisés sur des faciès de rupture de barreaux de choc permettront de compléter l'analyse de la morphologie des mélanges PLA/PHBV/Lotader.

Synthèse des résultats et conclusions

Dans le présent chapitre, la caractérisation thermique, structurale et morphologique des mélanges PLA/PHBV a été abordée. La morphologie de certains mélanges contenant du Lotader GMA et de quelques mélanges avec du PBAT a également été étudiée.

Lors de la caractérisation des composants initiaux (PLA et PHBV) par calorimétrie différentielle à balayage, nous avons mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés thermiques mesurées (histoire thermomécanique, étuvage avant l'essai, dégradation). En particulier, l'étuvage sous vide à 70°C permet de rajeunir le matériau et ainsi de supprimer le pic endothermique dû au vieillissement, mais il modifie le comportement du PLA lors de la première et la deuxième chauffe. L'étude des mélanges PLA/PHBV par DSC a montré l'immiscibilité des deux polymères sur toute la gamme de composition. En effet, les températures de transition vitreuse et de fusion des phases PLA et PHBV varient très peu en fonction de la composition de mélange.

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X a permis de confirmer que le PLA est complètement amorphe et que le PHBV utilisé dans cette étude est semi-cristallin. Elle a également permis de montrer que le PHBV cristallise dans les mélanges avec le PLA même lorsqu'il se trouve en quantité faible (10 % en masse).

Lors de l'étude de la morphologie des mélanges PLA/PHBV réalisés en mélangeur interne, nous avons mis en évidence différents types de morphologies en fonction de la fraction volumique de chacun des polymères : soit des nodules de PLA au sein d'une matrice de PHBV pour un taux de PLA inférieur à 40 %, soit une structure co-continue avec des phases interpénétrées pour des mélanges 40/60 à 60/40, soit des nodules de PHBV au sein d'une matrice de PLA pour un taux de PLA supérieur à 60 %. D'après les analyses de taille réalisées sur des mélanges PLA/PHBV comportant entre 5 et 30 % de PHBV, l'augmentation du diamètre moyen des nodules de PHBV en fonction de la fraction volumique de PHBV semble être linéaire. Concernant les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader, le Lotader ne semble pas être très bien dispersé dans les conditions de mélange utilisées. En revanche, il semble se disperser nettement mieux dans le PLA seul. Dans tous les cas, le Lotader se rassemble sous la forme d'inclusions et il ne semble pas modifier la morphologie des mélanges PLA/PHBV. Il n'a donc pas réellement une fonction de compatibilisant à l'interface comme nous le souhaitions initialement.

Après avoir caractérisé les propriétés rhéologiques, thermiques, structurales et morphologiques, nous nous intéresserons dans le chapitre suivant aux propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHBV ainsi que d'autres mélanges à base de PLA et/ou de PHBV.

Références bibliographiques

Arakawa K, Mada T, Park SD, Todo M, Tensile fracture behavior of a biodegradable polymer, poly(lactic acid), *Polymer Testing*, **2006**, 25(5):628-634.

Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA, Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate, *Journal of Materials Science*, **1984**, 19(9):2781-2794.

Blundell DJ, On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone), *Polymer*, **1987**, 28(13):2248-2251.

Cai H, Dave V, Gross RA, McCarthy SP, Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1996**, 34(16):2701-2708.

Castro M, Prochazka F, Carrot C, Cocontinuity in immiscible polymer blends: A gel approach, *Journal of Rheology*, **2005**, 49(1):149-160.

Celli A, Scandola M, Thermal properties and physical ageing of poly(L-lactic acid), *Polymer*, **1992**, 33(13):2699-2703.

Cheng ML, Chen PY, Lan CH, Sun YM, Structure, mechanical properties and degradation behaviors of the electrospun fibrous blends of PHBHHx/PDLLA, *Polymer*, **2011**, 52(6):1391-1401.

Di Lorenzo ML, Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100(4):3145-3151.

Fischer EW, Sterzel HJ, Wegner G, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Kolloid-Z. u. Z Polymere*, **1973**, 251(11):980-990.

Galego N, Rozsa C, Sanchez R, Fung J, Vazquez A, Tomas JS, Characterization and application of poly(β-hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials, *Polymer Testing*, **2000**, 19(5):485-492.

Grassie N, Murray EJ, Holmes PA, The thermal degradation of poly(-(D)-β-hydroxybutyric acid): Part 2 - Changes in molecular weight, *Polymer Degradation and Stability*, **1984**, 6(2):95-103.

Hufenus R, Reifler FA, Maniura-Weber K, Spierings A, Zinn M, Biodegradable bicomponent fibers from renewable sources: Melt-spinning of poly(lactic acid) and poly[(3-hydroxybutyrate)-*co*-(3-hydroxyvalerate)], *Macromolecular Materials and Engineering*, **2012**, 297(1):75-84.

Kawai T, Rahman N, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, Nakano M, et al., Crystallization and melting behavior of poly (L-lactic acid), *Macromolecules*, **2007**, 40(26):9463-9469.

Li JM, Ma PL, Favis BD, The role of the blend interface type on morphology in cocontinuous polymer blends, *Macromolecules*, **2002**, 35(6):2005-2016.

Pan P, Inoue Y, Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters, *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34(7):605-640.

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

Sweet GE, Bell JP, Multiple endotherm melting behavior in relation to polymer morphology, *Journal of Polymer Science: Part A-2: Polymer Physics*, **1972**, 10(7):1273-1283.

Wu S, Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening, *Polymer*, **1985**, 26(12):1855-1863.

Yasuniwa M, Sakamo K, Ono Y, Kawahara W, Melting behavior of poly(L-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process, *Polymer*, **2008**, 49(7):1943-1951.

Yoshie N, Saito M, Inoue Y, Structural transition of lamella crystals in a isomorphous copolymer, poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate), *Macromolecules*, **2001**, 34(26):8953-8960.

Zhang L, Xiong C, Deng X, Miscibility, crystallization and morphology of poly(β-hydroxybutyrate)/poly(*d*,*l*-lactide) blends, *Polymer*, **1996**, 37(2):235-241.

Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb AJ, Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC, *Macromolecules*, **2008**, 41(4):1352-1357.

Zhang K, Mohanty AK, Misra M, Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2012**, 4(6):3091-3101.

Chapitre 5 :
Etude des propriétés mécaniques

Ce chapitre traite de l'étude des propriétés mécaniques de différents mélanges, principalement à base de PLA et de PHBV. La caractérisation des propriétés au choc sera d'abord réalisée, puis les propriétés en traction seront examinées.

Dans la première partie, nous présenterons les propriétés au choc mesurées pour les mélanges PLA/PHBV et constaterons que les matériaux obtenus sont très fragiles. Nous verrons ensuite que l'ajout d'un modifiant choc permet d'améliorer considérablement la résilience du PLA et des mélanges PLA/PHBV. Par ailleurs, l'influence de différents modes de préparation des mélanges (mélangeur interne et extrusion bi-vis) et de mise en forme des barreaux de choc (compression et injection) sur les propriétés au choc obtenues sera évaluée.

Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons au comportement en traction uniaxiale des mélanges PLA/PHBV, ainsi que des mélanges de PLA avec différents polymères en tant que phases dispersées. En particulier, nous montrerons que, bien que le PLA et le PHBV purs aient un comportement mécanique fragile, les mélanges PLA/PHBV contenant une petite quantité de PHBV dispersée ont un allongement à la rupture très important dans les conditions de mesure choisies.

I. Propriétés au choc

La caractérisation des propriétés au choc est un aspect important dans l'étude des propriétés mécaniques des matériaux polymères. Dans cette partie, l'attention sera portée d'abord sur l'étude des propriétés au choc des mélanges de PLA et de PHBV, puis sur l'effet de l'ajout d'un modifiant choc (le Lotader GMA) dans la matrice PLA et dans les mélanges PLA/PHBV. L'influence de différents modes de préparation et de mise en forme sur les propriétés au choc sera étudiée. Pour ce faire, les mélanges de différentes compositions ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne et d'une extrudeuse bi-vis corotatives. Les échantillons ont été ensuite mis en forme par compression hydraulique et par injection. L'étude des propriétés au choc présentée ici s'articule en trois parties correspondant aux résultats obtenus avec les différents couples de méthodes utilisées pour le mélange et la mise en forme des barreaux de choc.

I.1. Mélanges réalisés en mélangeur interne et mis en forme par compression

I.1.1. Présentation des conditions de mise en forme des barreaux de choc

La caractérisation au choc Charpy a été faite sur des mélanges réalisés en mélangeur interne, broyés puis compressés de manière à former des barreaux aux dimensions 80 x 10 x 4 mm^3 (conformes à la norme ISO 179).

Dans un premier temps, des essais préliminaires ont permis d'identifier différents défauts sur les barreaux de choc réalisés par compression :

- la présence de bulles d'air (Figure V.1a), due principalement à un manque de matière et/ou un mauvais fluage du polymère pendant la phase de compression ;
- la présence de défauts en surface et d'inhomogénéités de couleur (Figure V.1b) ;
- la concavité de la surface, due au retrait important du polymère lors du refroidissement (en particulier dans le cas des mélanges riches en PLA).

Figure V.1 : *Défauts présents sur les barreaux de choc réalisés par compression : (a) bulles d'air dans un barreau de PLA pur ; (b) inhomogénéités dans un barreau de mélange PLA/PHBV*

Le mode opératoire utilisé pour la compression a pu être amélioré afin d'obtenir des barreaux présentant un minimum de défauts et irrégularités. Cependant, certains défauts comme la concavité de la surface ne peuvent pas être évités totalement. La Figure V.2 résume le protocole suivi pour la préparation des barreaux par compression à l'aide de la presse chauffante hydraulique CARVER (décrite dans le Chapitre 2, Partie II.3.2). Les paramètres utilisés pour la compression sont rassemblés dans le Tableau V.1.

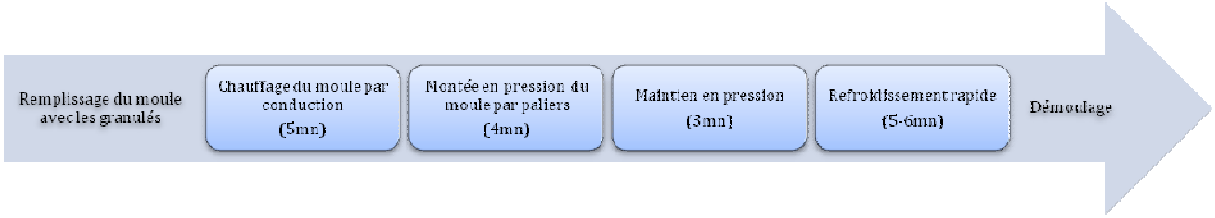


Figure V.2 : *Protocole suivi pour la préparation des barreaux de choc par compression*

Température	180°C
Pression initiale (chauffage par conduction)	quelques bar
Pression palier 1	80 bar
Pression palier 2	160 bar
Pression palier 3 et pression de maintien	250 bar
Température de fin de refroidissement	50°C

Tableau V.1 : *Paramètres utilisés pour la compression des barreaux*

Dans cette partie, tous les mélanges ont été réalisés en mélangeur interne dans les mêmes conditions (170°C – 6 min – 60 tr/min) avant d'être broyés et compressés. Comme cela a été précisé dans le Chapitre 2, Partie III.4.2, tous les barreaux réalisés sont entaillés et conditionnés pendant au moins 4 jours à 20°C et 50 % d'humidité relative avant les essais de choc (et ils sont testés dans les mêmes conditions).

I.1.2. Propriétés au choc de mélanges de PLA et de PHBV

Afin de caractériser les propriétés au choc des mélanges de PLA et de PHBV, des barreaux ont été réalisés par compression à partir de 6 compositions différentes (mélanges PLA/PHBV 100/0, 90/10, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100). Des barreaux ont également été préparés directement à partir de granulés de PLA et de PHBV (n'ayant donc pas subi d'étape de malaxage en mélangeur interne) afin de constituer une référence pour les matériaux purs ; ils sont notés par la suite « PLA » et « PHBV ».

La Figure V.3 montre les résultats de résilience au choc Charpy entaillé de deux séries d'échantillons de mélanges PLA/PHBV de différentes compositions préparés dans les mêmes conditions. La première série concerne les résultats obtenus avec un marteau d'énergie 5 Joules (Figure V.3a). Comme nous avons constaté que la capacité du marteau était trop importante et ne

permettait pas d'avoir une bonne précision, une deuxième série d'essais a été réalisée plus tard avec un marteau d'énergie plus faible, 1 Joule (Figure V.3b).

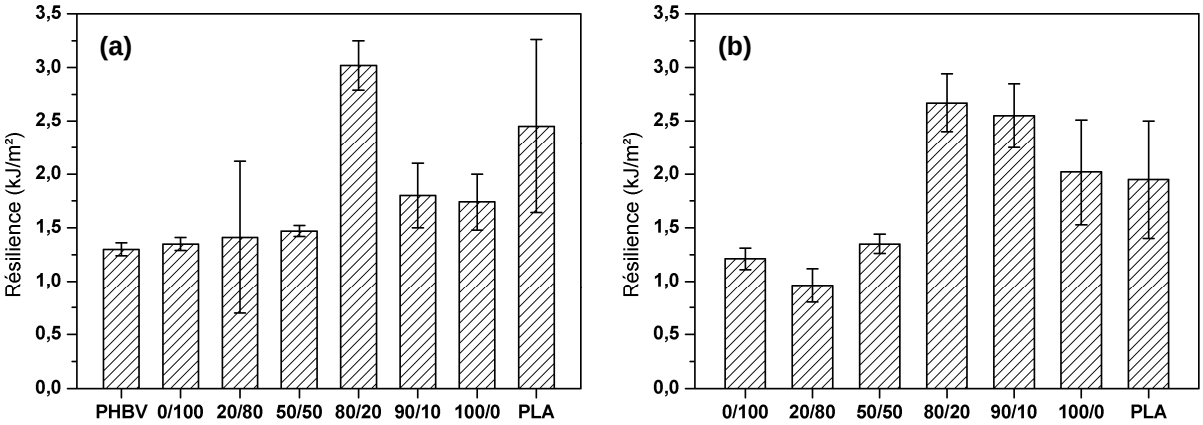
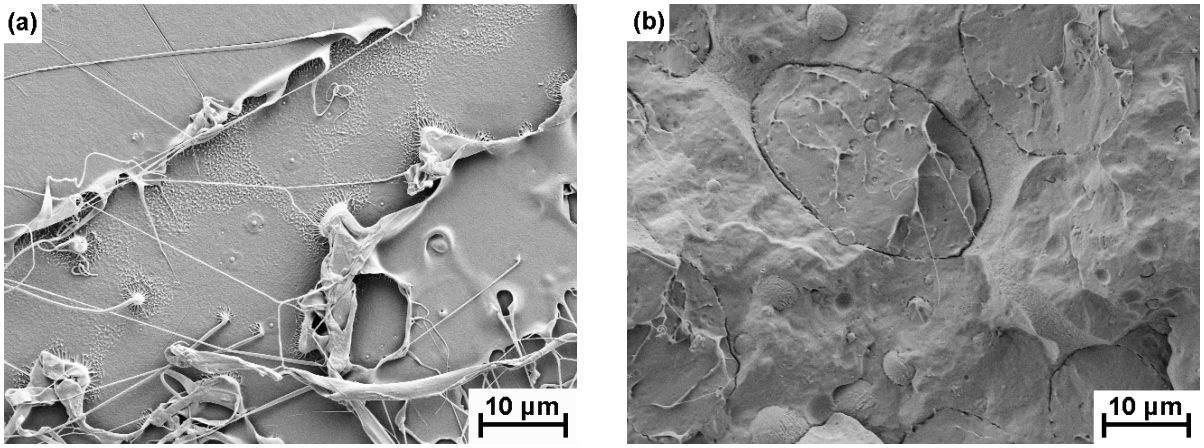


Figure V.3 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV. Les deux séries d'essais ont été réalisées avec des marteaux d'énergies différentes : (a) 5 Joules ; (b) 1 Joule*

En premier lieu, nous pouvons constater que la résistance au choc du PLA pur n'ayant pas subi de phase de mélange (2,45 ± 0,81 kJ/m² pour la première série et 1,95 ± 0,55 kJ/m² pour la deuxième) est légèrement supérieure à celle du PHBV (1,30 ± 0,06 kJ/m²). Cependant, les deux polymères ont le même comportement fragile.

On peut remarquer que l'évolution de la résilience en fonction de la fraction massique de PLA suit grossièrement une loi de mélange (dans le cas des essais réalisés avec le marteau de 5 Joules), sauf pour les mélanges contenant une faible quantité de PHBV dispersée dans le PLA (compositions 80/20 et 90/10). Ceux-ci ont en effet une résilience de 1,5 à 2 fois plus importante que le PLA pur mélangé dans les mêmes conditions (composition 100/0), et ce pour les deux séries de barreaux réalisés. Cependant, ce résultat est à prendre avec précaution en raison du faible nombre de barreaux testés (5 ou 6 par formulation) et de la reproductibilité moyenne pour certains essais. Le comportement macroscopique reste fragile même pour les compositions 80/20 et 90/10.

La morphologie des barreaux a été observée au microscope électronique à balayage sur des faciès de rupture obtenus lors des essais de choc Charpy (Figure V.4).



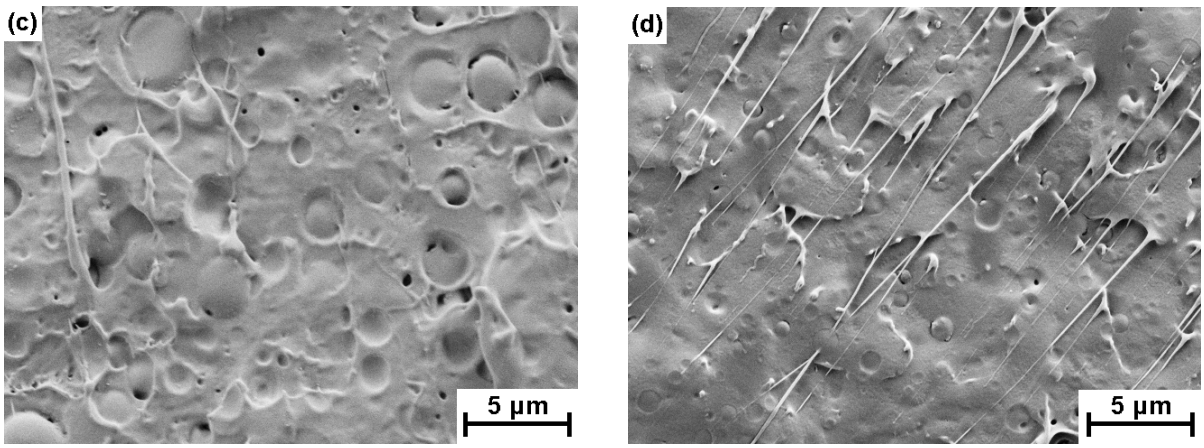


Figure V.4 : *Observations au MEB de faciès de rupture de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV : (a) 100/0 ; (b) 50/50 ; (c) 80/20 ; (d) 90/10*

Nous pouvons constater la présence de filaments à la surface de l'échantillon de PLA pur (100/0) ainsi que pour le mélange 90/10 (et dans une moindre mesure pour la composition 80/20). La morphologie des barreaux de choc rompus se rapproche de celle observée sur des échantillons cryofracturés issus du mélangeur interne (voir Chapitre 4, Partie III.1). On retrouve une structure co-continue pour la composition 50/50 ainsi qu'une morphologie nodulaire pour les mélanges 80/20 et 90/10. L'adhésion des nodules de PHBV au sein de la matrice de PLA semble être relativement bonne.

La taille des nodules de PHBV a été mesurée à l'aide du logiciel de traitement d'images Archimed. Le contraste entre les deux phases étant très faible, les mesures ont été réalisées manuellement. Le diamètre moyen en nombre est de 1,80 µm pour le mélange 80/20 et de 0,80 µm pour le mélange 90/10. La distance interparticulaire est de 0,7 µm pour le mélange 80/20 et de 0,6 µm pour le mélange 90/10. Elle a été évaluée en utilisant la relation donnée dans le Chapitre 4, Partie III.1.

L'influence des conditions opératoires en mélangeur interne sur les propriétés mécaniques au choc de mélanges majoritaires en PLA (de 80 à 100 % en masse) a également été succinctement étudiée. Deux sets de paramètres différents, notés A et B, ont été testés pour la réalisation des mélanges en mélangeur interne à 170°C (Tableau V.2).

Paramètre	A	B
Température de mélange	170°C	170°C
Vitesse de rotation des rotors	60 tr/min	100 tr/min
Temps de mélange	6 min	12 min

Tableau V.2 : *Paramètres utilisés pour la réalisation des mélanges en mélangeur interne*

Les résultats des essais de choc Charpy sur les barreaux (tous obtenus dans les mêmes conditions de compression) sont présentés sur la Figure V.5.

Remarque : les essais de choc Charpy sont dorénavant tous effectués à l'aide d'un marteau de capacité 1 Joule (sauf indication contraire), permettant d'avoir une meilleure précision des résultats.

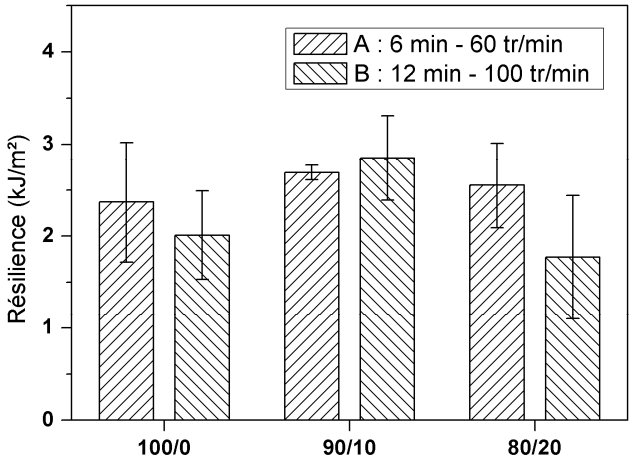


Figure V.5 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV réalisés dans différentes conditions en mélangeur interne (A : 6min à 60 tr/min – B : 12 min à 100 tr/min)*

Les mélanges ayant subi des conditions opératoires plus dures (notés B) ont des valeurs de résilience légèrement plus faibles pour les compositions 100/0 et 80/20 que ceux réalisés dans des conditions plus douces (notés A). Une dégradation plus importante du PLA et du PHBV dans le mélangeur pourrait être à l'origine de ce phénomène. Cependant, la dispersion des résultats est relativement élevée et les différences observées sont trop faibles pour être très significatives.

D'autre part, nous pouvons constater que la résilience des mélanges 90/10 reste plus élevée que celle du PLA pur, confirmant les observations déjà réalisées auparavant (montrant une légère augmentation de la résilience pour des compositions comportant une faible quantité de phase dispersée de PHBV dans une matrice de PLA). Malgré tout, dans tous les cas, la valeur de résilience reste faible, comprise entre 1,8 et 2,9 kJ/m².

I.1.3. Influence de l'ajout de modifiant choc

Nous avons constaté que le PLA, le PHBV ainsi que les mélanges PLA/PHBV avaient des propriétés au choc médiocres. Dans cette partie, nous étudions l'effet de l'ajout de Lotader GMA sur les propriétés au choc du PLA et de mélanges PLA/PHBV. Le Lotader GMA agit, en général, à la fois comme agent de compatibilisation réactif et comme modifiant choc pour de nombreux thermoplastiques. Ainsi, différents brevets déposés par la société Arkema ont montré que l'utilisation de ce type de terpolymère permet d'améliorer la résistance au choc du polylactide seul ou de mélanges de PLA avec d'autres polymères [Fine et Khusrawy, 2007 ; Brulé et Fine, 2007]. L'ajout de Lotader GMA (et de composés élastomériques de structure similaire) dans un polyhydroxyalcanoate a également permis d'obtenir d'excellentes propriétés au choc, en particulier à froid [Bouilloux et al., 2011].

Remarque : pour des raisons de simplicité dans les notations des mélanges et pour pouvoir comparer avec les mélanges PLA/PHBV sans Lotader, seul le taux massique de Lotader est rapporté à la masse totale. Par exemple, le mélange PLA/PHBV/Lotader (90/10)/5, noté par la suite 90/10/5, possède une composition de 5 % en masse de Lotader, de 85,5 % en masse de PLA et de 9,5 % en masse de PHBV (soit un total de 95 % en masse de polyesters) ; le ratio entre le PLA et le PHBV est le même que dans le mélange PLA/PHBV de composition 90/10. De même, les mélanges contenant uniquement du PLA et du Lotader sont notés 100/0/X, avec X le taux massique de Lotader.

a) Mélanges PLA/Lotader

L'incorporation de Lotader GMA dans le PLA seul à différents taux a d'abord été étudiée. La Figure V.6 présente les résultats obtenus pour les différents mélanges réalisés.

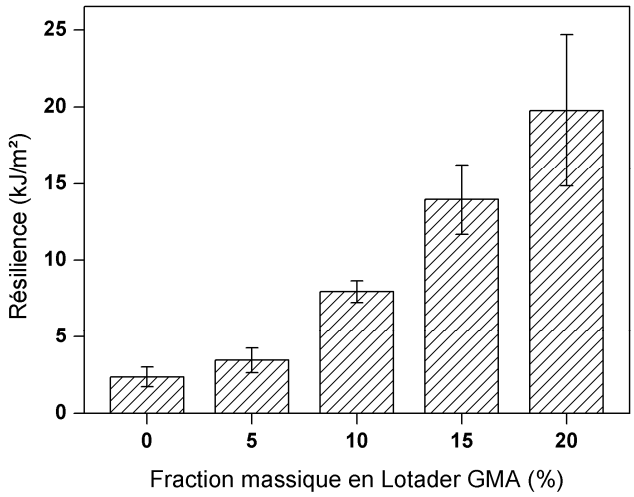


Figure V.6 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/Lotader GMA*

Le Lotader GMA permet d'augmenter de manière importante la résistance au choc du PLA, en particulier pour une fraction massique d'au moins 10 %. Avec seulement 5 % en masse de Lotader GMA, la résilience augmente de 60 % environ, alors qu'avec 10 % en masse, elle est multipliée par un facteur 2,5. L'ajout de 20 % en masse de terpolymère a permis d'atteindre 20 kJ/m², soit environ 8 fois la valeur du PLA pur. On remarque également qu'à partir de 5 % en masse de Lotader, l'augmentation de résilience avec la fraction massique de Lotader incorporée suit une évolution linéaire (Figure V.7).

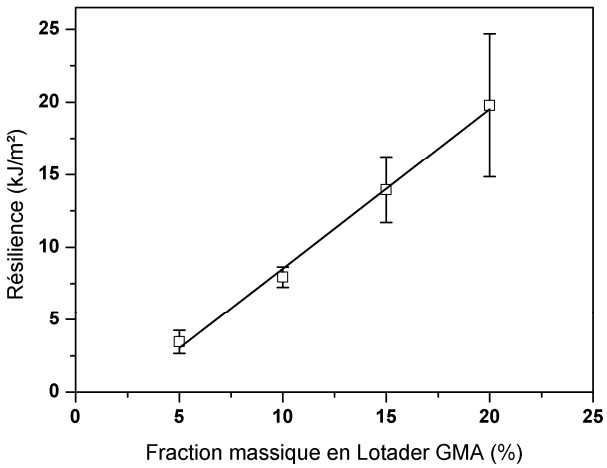


Figure V.7 : *Evolution de la résilience de mélanges PLA/Lotader GMA en fonction de la fraction massique en Lotader GMA (à partir de 5 %)*

Nous avons pu observer que la rupture était incomplète pour certains barreaux de compositions 100/0/15 et 100/0/20 : il s'agit d'une rupture dite « charnière », pour laquelle les deux parties de l'échantillon restent reliées après l'essai par une très fine bande de polymère (d'une épaisseur d'environ 1 µm). Ce type de rupture est conforme à la description donnée dans la norme ISO 179-1 (rupture incomplète telle que les deux parties de l'éprouvette tiennent seulement ensemble par une couche mince périphérique en forme de charnière ayant une faible rigidité résiduelle).

Remarque : la résilience des mélanges 100/0/15 et 100/0/20 étant relativement importante, le marteau d'énergie 5 Joules a dû être utilisé pour les mesures de choc Charpy sur ces formulations.

La morphologie des barreaux rompus lors des essais de choc a été étudiée au microscope électronique à balayage (Figure V.9). La Figure V.8 présente l'orientation du faciès de rupture des barreaux et les différentes zones où ont été réalisées les observations. Les différents clichés montrés dans cette partie ont été pris près de la zone entaillée (zone A de la Figure V.8). Les nodules de Lotader sont relativement difficiles à distinguer, surtout pour les mélanges contenant une faible quantité de phase dispersée.

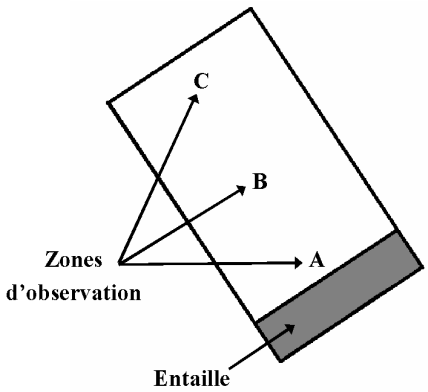


Figure V.8 : *Présentation de l'orientation du faciès de rupture des barreaux et des différentes zones d'observation au MEB*

La morphologie de la composition 100/0/5 (Figure V.9a) est proche de celle du PLA pur (100/0) montrée sur la Figure V.4a. La signature d'une déformation plastique est clairement visible pour les mélanges 100/0/15 et 100/0/20, et dans une moindre mesure pour le mélange 100/0/10. On peut observer de nombreuses aspérités, qui peuvent être la conséquence d'un étirement des nodules de Lotader ou des ligaments de la matrice de PLA.

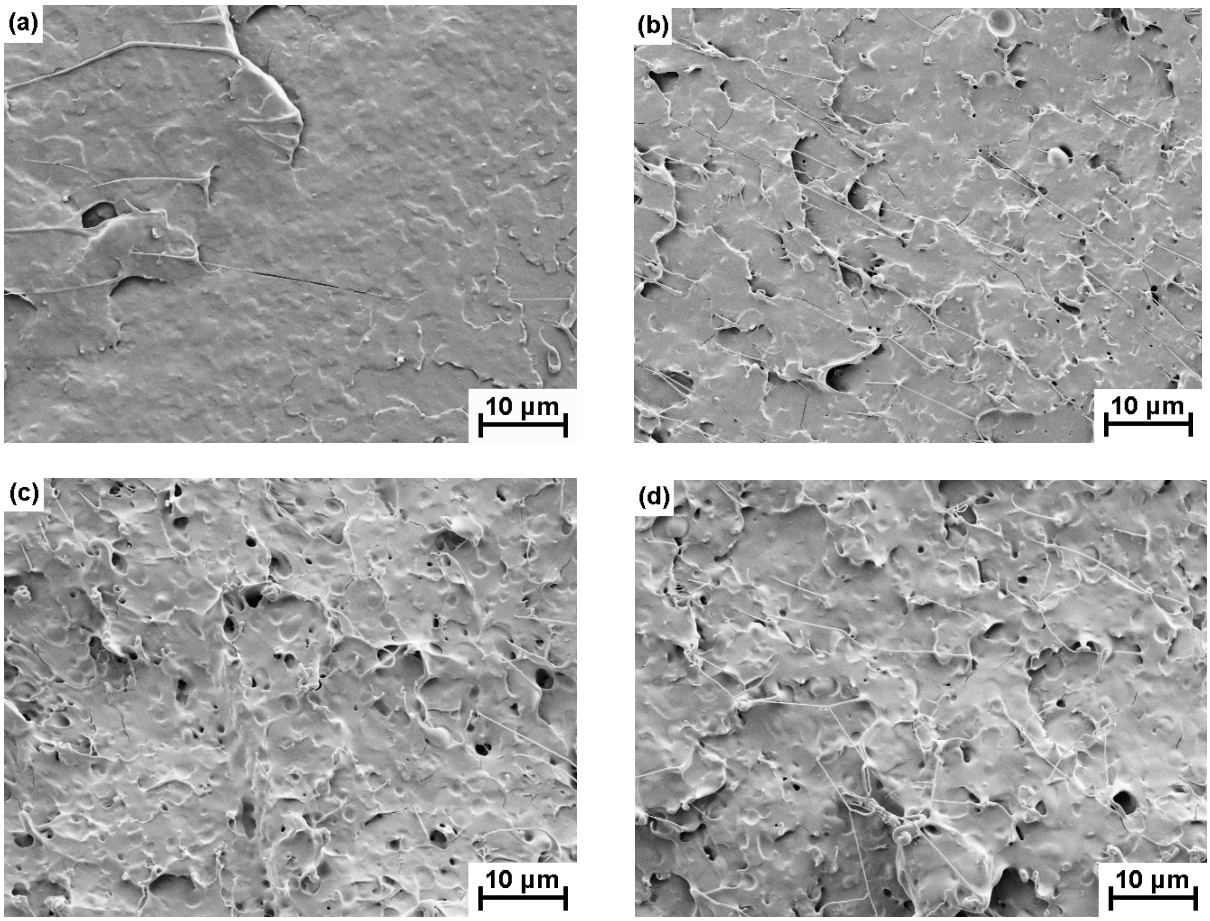


Figure V.9 : *Observations au MEB de faciès de rupture de différentes compositions de mélanges PLA/Lotader GMA : (a) 100/0/5 ; (b) 100/0/10 ; (c) 100/0/15 ; (d) 100/0/20*

b) Mélanges PLA/PHBV/Lotader

Nous avons vu que le Lotader GMA permettait d'améliorer considérablement les propriétés d'impact du PLA. Cependant, il est nécessaire d'en ajouter au moins 10 % en masse pour avoir un effet notable. Il apparaît dès lors intéressant d'étudier son pouvoir renforçant dans des mélanges PLA/PHBV et d'évaluer si la présence de PHBV joue un rôle dans le renforcement (et si une synergie d'action entre le PHBV et le Lotader peut être observée). D'après la campagne d'essais menée sur des mélanges de PLA et de PHBV, la composition 90/10 donne les meilleurs résultats de résilience. De plus, nous verrons dans la deuxième partie de ce chapitre que les propriétés mécaniques en traction de ces mélanges sont très intéressantes. Nous avons donc réalisé des mélanges PLA/PHBV/Lotader avec une proportion faible de PHBV et en faisant varier le taux de Lotader. Les principales compositions de mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader réalisés sont rassemblées dans le Tableau V.3.

Composition PLA/PHBV/Lotader	Pourcentage massique			Pourcentage volumique		
	PLA	PHBV	Lotader	PLA	PHBV	Lotader
95/5/5	90,3	4,7	5	88,8	4,7	6,5
95/5/10	85,5	4,5	10	82,8	4,3	12,9
95/5/20	76	4	20	71,3	3,7	25
90/10/3	87,3	9,7	3	86,5	9,6	3,9
90/10/5	85,5	9,5	5	84,1	9,4	6,5
90/10/7	83,7	9,3	7	81,8	9,1	9,1
90/10/10	81	9	10	78,4	8,7	12,9
90/10/20	72	8	20	67,5	7,5	25
80/20/10	72	18	10	69,7	17,4	12,9

Tableau V.3 : *Principales compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés en mélangeur interne*

La résilience des différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader, représentée sur la Figure V.10, révèle l'existence d'un « plateau » à partir de 5 % en masse de Lotader. En effet, pour différents rapports PLA/PHBV, la résistance au choc augmente très légèrement (mélanges 95/5/Lotader) ou diminue (mélanges 90/10/Lotader) lorsque le taux de Lotader incorporé augmente. Le comportement est donc totalement différent de celui rencontré auparavant avec les mélanges binaires PLA/Lotader, qui montraient une augmentation linéaire de la résilience à partir de 5 % en masse de Lotader.

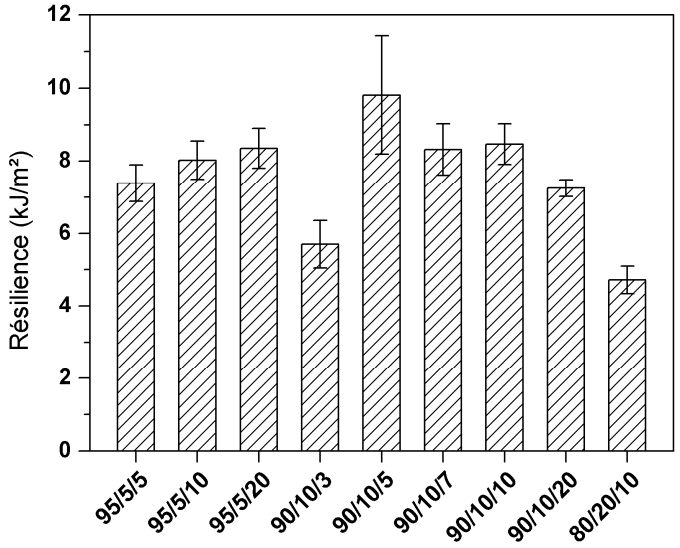


Figure V.10 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA*

Le Tableau V.4 permet de comparer les résultats obtenus pour les mélanges binaires et ternaires à base de PLA. On constate que les mélanges 95/5/5 et 90/10/5, contenant à la fois du PHBV et du Lotader en phase dispersée, présentent des valeurs de résilience plus élevées que celles du mélange de PLA avec 5 % en masse de Lotader (noté 100/0/5) et équivalentes à celle du mélange 100/0/10.

Nom du mélange	100/0/5	95/5/5	90/10/5	100/0/10	95/5/10	90/10/10
Résilience (kJ/m²)	3,45 ± 0,80	7,39 ± 0,51	9,81 ± 1,62	7,94 ± 0,71	8,02 ± 0,53	8,47 ± 0,56

Tableau V.4 : *Valeurs de résilience obtenues pour des mélanges contenant 5 et 10 % en masse de Lotader GMA*

Les principaux résultats obtenus sur les différentes formulations réalisées sont récapitulés sur la Figure V.11. On constate que les propriétés au choc des mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader sont meilleures que celles des mélanges binaires PLA/Lotader pour une fraction massique de Lotader de 5 %. Des valeurs de résilience similaires pour les différents types de mélanges sont obtenues avec une fraction massique de Lotader de 10 %. Enfin, lorsque la quantité de Lotader est plus importante, les mélanges ternaires ont des propriétés au choc moins bonnes que les mélanges binaires contenant seulement du PLA et du Lotader. Nous pouvons également noter que la quantité de PHBV (5 ou 10 % en masse) dans les mélanges ternaires a peu d'influence sur les propriétés à l'impact.

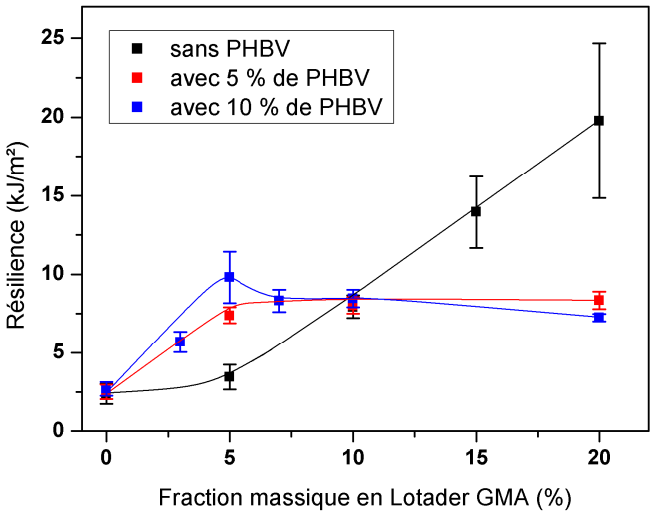


Figure V.11 : *Evolution de la résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV/Lotader, contenant différents taux de PHBV, en fonction de la fraction massique en Lotader GMA*

L'incorporation de PHBV permet donc de réduire l'utilisation de Lotader dans le cadre de l'amélioration des propriétés au choc du PLA. Cependant, les valeurs de résilience obtenues avec les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader ne dépassent pas 10 kJ/m². Si l'on désire atteindre des valeurs plus élevées, l'utilisation de Lotader seul à des concentrations supérieures à 10 % en masse est préférable. En effet, nous avons mis en évidence que la présence de PHBV dans les mélanges à fort taux de Lotader (20 %) a un effet néfaste sur les propriétés au choc : ainsi, le mélange 90/10/20 possède une résilience de seulement 7,25 ± 0,23 kJ/m² alors que le mélange 100/0/20 a une résilience de 19,77 ± 4,92 kJ/m².

Nous avons pu constater qu'il semble exister une certaine synergie d'action du Lotader et du PHBV lorsque ceux-ci sont rajoutés dans des faibles proportions (inférieures à 15 % en masse au total) au PLA. En revanche, l'ajout de Lotader au-delà d'un certain seuil ne permet pas d'améliorer la

résistance au choc dans les mélanges PLA/PHBV. Afin d'essayer de comprendre ces phénomènes, une analyse de la morphologie a été réalisée.

La Figure V.12 présente des clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour trois formulations différentes de mélanges PLA/PHBV/Lotader (avec un taux massique de 10 % en Lotader). Ils ont été réalisés dans deux zones différentes des barreaux rompus : une zone proche de l'entaille (colonne de gauche) et une zone au milieu de l'échantillon (colonne de droite). Ces zones d'observation sont repérées sur la Figure V.8 montrée précédemment.

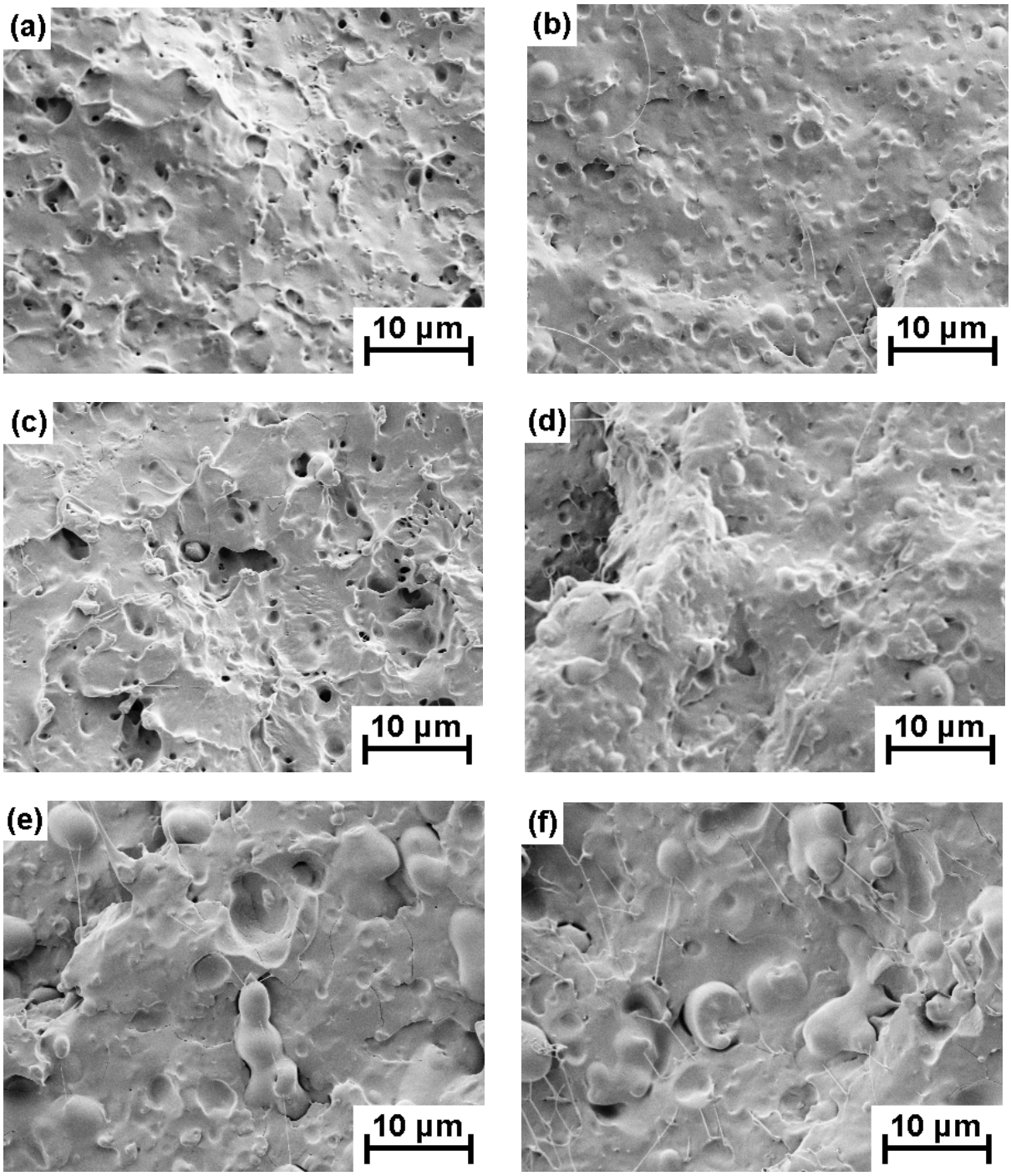


Figure V.12 : *Observations au MEB de faciès de rupture de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader : (a, b) 95/5/10 ; (c, d) 90/10/10 ; (e, f) 80/20/10. Les clichés a, c et e ont été pris dans une zone proche de l'entaille et les clichés b, d et f dans une zone au milieu de l'échantillon.*

Tout d'abord, il apparaît important de noter que les observations sont réalisées sur un système ternaire : une matrice de PLA avec du PHBV et du Lotader en tant que phases dispersées. En effet, nous avons pu mettre en évidence dans le Chapitre 4, Partie III.2.1 que la compatibilisation du PLA et du PHBV par le Lotader ne semble pas être efficace. Dans les mélanges ternaires contenant jusque 10 % de PHBV en masse, il est très difficile d'apercevoir la phase de PHBV, car le contraste entre le PLA et le PHBV est très faible. Nous pouvons raisonnablement affirmer que les nodules observés (clichés b et d) correspondent au Lotader.

Pour la majorité des compositions testées, les phases dispersées sont plus difficiles à distinguer sur les clichés pris dans une zone à proximité de l'entaille que pour ceux réalisés au milieu de l'échantillon. Sur les clichés b et d, la morphologie est relativement lisse ; on constate la présence de nombreux nodules qui semblent bien adhérer à la matrice de PLA.

Lorsque l'on se rapproche de l'entaille, la surface de l'échantillon apparaît beaucoup moins lisse (clichés a et c) ; on observe de nombreuses aspérités qui peuvent correspondre à des nodules étirés ou à des ligaments de matrice étirés ayant subi une déformation plastique. Ceci peut expliquer l'augmentation notable de la résilience pour les mélanges contenant une faible quantité de PHBV et de Lotader.

La Figure V.13 compare les clichés réalisés dans une zone au milieu des barreaux de choc pour les mélanges PLA/PHBV/Lotader de compositions 90/10/10 et 100/0/20. Les nodules de Lotader sont plus gros en présence de PHBV que sans PHBV. Il semble donc y avoir coalescence des nodules de Lotader dans les mélanges ternaires. Il est difficile de comprendre pourquoi on arrive à bien disperser le Lotader dans le PLA pur (même à un taux massique de 20 %), alors que la dispersion est mauvaise dans les mélanges PLA/PHBV, et ce même lorsque le taux massique de phase dispersée totale est d'environ 20 %.

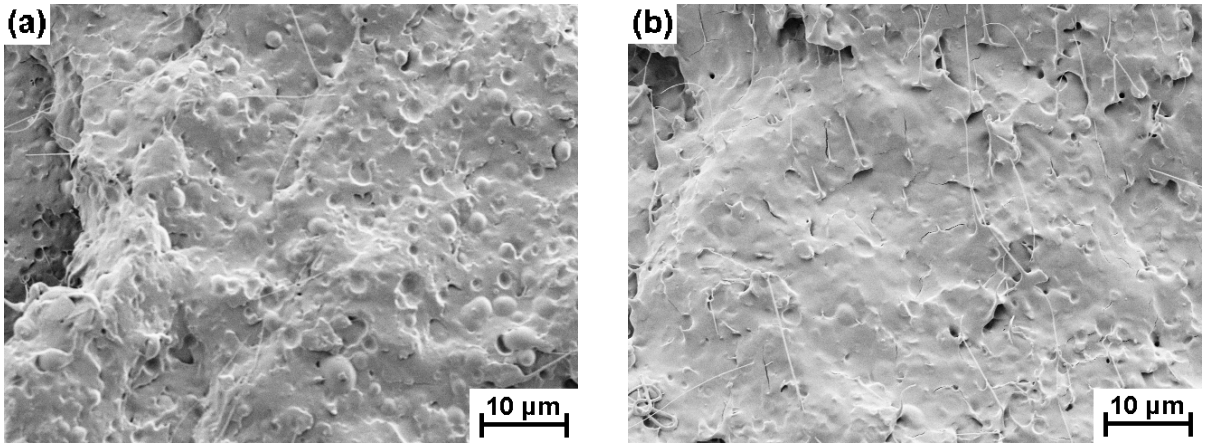


Figure V.13 : *Observations au MEB de faciès de rupture de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA : (a) 90/10/10 ; (b) 100/0/20. Les clichés ont été réalisés dans une zone au milieu de l'échantillon.*

Cette différence de taille et de dispersion des nodules entre les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader et les mélanges binaires PLA/Lotader est accentuée avec l'augmentation de la quantité de PHBV. Ainsi, dans le cas du mélange 80/20/10, les domaines de phase dispersée sont beaucoup plus gros que pour les autres compositions de mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader. D'autre part, aucun signe de déformation plastique n'a été observé près de l'entaille (Figure V.12e), ce qui est en accord avec les plus faibles propriétés mécaniques obtenues (résilience de 5,09 ± 0,37 kJ/m²). Pour cette composition, le problème de la différenciation du PHBV et du Lotader est plus important qu'auparavant, mais il semble que la majorité des inclusions observées soient des nodules de Lotader.

Une analyse de taille des inclusions a été réalisée manuellement à l'aide du logiciel de traitement d'images Archimed. Elle a permis de calculer les diamètres moyens en nombre D_n et en volume D_v, l'indice de polydispersité Ip et la distance interparticulaire L, en utilisant les relations données dans le Chapitre 4, Partie III.1 (Tableau V.5). La distance interparticulaire a été calculée en ne prenant en compte que la fraction volumique de Lotader (les nodules de PHBV n'étant a priori pas visibles).

Composition PLA/PHBV/Lotader	**D_n (µm)**	**D_v (µm)**	**Ip**	**Φ_{Lot} (%)**	**L (µm)**
95/5/10	1,4 ± 0,5	1,6	1,16	12,9	0,82
90/10/10	1,7 ± 0,6	2,0	1,14	12,9	1,03
80/20/10	3,0 ± 1,3	3,6	1,21	12,9	1,77

Tableau V.5 : *Diamètres moyens en nombre et en volume, indice de polydispersité, fraction volumique de Lotader et distance interparticulaire, calculés à partir de clichés MEB de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA*

On constate que les diamètres moyens des inclusions augmentent avec la quantité totale de phase dispersée. D'autre part, la distance interparticulaire (entre les nodules présumés de Lotader) augmente avec l'ajout de PHBV dans les mélanges. Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution, car nous ne sommes pas parvenus à différencier les nodules de PHBV et de Lotader. Les inclusions repérées lors de l'analyse de taille correspondent vraisemblablement au Lotader, mais il existe peut-être une autre population d'inclusions non visible sur les clichés de microscopie électronique à balayage correspondant au PHBV.

Une analyse plus détaillée de la nature et de la taille des différentes inclusions pourrait permettre de mieux comprendre le renforcement observé lors des essais de choc pour certains mélanges ternaires. Les interactions potentielles entre les différents constituants du mélange pendant les différentes étapes de mise en forme constituent également une hypothèse d'explication des résultats obtenus.

c) Mélange PLA/PBAT

Un essai a été réalisé à titre comparatif en utilisant le PBAT à 10 % en masse comme phase dispersée dans le PLA. Les valeurs de résilience des mélanges PLA/PBAT et PLA/PHBV de composition 90/10 sont identiques (environ 2,5 kJ /m²) (Figure V.14). L'ajout d'une petite quantité de PBAT dans le PLA ne semble pas permettre d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec le PHBV. Cependant, nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations sur les mélanges à base de PBAT, car ils ne rentrent pas véritablement dans le cadre de cette étude.

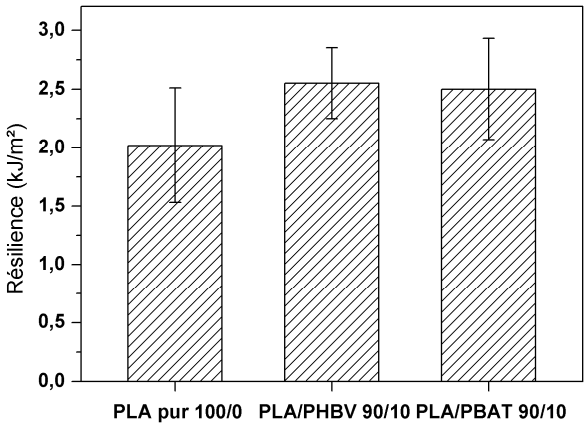


Figure V.14 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges à base de PLA, de PHBV et de PBAT*

I.2. Mélanges réalisés par extrusion et mis en forme par compression

Deux campagnes d'extrusion bi-vis ont été réalisées au cours de l'étude. Elles sont présentées dans le Chapitre 3, Partie III.1. Les compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés par ce procédé ont été sélectionnées à partir des résultats obtenus auparavant en mélangeur interne. Les différentes compositions choisies sont présentées dans le Tableau V.6.

Composition PLA/PHBV/Lotader	Pourcentage massique			Pourcentage volumique		
	PLA	PHBV	Lotader	PLA	PHBV	Lotader
100/0/0	100	0	0	100	0	0
100/0/5	95	0	5	93,5	0	6,5
100/0/10	90	0	10	87,1	0	12,9
95/5/5	90,3	4,7	5	88,8	4,7	6,5
95/5/10	85,5	4,5	10	82,8	4,3	12,9
90/10/5	85,5	9,5	5	84,1	9,4	6,5
90/10/7,5	83,3	9,2	7,5	81,3	9	9,7
90/10/10	81	9	10	78,4	8,7	12,9
90/10/12,5	78,7	8,8	12,5	75,6	8,4	16

Tableau V.6 : *Compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés par extrusion bi-vis afin d'étudier leurs propriétés au choc*

Pendant les essais d'extrusion, les températures de consigne étaient faibles (80 à 120°C) dans les trois premières zones de chauffe puis augmentaient jusqu'à 170°C à partir du quatrième collier chauffant. Le débit massique a été fixé à 4 kg/h. Toutes les compositions ont été réalisées avec une vitesse de rotation des vis de 175 tr/min et quelques mélanges ont aussi été réalisés à 400 tr/min.

Dans un premier temps, la caractérisation au choc des différentes formulations a été effectuée sur des **barreaux mis en forme par compression**, en suivant le même protocole que celui décrit précédemment dans la Partie I.1.1, afin d'étudier si le mode de préparation des mélanges (mélangeur interne ou extrusion bi-vis) a une influence sur les propriétés au choc. Les résultats obtenus sur les barreaux mis en forme par injection seront décrits dans la Partie I.3. Le pendule d'énergie 1 Joule a été utilisé pour toute l'étude.

La Figure V.15 présente la résilience au choc Charpy entaillé des différents mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés par extrusion à la vitesse de 175 tr/min et mis en forme par compression. En premier lieu, nous pouvons constater la même tendance que dans le cas des mélanges réalisés en mélangeur interne. Ainsi, l'ajout de 5 % en masse de Lotader seul dans le PLA ne permet pas d'améliorer notablement les propriétés au choc du PLA. En revanche, lorsque l'on ajoute 5 à 10 % de PHBV en plus du Lotader, la résilience du mélange ternaire obtenu est plus que doublée par rapport à celle du PLA pur. D'autre part, l'ajout de Lotader au-delà de 7,5 % en masse dans les mélanges ternaires ne permet pas d'améliorer de manière significative la résilience des mélanges.

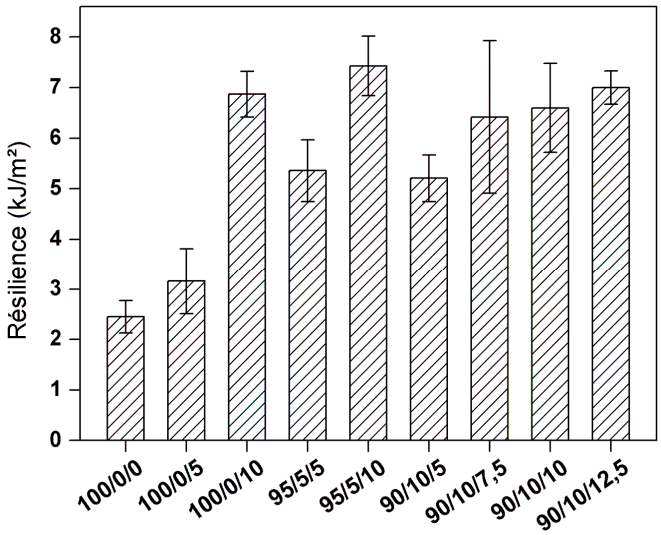


Figure V.15 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA réalisés par extrusion (à 175 tr/min) puis compression*

La Figure V.16 révèle que les valeurs de résilience pour les mélanges réalisés par extrusion sont un peu plus faibles que pour ceux réalisés en mélangeur interne. La plus grande différence est observée pour la composition 90/10/5, pour laquelle la résilience est de 9,81 ± 1,62 kJ/m² dans le cas du mélangeur interne et de 5,21 ± 0,46 kJ/m² pour l'extrusion.

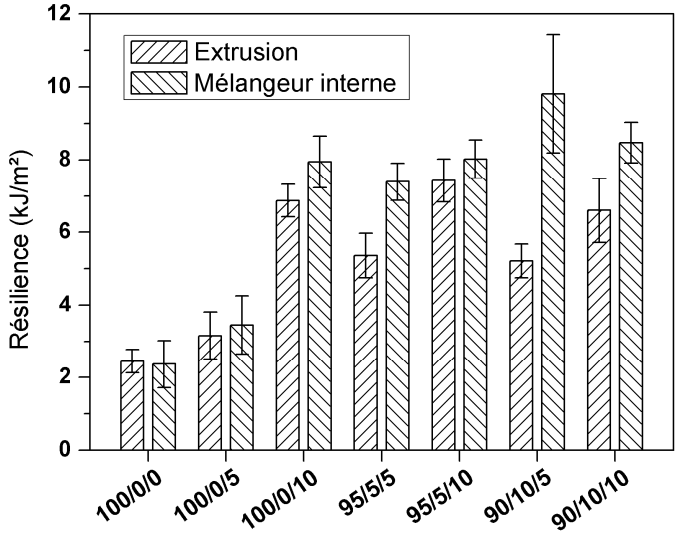


Figure V.16 : *Comparaison de la résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA réalisés en utilisant deux procédés différents : extrusion et mélangeur interne*

L'énergie mécanique spécifique fournie lors du mélange, dont la définition a été donnée dans le Chapitre 3, Partie III.1.3, a été calculée pour les deux procédés de mise en œuvre (Tableau V.7). Les valeurs obtenues sont plus de deux fois plus élevées en extrusion bi-vis qu'en mélangeur interne, montrant que l'intensité du traitement thermomécanique est plus importante dans le cas de l'extrusion. La même observation a déjà été faite dans le Chapitre 3, Partie III.2, pour une autre campagne d'essais. La légère différence de comportement au choc entre mélangeur et extrusion pourrait s'expliquer par une dégradation accrue des mélanges lors du procédé d'extrusion bi-vis.

Composition PLA/PHBV/Lotader	Enérgie mécanique spécifique en mélangeur interne (kWh/tonne)	Enérgie mécanique spécifique en extrusion bi-vis (kWh/tonne)
100/0/0	102	259
100/0/5	102	217
100/0/10	102	202
95/5/5	95	198
95/5/10	83	195
90/10/5	87	205
90/10/10	81	195

Tableau V.7 : *Comparaison de l'énergie mécanique spécifique fournie lors de la préparation des mélanges PLA/PHBV/Lotader en mélangeur interne et par extrusion bi-vis*

Une autre explication peut également provenir du fait que le taux de Lotader incorporé réellement dans les mélanges extrudés est légèrement plus faible que dans le cas des mélanges préparés en mélangeur interne. En effet, nous avons remarqué qu'une partie du Lotader, dont le lot utilisé se présente sous la forme d'une poudre collante, s'agglomérait sur la trémie lors de l'extrusion. Cette perte de produit a été évaluée à un peu plus d'un point de pourcentage en masse, quelle que soit

la formulation réalisée. Ainsi, on peut considérer que le taux réel de Lotader dans les mélanges est d'environ 4 % en masse au lieu de 5 % et d'approximativement 9 % en masse au lieu de 10 %. Or, comme nous avons pu le constater sur la Figure V.10 pour les mélanges préparés en mélangeur interne, les propriétés mécaniques au choc des mélanges contenant moins de 5 % en masse de Lotader sont fortement diminuées par rapport à celles des mélanges contenant au moins 5 % en masse de modifiant choc. Ainsi, la résilience du mélange 90/10/3 était beaucoup plus faible que celle du mélange 90/10/5.

Une analyse de la morphologie des faciès de rupture des barreaux de différentes compositions obtenus après extrusion puis compression a été réalisée au microscope électronique à balayage. Les clichés montrés ci-après ont été pris dans une zone proche de l'entaille. Le même type de morphologie a été observé à d'autres endroits des faciès de rupture.

La Figure V.17 permet de comparer la morphologie du PLA pur et celle de deux mélanges contenant du PLA et du Lotader GMA à deux taux différents (5 et 10 % en masse). Pour le PLA pur, on retrouve la structure avec des filaments déjà observée (cliché a). Ces filaments sont également présents en plus ou moins grande quantité dans les mélanges contenant une faible quantité de phase dispersée. Les nodules de Lotader sont beaucoup plus visibles ici que dans le cas des mélanges préparés en mélangeur interne puis par compression, dont la morphologie a été montrée auparavant (Figure V.9).

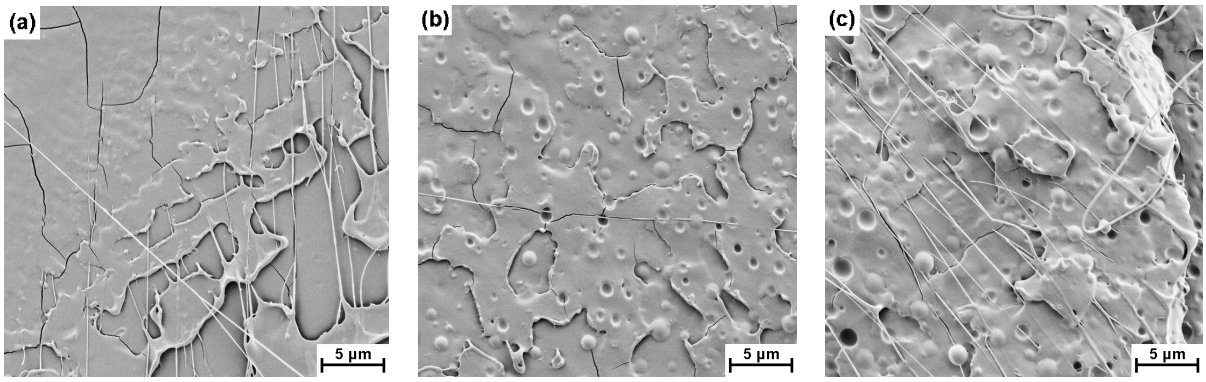


Figure V.17 : *Observations au MEB de faciès de rupture de différentes compositions de mélanges PLA/Lotader GMA réalisés par extrusion à 175 tr/min : (a) 100/0/0 ; (b) 100/0/5 ; (c) 100/0/10*

La morphologie de mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader contenant différents taux de Lotader est présentée sur la Figure V.18. La phase correspondant au PHBV étant difficile à distinguer, les nodules visibles sur les clichés ci-dessous doivent correspondre au Lotader.

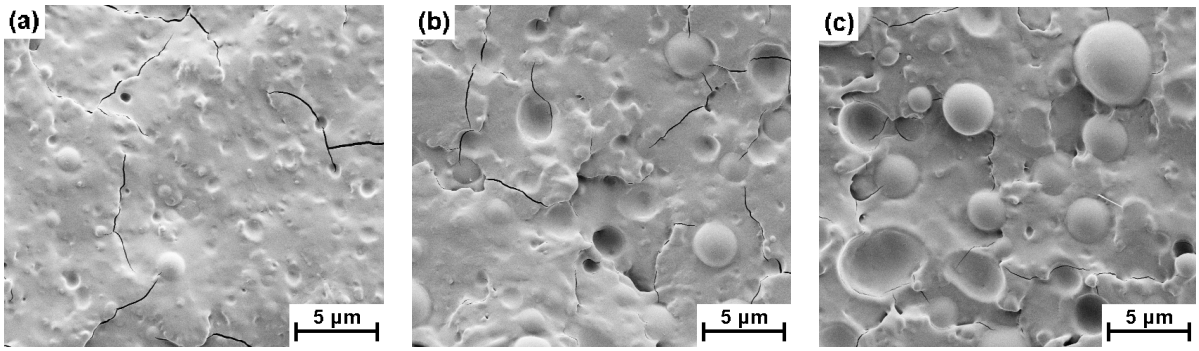


Figure V.18 : *Observations au MEB de faciès de rupture de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA réalisés par extrusion à 175 tr/min : (a) 90/10/5 ; (b) 90/10/7,5 ; (c) 90/10/10*

On constate que plus la quantité de Lotader est importante, plus la taille des nodules de Lotader augmente (Tableau V.8) ; le même phénomène a été observé pour les mélanges préparés en mélangeur interne. La distance interparticulaire, calculée en prenant en compte seulement la fraction volumique de Lotader présente dans le mélange, augmente également légèrement avec le taux de modifiant choc.

Composition PLA/PHBV/Lotader	D_n (µm)	D_v (µm)	Ip	Φ_{Lot} (%)	L (µm)
90/10/5	0,9 ± 0,3	1,0	1,11	6,5	0,92
90/10/7,5	1,6 ± 0,7	1,8	1,17	9,7	1,16
90/10/10	2,2 ± 0,9	2,6	1,18	12,9	1,30

Tableau V.8 : *Diamètres moyens en nombre et en volume, indice de polydispersité, fraction volumique de Lotader et distance interparticulaire, calculés à partir de clichés MEB de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA mis en forme par compression*

L'influence de la vitesse de rotation des vis lors du procédé d'extrusion sur les propriétés mécaniques des barreaux préparés par compression a été évaluée sur quelques compositions de mélanges. Les résultats obtenus pour deux vitesses de rotation différentes (175 et 400 tr/min) sont présentés sur la Figure V.19. On constate que les valeurs de résilience sont légèrement plus importantes pour la vitesse de rotation la plus élevée (400 tr/min). Pour le mélange 100/0/10, la différence est beaucoup plus grande, avec un doublement de la résilience à 400 tr/min par rapport à la valeur de référence à 175 tr/min.

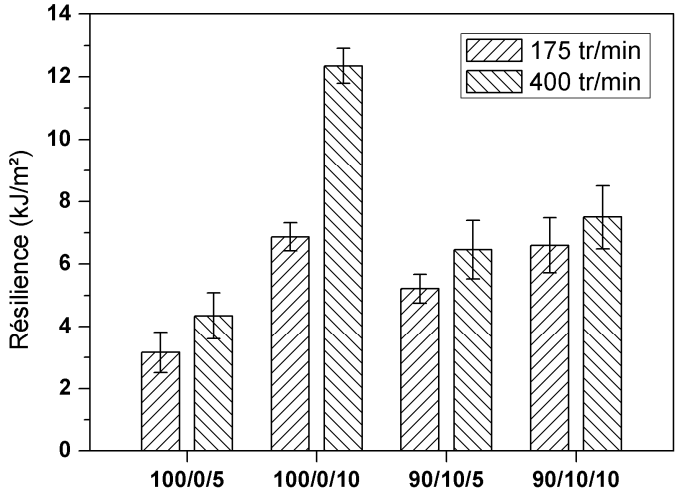


Figure V.19 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA réalisés par extrusion puis compression : influence de la vitesse de rotation des vis*

Les observations effectuées sur deux faciès de rupture *au milieu* de barreaux de choc de composition 100/0/10 mélangés par extrusion à deux vitesses différentes sont montrées sur la Figure V.20. La morphologie est nodulaire dans les deux cas. L'analyse de taille n'a pas révélé de différence entre les deux vitesses de rotation : le diamètre moyen en nombre des nodules de Lotader dispersés dans la matrice de PLA est de 1,2 µm dans les deux cas.

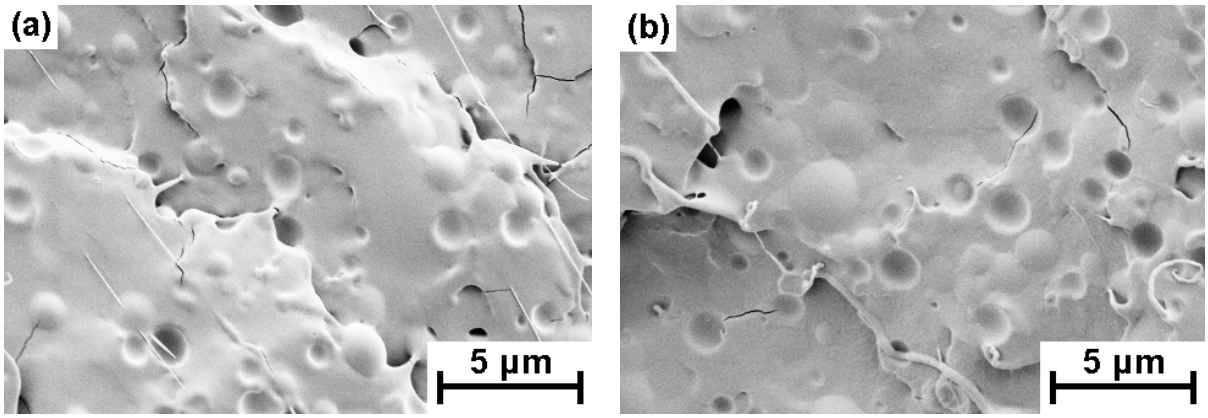


Figure V.20 : *Observations au MEB de faciès de rupture (milieu de l'échantillon) d'un mélange PLA/PHBV/Lotader de composition 100/0/10 réalisé par extrusion à : (a) 175 tr/min ; (b) 400 tr/min*

En revanche, nous avons pu observer une différence notable de morphologie entre les deux vitesses de rotation pour des observations réalisées sur le même mélange *à proximité de l'entaille* des barreaux rompus (Figure V.21). Pour 175 tr/min, la morphologie est identique dans les deux zones d'observation, avec un diamètre moyen en nombre des nodules compris entre 1,1 et 1,2 µm. Pour 400 tr/min, de nombreuses aspérités sont visibles et les nodules sont difficiles à distinguer ; nous retrouvons une morphologie similaire à celle observée pour les mélanges binaires PLA/Lotader obtenus en mélangeur interne puis compression (Figure V.9) et qui est vraisemblablement la signature d'une déformation plastique importante au niveau de l'entaille.

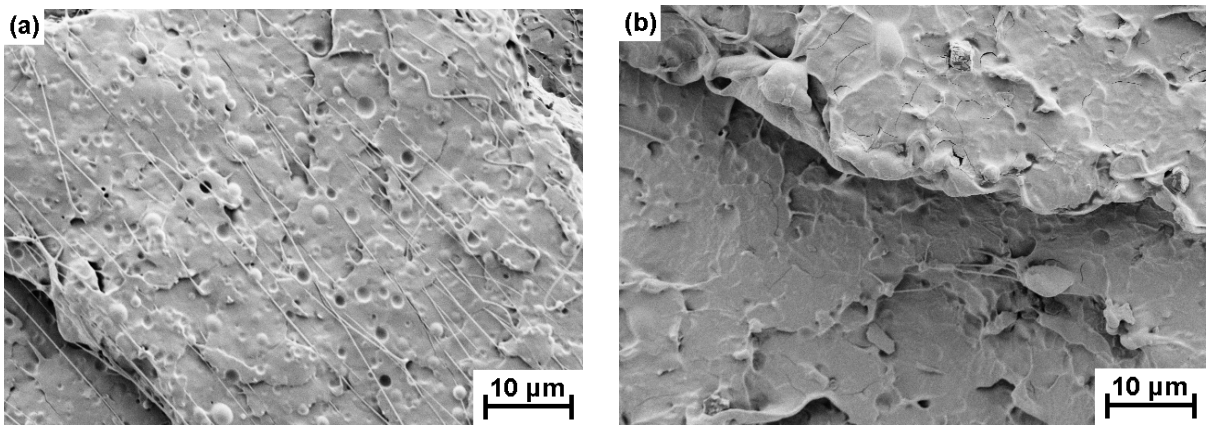


Figure V.21 : *Observations au MEB de faciès de rupture (proche de l'entaille) d'un mélange PLA/PHBV/Lotader de composition 100/0/10 réalisé par extrusion à : (a) 175 tr/min ; (b) 400 tr/min*

Cette différence de morphologie sur les échantillons *post mortem* de mélanges 100/0/10 est en accord avec les résultats de choc. Pour la vitesse de 400 tr/min, la valeur de résilience importante obtenue (12,35 ± 0,56 kJ/m²) est corrélée au développement d'une déformation plastique importante dans le matériau à partir de l'entaille. Cependant, il apparaît difficile d'apporter une réponse quant à l'origine de cette différence de comportement entre les deux vitesses de rotation testées pour cette composition de mélange.

Enfin, notons que pour les autres mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés, pour lesquels les valeurs de résilience sont similaires à 175 tr/min et 400 tr/min, aucune différence notable de morphologie n'a pu être mise en évidence.

Les résultats obtenus dans cette partie montrent l'importance du choix des paramètres de mise en œuvre et de leur adaptation en fonction de la composition des mélanges réalisés. Une comparaison entre les différentes valeurs de résilience obtenues pour tous les mélanges PLA/PHBV/Lotader (préparés en mélangeur interne et par extrusion et mis en forme par compression et injection) sera réalisée à la fin de cette partie sur l'étude des propriétés au choc.

I.3. Mélanges réalisés par extrusion et mis en forme par injection

L'achat par le laboratoire d'une presse à injecter adaptée à la réalisation de barreaux de choc a permis de compléter l'étude des propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHBV/Lotader en utilisant un procédé utilisé couramment dans l'industrie. Les conditions opératoires utilisées pour l'injection sont présentées dans le Chapitre 2, Partie II.4.2. Une dizaine de compositions de mélanges contenant du PLA, du PHBV et du Lotader ont été injectées sous la forme de barreaux de choc. Il s'agit de mélanges préalablement réalisés par extrusion bi-vis, dont la liste a été donnée dans le Tableau V.6.

La Figure V.22 présente la résilience au choc Charpy entaillé des différents mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés par extrusion (à la vitesse de 175 tr/min) et mis en forme par injection.

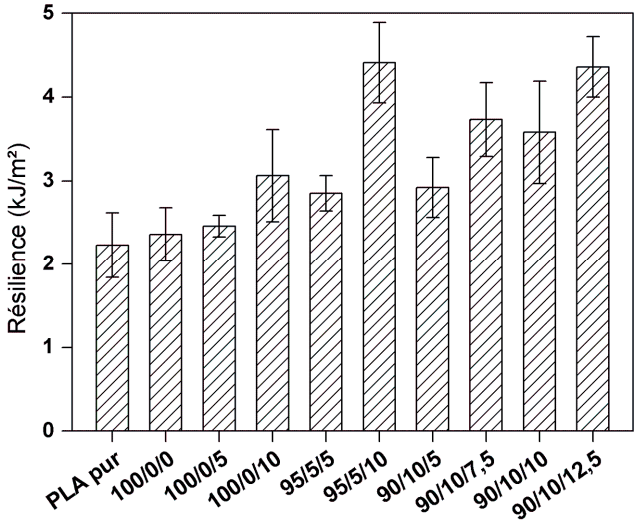


Figure V.22 : *Résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA réalisés par extrusion (à 175 tr/min) puis injection*

L'effet de renforcement du Lotader GMA dans le PLA semble être très limité pour les barreaux injectés. Ainsi, la résilience est augmentée de moins de 30 % avec l'ajout de 10 % en masse de Lotader GMA (3,06 ± 0,55 kJ/m² pour la composition 100/0/10 au lieu de 2,36 ± 0,32 kJ/m² pour le PLA seul ayant subi les mêmes conditions de mélangeage (100/0/0)).

Les résultats obtenus pour les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader sont légèrement meilleurs que pour les mélanges binaires PLA/Lotader. Cependant, la résilience reste inférieure à 5 kJ/m² pour toutes les compositions testées.

Le procédé de mise en forme des barreaux après extrusion a une grande importance sur les résultats de résistance au choc, comme le montre la Figure V.23. En effet, pour toutes les compositions de mélanges testées, les valeurs de résilience sont nettement plus faibles dans le cas de l'injection que dans le cas de la compression.

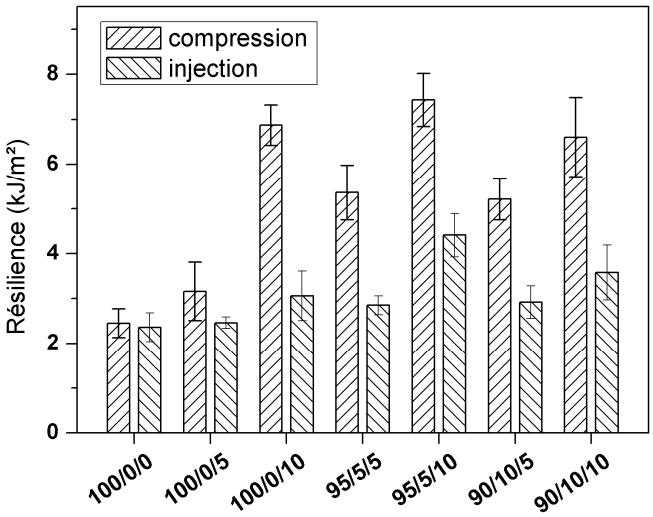


Figure V.23 : *Comparaison de la résilience au choc Charpy entaillé de barreaux de PLA/PHBV/Lotader GMA mis en forme par compression et injection*

Une analyse de la morphologie des faciès de rupture des barreaux mis en forme par injection a été réalisée au microscope électronique à balayage. Tous les clichés montrés sur les Figures V.24 et V.25 ont été pris dans des zones situées proches de l'entaille.

La morphologie du PLA pur (100/0/0) est similaire à celle déjà observée à plusieurs reprises, avec la présence de filaments perpendiculaires à l'entaille (Figure V.24a). Pour la composition 100/0/5 (cliché b), on retrouve une morphologie nodulaire très proche de celle observée pour les barreaux obtenus par compression, avec un diamètre moyen des nodules compris entre 0,5 et 0,7 µm dans les deux cas. Pour la composition 100/0/10 (cliché c), nous avons pu observer quelques nodules de Lotader plus grossiers et dispersés de manière inhomogène par rapport à la mise en forme par compression ; cependant le diamètre moyen des inclusions reste compris entre 1,0 et 1,2 µm pour les barreaux issus des deux procédés.

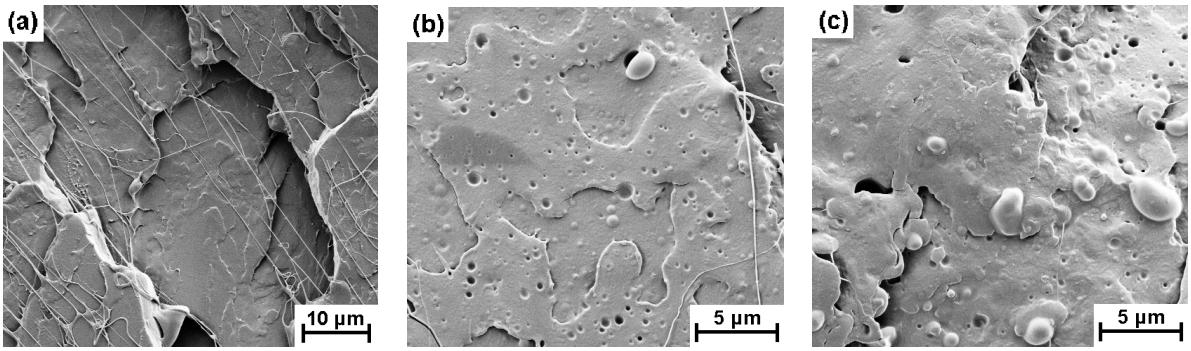


Figure V.24 : *Observations au MEB de faciès de rupture de barreaux de mélanges PLA/Lotader GMA de différentes compositions, réalisés par extrusion à 175 tr/min puis mis en forme par injection : (a) 100/0/0 ; (b) 100/0/5 ; (c) 100/0/10*

La Figure V.25 permet de comparer la taille des inclusions dispersées pour différents mélanges PLA/PHBV/Lotader. Bien qu'elles ne se présentent pas toutes sous la forme de nodules sphériques, leur diamètre moyen en nombre a été évalué par analyse d'image manuelle à l'aide du logiciel Archimed.

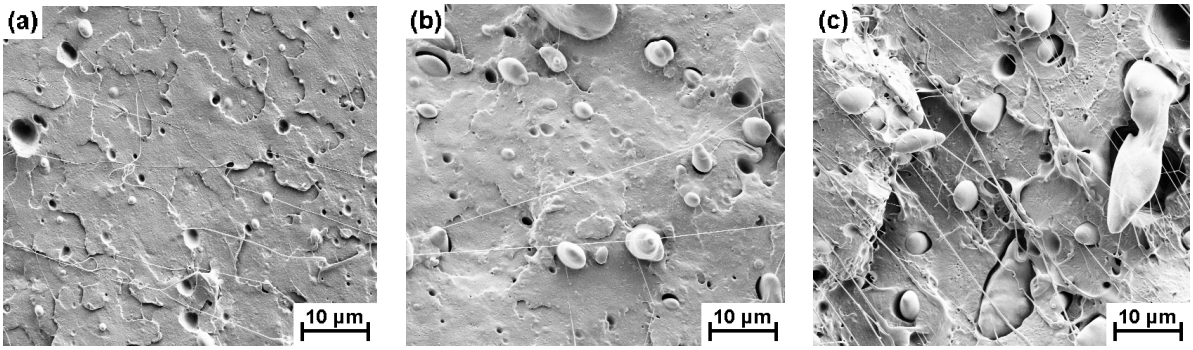


Figure V.25 : *Observations au MEB de faciès de rupture de barreaux de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA de différentes compositions, réalisés par extrusion à 175 tr/min puis mis en forme par injection : (a) 90/10/5 ; (b) 90/10/7,5 ; (c) 90/10/10*

D'après le Tableau V.9, la taille des nodules de Lotader et la distance interparticulaire (calculée en prenant en compte seulement la fraction volumique de Lotader), augmentent avec la fraction volumique de modifiant choc.

Composition PLA/PHBV/Lotader	D_n (µm)	D_v (µm)	Ip	Φ_{Lot} (%)	L (µm)
90/10/5	1,1 ± 0,5	1,3	1,20	6,5	1,09
90/10/7,5	2,1 ± 1,4	3,0	1,44	9,7	1,59
90/10/10	3,3 ± 1,7	4,1	1,26	12,9	1,94

Tableau V.9 : *Diamètres moyens en nombre et en volume, indice de polydispersité, fraction volumique de Lotader et distance interparticulaire, calculés à partir de clichés MEB de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA mis en forme par injection*

Un comparatif des résultats d'analyse de taille pour les faciès de rupture de barreaux obtenus par compression et par injection (après réalisation des mélanges par extrusion bi-vis) est présenté dans le Tableau V.10.

Composition PLA/PHBV/Lotader	compression		injection	
	D_n (µm)	L (µm)	D_n (µm)	L (µm)
90/10/5	0,9 ± 0,3	0,92	1,1 ± 0,5	1,09
90/10/7,5	1,6 ± 0,7	1,16	2,1 ± 1,4	1,59
90/10/10	2,2 ± 0,9	1,30	3,3 ± 1,7	1,94

Tableau V.10 : *Comparaison du diamètre moyen en nombre et de la distance interparticulaire de mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA mis en forme par compression et par injection*

Le diamètre moyen en nombre est plus important pour les mélanges PLA/PHBV/Lotader mis en forme par injection que pour ceux mis en forme par compression, en particulier pour la composition 90/10/10, pour laquelle nous pouvons observer des gros domaines mal dispersés de Lotader. On constate la même évolution pour la distance interparticulaire.

La mauvaise adhésion et la morphologie grossière observée en particulier pour les compositions comportant un taux massique de Lotader important sont vraisemblablement à l'origine des mauvaises propriétés au choc mesurées dans le cas de la mise en forme des barreaux par injection.

Une hypothèse pour expliquer les différences mises en évidence entre la mise en forme par compression et par injection peut être proposée en considérant la distance interparticulaire, qui constitue un critère morphologique très important dans le renforcement au choc des thermoplastiques (Chapitre 1, Partie II.4). Ainsi, Wu (1985) a montré que le renforcement est inefficace au-delà de la distance interparticulaire critique L_{crit}. On peut penser que la distance interparticulaire est trop grande dans le cas de la mise en forme par injection afin que les ligaments de matrice entourant les particules

puissent se déformer plastiquement et que la propagation d'une rupture fragile au sein du matériau soit évitée.

Dans leur étude sur le renforcement au choc du PLA par du poly(ε-caprolactone-co-δ-valérolactone) (P[CL-co-VL]), Odent et al. (2012) ont montré que la technique de préparation des échantillons a un effet important sur la résistance au choc des mélanges réalisés. Ainsi, la résilience des matériaux obtenus par compression est nettement supérieure à celle de ceux obtenus par injection, comme dans le cas des mélanges PLA/PHBV/Lotader. Les auteurs ont établi une corrélation entre la morphologie et la résilience des mélanges PLA/P[CL-co-VL] ; dans leur étude, la taille moyenne des domaines dispersés est plus faible pour les échantillons injectés (D_n = 0,3 μm) que pour les échantillons compressés (D_n = 0,7 μm). La tendance est donc l'inverse de celle observée pour les mélanges PLA/PHBV/Lotader. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que dans le cas des mélanges PLA/P[CL-co-VL] injectés, la taille des inclusions dispersées est inférieure à la taille minimale pour que le renforcement soit efficace : les particules cavitent alors trop peu, ce qui ne permet pas de générer une déformation plastique importante.

Dans notre étude de la morphologie des faciès de rupture des barreaux, nous avons pu constater que les nodules de Lotader ont un diamètre plus important après la mise en forme par injection qu'après la mise en forme par compression. On peut supposer que la coalescence est plus importante pendant l'injection que pendant la compression. La coalescence est un phénomène complexe qui dépend de la viscosité des deux phases, de la taille initiale et de la concentration de la phase dispersée, du taux de cisaillement et de la tension interfaciale entre les deux phases.

Il a été montré que la taille des gouttes diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement pour des fluides newtoniens en cisaillement simple [Rusu et Peuvrel-Disdier, 1999] et il est connu que le taux de cisaillement pendant l'injection est beaucoup plus élevé que pendant la compression. Théoriquement, la rupture des gouttes devrait être plus efficace et la coalescence moins prononcée pour les échantillons injectés. Cependant, le champ de cisaillement et le type d'écoulement (cisaillement, élongation) pendant l'injection sont beaucoup plus complexes que le cisaillement simple et les différents polymères utilisés dans notre étude ne sont pas newtoniens. Pendant l'injection des barreaux de choc, nous avons eu, apparemment, des conditions plus favorables à la coalescence qu'à la rupture des gouttes de phase dispersée (Lotader GMA). La pression d'injection et la géométrie du moule jouent un rôle important.

La Figure V.26 permet de comparer les valeurs de résilience mesurées pour les différents mélanges PLA/PHBV/Lotader obtenus selon différents modes de préparation (mélangeur interne et extrusion bi-vis) et de mise en forme (compression et injection).

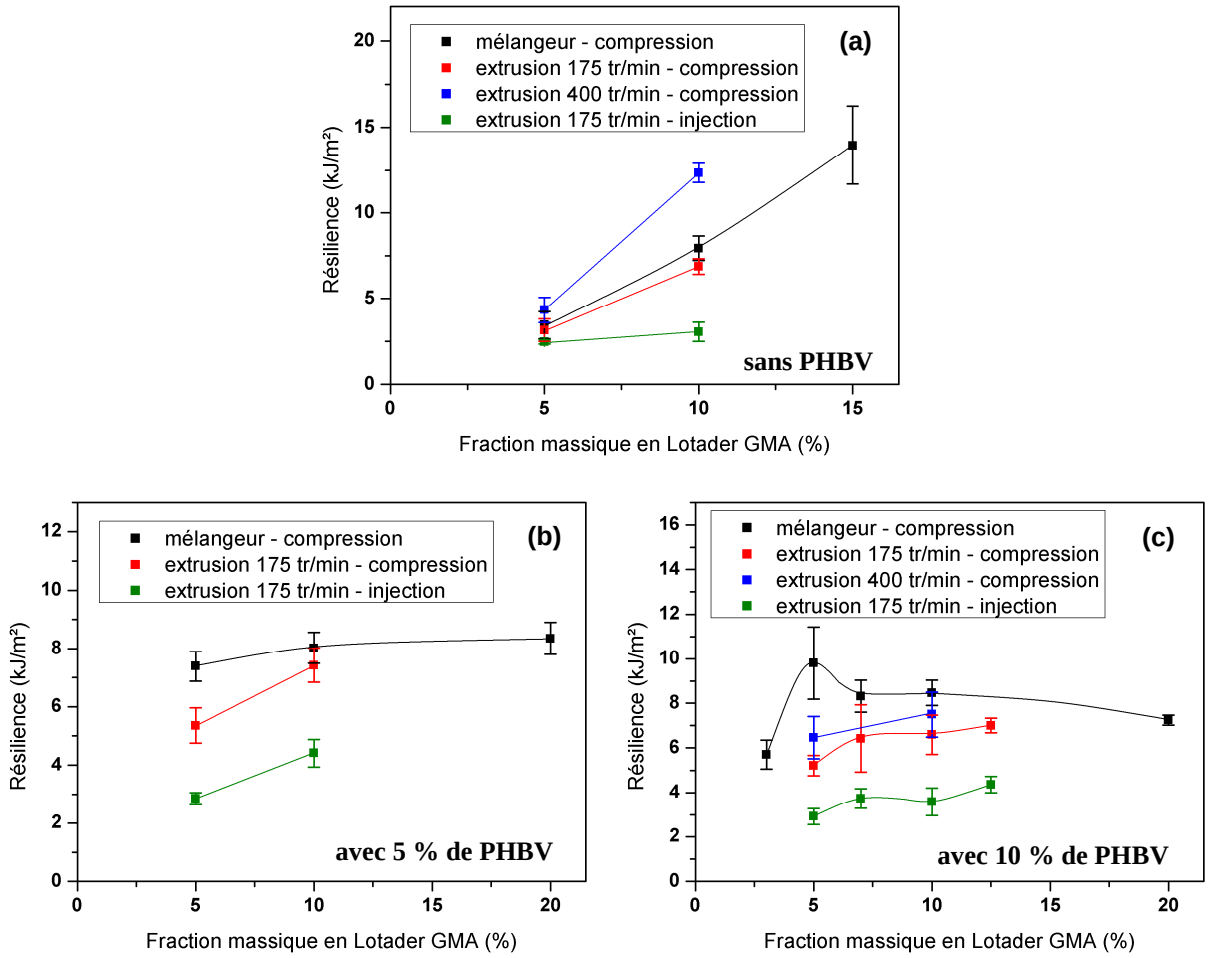


Figure V.26 : *Evolution de la résilience au choc Charpy entaillé de mélanges PLA/PHBV/Lotader, contenant différents taux de PHBV, en fonction de la fraction massique en Lotader GMA, pour les différents procédés de mélangeage et de mise en forme étudiés : (a) sans PHBV ; (b) avec 5 % de PHBV ; (c) avec 10 % de PHBV*

La comparaison générale montre qu'il est possible d'obtenir des résiliences assez importantes et que le résultat dépend beaucoup des conditions de mélangeage et de mise en forme. Dans notre étude, un seul critère pour le choix des conditions de mélangeage a été considéré : la limitation de la dégradation des polymères. Il est donc possible qu'avec un bon choix des conditions expérimentales, la résilience des mélanges PLA/PHBV/Lotader puisse être encore augmentée de manière significative.

En ce qui concerne les résultats obtenus, dans tous les cas, la résistance au choc des mélanges obtenus par extrusion bi-vis à 175 tr/min est inférieure à celle des mélanges préparés en mélangeur interne. Les paramètres d'extrusion, choisis au départ de façon assez arbitraire avec pour objectif principal de limiter la dégradation des polymères, ne semblent pas adaptés. On remarque également que pour les quelques essais réalisés avec une vitesse de rotation de 400 tr/min, la résilience mesurée est parfois nettement plus élevée (cas du mélange binaire PLA/Lotader 100/0/10). Afin de savoir si les propriétés des mélanges PLA/PHBV/Lotader peuvent être encore améliorées, il serait intéressant de réaliser une étude plus systématique en faisant varier plusieurs paramètres d'extrusion (vitesse de rotation des vis, profil de température, débit) sur une gamme étendue.

La Figure V.26 montre également que le couple de procédés extrusion à 175 tr/min suivie de l'injection donne des résultats médiocres. Les faibles valeurs de résilience obtenues sont vraisemblablement dues à des conditions d'injection inadaptées. Ainsi, une étude à part entière de l'influence des différents paramètres d'injection (pression, température, etc.) sur les propriétés au choc et la morphologie permettrait sans doute de mieux comprendre les différences observées entre injection et compression.

Enfin, il aurait été intéressant de réaliser par extrusion bi-vis des mélanges PLA/PHBV/Lotader contenant une quantité plus importante de Lotader. Cependant, cela n'a pas été possible en raison de problèmes lors du dosage du mélange PLA/Lotader. En effet, en raison de la nature collante de la poudre de Lotader utilisée et de sa très faible température de fusion, la trémie se bouche rapidement, empêchant un dosage correct. Ce problème est de plus en plus aigu lorsque le taux de Lotader incorporé est important.

II. Propriétés en traction

Cette deuxième partie traite de l'étude des propriétés mécaniques en traction uniaxiale des mélanges PLA/PHBV, ainsi que des mélanges de PLA avec différents polymères en tant que phase dispersée. Une attention particulière est portée sur l'influence de la dégradation du PHBV pendant sa mise en forme sur ses propriétés mécaniques. L'effet de l'ajout de Lotader GMA dans les mélanges PLA/PHBV est également étudié.

A la fin de cette partie, nous mettrons en évidence l'influence du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques en traction de certains mélanges PLA/PHBV, avec une diminution importante de l'allongement à la rupture avec le temps de stockage des échantillons après leur mise en forme. Le Chapitre 6 sera consacré à l'étude de ce phénomène. Cependant, il est important de noter que toutes les propriétés mécaniques sur les mélanges montrées dans cette partie ont été mesurées pour des temps de stockage courts pour lesquels le vieillissement n'a pas d'effet notable.

II.1. Mode opératoire détaillé

Toutes les compositions de mélanges PLA/PHBV (de 0/100 à 100/0, par incrément de 10 % en masse) ont été réalisées en mélangeur interne dans les mêmes conditions (165°C – 6 min – 60 tr/min), puis broyées et injectées à l'aide de la machine de mini-injection Haake MiniJet II, dont le fonctionnement est décrit dans le Chapitre 2, Partie II.4.1. Les conditions d'injection ont été soigneusement choisies afin de limiter la dégradation du PHBV pendant l'opération de mise en forme.

La température du cylindre est fixée à 190°C. Etant donné que le PHBV a une température de fusion plus élevée que celle du PLA, le temps nécessaire à la fusion des mélanges riches en PHBV est plus important que dans le cas de mélanges majoritaires en PLA. Ainsi, la phase de chauffage avant la première injection est de 6 minutes dans le cas du PHBV pur et de 4 minutes dans le cas du PLA pur. Pour les mélanges, le temps de chauffage est ajusté en fonction de la composition.

La température du moule a également été modifiée en fonction de la composition du mélange injecté. Des essais préalables sur le PLA pur ont montré que la température minimum est de 70°C ; il n'est pas possible de diminuer cette valeur, car si la température du moule est inférieure à la température de transition vitreuse du PLA, l'éprouvette se fige à l'intérieur du moule et il est impossible de l'en extraire. En effet, le moule ne possédant pas de système d'éjection, le seul moyen de récupérer l'éprouvette est de la tirer délicatement au niveau de la carotte d'injection. Or celle-ci se casse très facilement lorsque le PLA est refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse et l'éprouvette se retrouve alors coincée à l'intérieur du demi-moule. Pour le PHBV, des essais préliminaires ont montré que la température du moule idéale est de 90°C. Pour les différentes compositions de mélanges, la température du moule a été fixée entre 70 et 90°C selon la composition (augmentation par incrément de 2°C lorsque le taux massique de PHBV augmente de 10 %).

Le processus d'injection des éprouvettes de traction par la machine de mini-injection est séquentiel : chaque éprouvette est obtenue l'une après l'autre. Ceci pose le problème de la dégradation du polymère fondu contenu à l'intérieur du cylindre chauffant pendant la mise en forme. Ainsi, afin de limiter le temps de séjour du PHBV fondu dans le cylindre, le temps de cycle a été réduit : la pression d'injection (400 bar) est appliquée pendant 10 s et la pression de maintien (100 bar) pendant 30 s. Etant donné qu'il faut environ 50 s pour sortir le moule, l'ouvrir, démouler l'éprouvette, refermer le moule et le remettre en place, le « temps de cycle » est évalué à 90 s. Nous avons décidé de préparer les éprouvettes uniquement par série de deux injections successives (voire trois dans certains cas) et de repérer clairement l'ordre d'injection de celles-ci. Après chaque série injectée, la chambre cylindrique est nettoyée entièrement avant son remplissage pour l'injection d'une nouvelle série d'éprouvettes.

Dans cette partie sur l'étude des propriétés mécaniques en traction des mélanges de PLA et de PHBV, les essais de traction ont tous été réalisés sur des éprouvettes stockées à température ambiante pendant la même période de temps (deux jours) après injection. La vitesse de la traverse a été fixée à 5 mm/min.

II.2. Influence de la dégradation du PHBV pendant la mise en oeuvre sur ses propriétés mécaniques

Dans le Chapitre 3, Partie I.1, nous avons mis en évidence la dégradation très importante et très rapide du PHBV lors de l'étude rhéologique. Lors de la mise au point des conditions opératoires pour l'injection d'éprouvettes de traction, nous avons pu constater visuellement la dégradation du PHBV dans la chambre cylindrique chauffée à 190°C. En effet, pour la deuxième et surtout pour la troisième éprouvette de traction injectée, des bavures de plus en plus importantes se forment au niveau de la jointure des deux demi-moules en raison de la diminution importante de la viscosité du polymère (due à la diminution de la masse molaire du PHBV).

Il apparaît dès lors important de comparer les propriétés mécaniques des éprouvettes injectées en première, deuxième et troisième position lors d'une série d'injection. Le temps de séjour du polymère formant les éprouvettes injectées en deuxième position (notées B) est de 90 secondes de plus que celui formant les éprouvettes injectées directement après la phase de fusion des granulés (notées A) ; de même, la matière constituant les éprouvettes injectées en troisième position (notées C) a séjourné 180 secondes supplémentaires dans la chambre cylindrique par rapport aux éprouvettes A.

Le Tableau V.11 rassemble les résultats obtenus en traction sur des éprouvettes injectées à partir de granulés de PHBV n'ayant subi aucune étape de mise en œuvre préalable. On constate que la contrainte au seuil et le module d'Young diminuent légèrement pour les éprouvettes injectées en deuxième et troisième position (éprouvettes B et C).

Eprouvette	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
A	41,4 ± 0,4	2,7 ± 0,3	2690 ± 20
B	39,6 ± 0,3	3,5 ± 0,1	2510 ± 50
C	39,0 ± 1,3	3,1 ± 0,2	2540 ± 30

Tableau V.11 *: Propriétés mécaniques en traction d'éprouvettes de PHBV (granulés fournisseur) injectées après différents temps*

Plusieurs séries d'éprouvettes ont été injectées à partir de PHBV ayant subi au préalable une étape de malaxage en mélangeur interne (165°C – 6 min – 60 tr/min). D'après le Tableau V.12, la contrainte au seuil et le module d'Young sont légèrement plus faibles que dans le cas des éprouvettes injectées à partir de granulés (comparaison des différentes éprouvettes A).

D'autre part, on observe une chute importante des propriétés mécaniques pour les éprouvettes injectées en deuxième position (éprouvettes B), en particulier la contrainte seuil et l'allongement à la rupture.

Eprouvette	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
A	38,8 ± 0,4	3,9 ± 0,5	2340 ± 90
B	27,8 ± 6,2	1,8 ± 0,8	2280 ± 70

Tableau V.12 *: Propriétés mécaniques en traction d'éprouvettes de PHBV ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne et injectées après différents temps*

Remarque : Cette baisse des propriétés mécaniques en traction a également été observée pour des mélanges PLA/PHBV majoritaires en PHBV (de 50 à 90 % en masse de PHBV), les différences entre les éprouvettes injectées en première et deuxième position étant d'autant plus marquées que la proportion de PHBV dans les mélanges est élevée.

Nous pouvons constater à la lumière de ces résultats que l'étape de malaxage en mélangeur interne du PHBV est à l'origine d'une diminution de ses propriétés mécaniques en traction. Le temps de séjour à l'état fondu dans la chambre cylindrique lors du cycle d'injection a également un effet négatif sur les propriétés mécaniques du PHBV et cet effet est amplifié si le polymère a subi une étape de mélange préalable.

Dans la partie suivante, tous les résultats présentés sur les échantillons de mélanges PLA/PHBV majoritaires en PHBV ont été obtenus sur des éprouvettes A, injectées en première position. En ce qui concerne les mélanges majoritaires en PLA, aucune différence notable de propriétés mécaniques n'a été constatée entre les éprouvettes A, B et C.

II.3. Résultats des essais de traction uniaxiale

II.3.1. Polymères purs

Le PHBV et le PLA ont tous deux un comportement fragile, avec un allongement à la rupture faible, de l'ordre de 4 % selon les données fournies par les fabricants. Le Tableau V.13 rassemble les propriétés mécaniques mesurées sur des éprouvettes de PLA et de PHBV purs, injectées directement à partir des granulés reçus et testées après une semaine de stockage à température ambiante. Les deux polymères ont un module d'Young d'environ 2700 MPa. L'allongement à la rupture du PLA est légèrement supérieur à celui du PHBV. En revanche, la contrainte au seuil du PLA est nettement plus élevée que celle du PHBV.

Eprouvette	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
PHBV	41,4 ± 0,4	2,7 ± 0,3	2690 ± 20
PLA	68,1 ± 0,5	4,2 ± 0,3	2730 ± 30

***Tableau V.13** : Propriétés mécaniques du PHBV et du PLA purs*

Les courbes contrainte nominale – déformation nominale des deux polymères sont reproduites sur la Figure V.27. La rupture des échantillons de PHBV a lieu avant l'apparition d'un seuil d'écoulement, confirmant le caractère fragile du PHBV. Dans le cas du PLA, nous avons pu observer un phénomène de craquelage (ou « crazing ») très marqué lors de l'essai mécanique avant le seuil d'écoulement plastique. La formation de craquelures, dont l'amorçage est initié avant le seuil d'écoulement plastique, est responsable du caractère fragile du PLA en dessous de sa température de transition vitreuse [Stoclet, 2009]. On peut cependant noter que la rupture du PLA intervient un peu après le seuil d'écoulement, après une très légère déformation plastique.

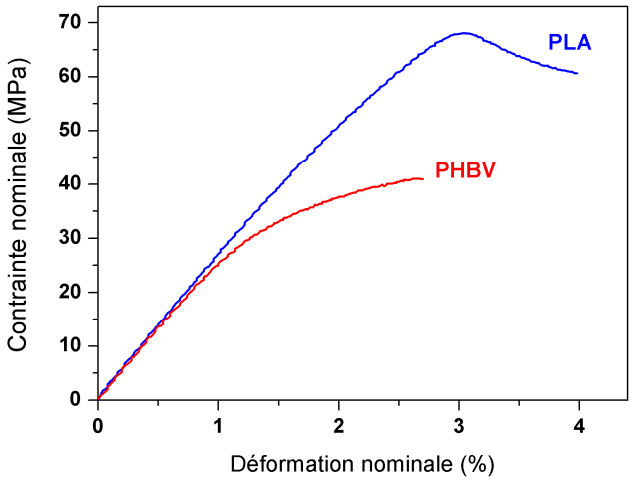


***Figure V.27 :** Courbes de traction du PHBV et du PLA à une vitesse de déplacement de 5 mm/min*

Remarque : Nous verrons dans le Chapitre 6 que le vieillissement physique a un effet important sur le PLA, en particulier sur ses propriétés mécaniques en traction.

II.3.2. Mélanges PLA/PHBV

Les propriétés mécaniques en traction ont été mesurées pour les compositions de mélanges PLA/PHBV allant de 0/100 à 100/0 (par incrément de 10 % en masse). Pour chaque composition, au moins 5 éprouvettes ont été testées afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Pour les mélanges contenant plus de 30 % en masse de PHBV, seuls les résultats de traction des éprouvettes injectées directement après la phase de fusion des granulés ont été pris en compte afin de s'affranchir du phénomène de dégradation.

La Figure V.28 présente l'évolution de l'allongement à la rupture des mélanges PLA/PHBV en fonction de la fraction massique en PLA. On constate qu'alors que le PLA et le PHBV purs présentent des caractéristiques mécaniques très similaires, avec un faible allongement à la rupture et une rupture fragile, les mélanges contenant une faible quantité de PHBV présentent une très importante déformation plastique, avec un allongement à la rupture atteignant plus de 200 % dans le cas du mélange 90/10.

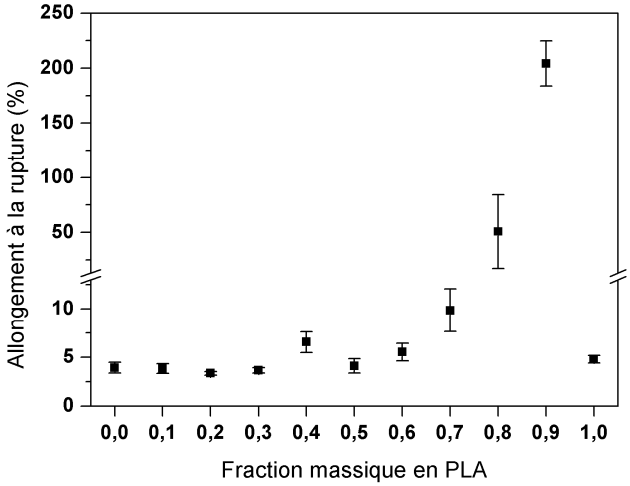


Figure V.28 : *Evolution de l'allongement à la rupture de mélanges PLA/PHBV en fonction de la fraction massique en PLA (essais réalisés après deux jours de stockage à température ambiante des échantillons après injection)*

Pour certains échantillons de mélanges contenant entre 40 et 70 % en masse de PLA, nous avons observé un très léger début de déformation plastique et une localisation de la déformation correspondant à une amorce de striction avant la rupture. Pour la composition 80/20, la striction a pu se propager nettement plus longtemps le long d'une partie des éprouvettes testées ; notons cependant une grande variabilité des valeurs obtenues pour la même composition. Enfin, tous les échantillons de mélange 90/10 ont subi une déformation plastique sur toute leur longueur utile.

Les photographies d'éprouvettes de PLA pur (100/0), de PHBV pur (0/100), ainsi que de mélanges PLA/PHBV de compositions 80/20 et 90/10, prises avant et après l'essai de traction, sont rassemblées sur la Figure V.29. Sur les éprouvettes de mélanges 80/20 et 90/10, les zones ayant subi la striction sont opaques, alors que le matériau est initialement translucide.

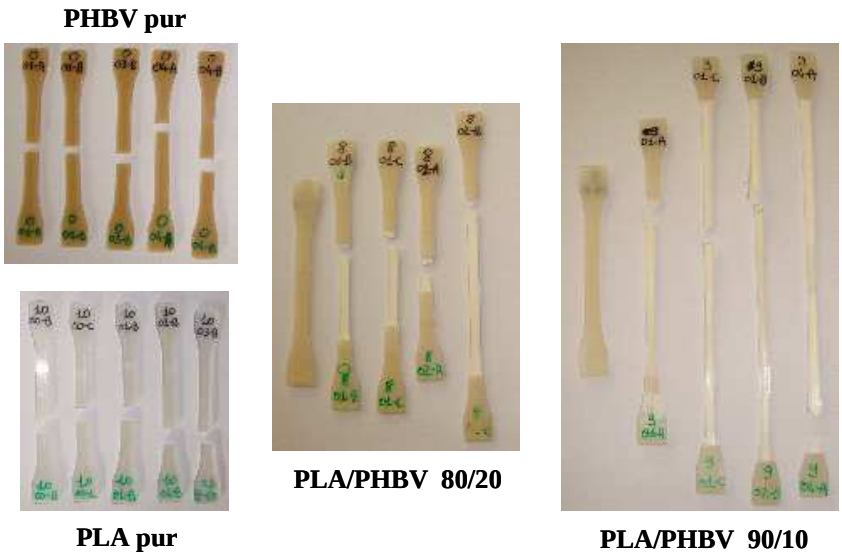


Figure V.29 : *Aspect d'éprouvettes de traction après l'essai mécanique pour différentes compositions de mélanges PLA/PHBV*

Des exemples de courbes contrainte nominale – déformation nominale pour une grande partie des compositions de mélanges réalisées sont reproduites sur la Figure V.30. On retrouve le comportement classique d'un polymère fragile pour les mélanges comportant entre 70 et 100 % en masse de PHBV. Comme indiqué précédemment, on observe la signature du début d'une localisation de la déformation pour les mélanges contenant entre 40 et 70 % en masse de PLA. Pour la composition 80/20, on constate une sorte de double seuil de plasticité. La nucléation et l'établissement d'une striction stable sont lents ; la striction est bien localisée pour une déformation nominale de 8 %. Pour la composition 90/10, le saut de contrainte est beaucoup plus rapide et la striction est bien établie dès 4 % de déformation nominale.

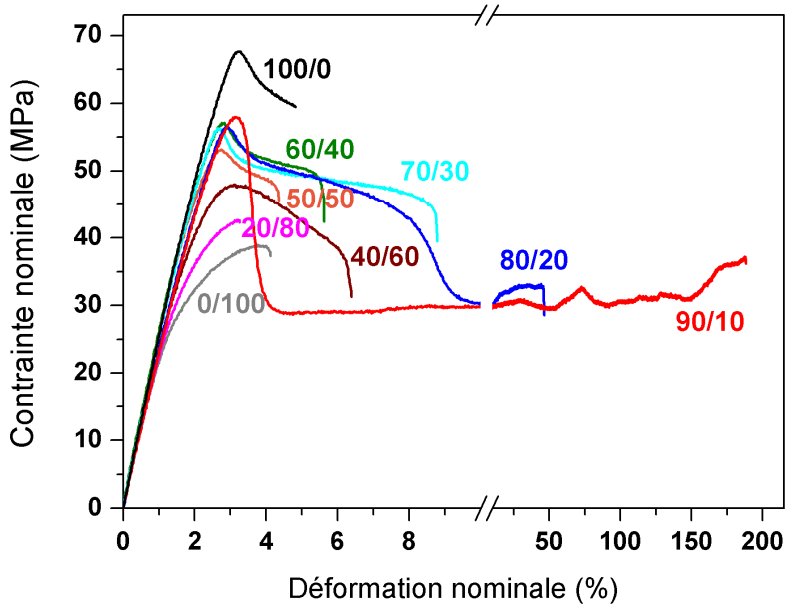


Figure V.30 : *Courbes de traction de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV à une vitesse de déplacement de 5 mm/min*

Les différentes propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA/PHBV sont présentées dans le Tableau V.14.

Composition de mélange	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
0/100	38,8 ± 0,4	3,9 ± 0,6	2310 ± 80
10/90	39,8 ± 0,2	3,8 ± 0,5	2320 ± 30
20/80	42,7 ± 1,2	3,4 ± 0,2	2380 ± 50
30/70	46,1 ± 0,8	3,7 ± 0,3	2420 ± 50
40/60	47,5 ± 0,6	6,6 ± 1,1	2410 ± 20
50/50	53,6 ± 0,4	4,1 ± 0,7	2610 ± 60
60/40	56,4 ± 1,0	5,5 ± 0,9	2610 ± 60
70/30	57,0 ± 0,8	9,8 ± 2,2	2580 ± 20
80/20	56,5 ± 0,8	50,7 ± 33,4	2490 ± 70
90/10	58,0 ± 0,3	204,3 ± 20,5	2360 ± 40
100/0	67,5 ± 0,5	4,8 ± 0,4	2630 ± 30

Tableau V.14 *: Propriétés mécaniques en traction de toutes les compositions de mélanges PLA/PHBV (essais réalisés après deux jours de stockage à température ambiante)*

Les évolutions du module d'Young et de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la fraction massique en PLA dans les mélanges PLA/PHBV sont représentées sur la Figure V.31.

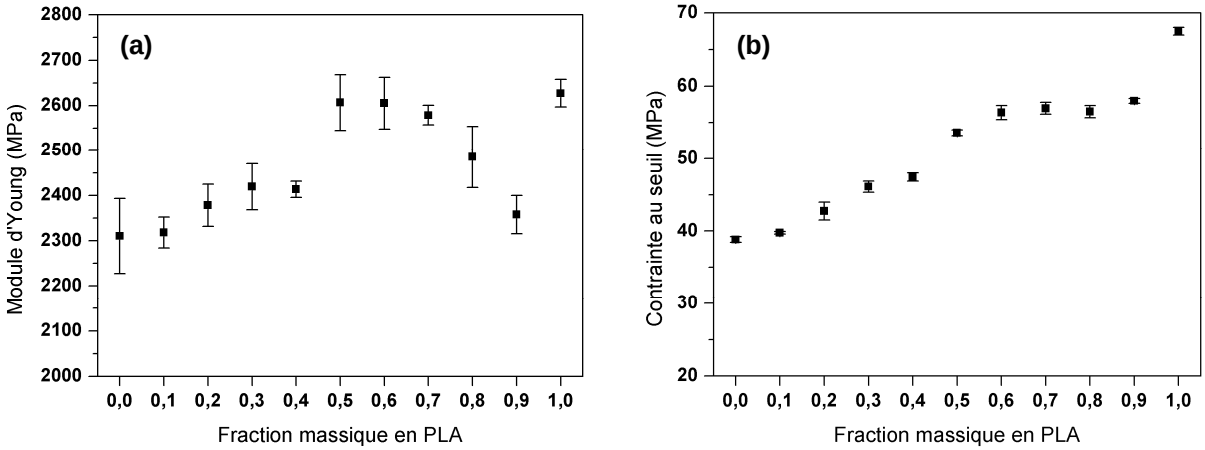


Figure V.31 : *Evolution du module d'Young (a) et de la contrainte au seuil (b) de mélanges PLA/PHBV en fonction de la fraction massique en PLA*

Les valeurs de module d'Young restent comprises entre les valeurs des polymères purs (entre 2,3 GPa et 2,7 GPa) pour toutes les compositions de mélanges. La contrainte au seuil semble suivre une loi de mélange pour la majorité des compositions (avec une déviation négative pour les mélanges 80/20 et 90/10).

Remarque : Le module d'Young est nettement plus faible pour la composition 0/100 que pour le PHBV injecté directement à partir de granulés précédemment étudié dans la Partie II.3.1 (2310 ± 80 MPa au lieu de 2690 ± 20 MPa). Cette diminution du module est vraisemblablement due à la dégradation plus importante des mélanges qui ont subi une étape de malaxage en mélangeur interne, comme nous avons pu le mettre en évidence dans la Partie II.2. Le même phénomène peut être invoqué pour expliquer les valeurs de modules plus faibles pour les mélanges contenant majoritairement du PHBV.

Des modèles simples permettent de décrire la variation du module en fonction de la composition. Théoriquement, le module de mélanges de polymères est compris entre une limite supérieure donnée par un modèle parallèle (*modèle de Reuss* : $E = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2$, avec E le module d'Young et ϕ la fraction volumique) et une limite basse donnée par un modèle en série (*modèle de Voigt* : $1/E = \phi_1 / E_1 + \phi_2 / E_2$) [Willemse et al., 1999 ; Martin et Avérous, 2001].

Les valeurs expérimentales de module d'Young et les valeurs obtenues avec les modèles de Reuss et de Voigt sont comparées sur la Figure V.32a. La même comparaison est également réalisée avec la contrainte au seuil d'écoulement (Figure V.32b).

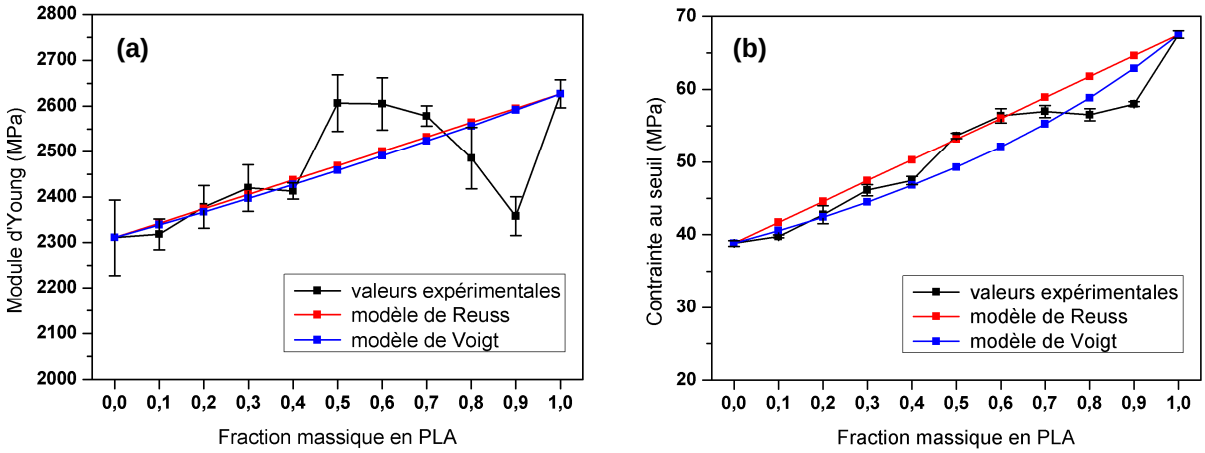


Figure V.32 : *Comparaison des valeurs expérimentales de module d'Young (a) et de contrainte au seuil (b) avec les valeurs obtenues avec les modèles de Reuss et de Voigt*

D'une manière générale, le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement sont proches des valeurs théoriques calculées par les deux modèles. On constate cependant une légère déviation par rapport aux lois de mélange pour les compositions ayant un allongement à la rupture important (composition 90/10, et dans une moindre mesure 80/20). La ductilité observée pour ces deux mélanges s'accompagne donc d'une diminution du module d'Young de la contrainte au seuil d'écoulement. Néanmoins, notons que les différences observées sont relativement faibles et sont plus ou moins comprises dans les incertitudes sur les mesures dans la plupart des cas.

Afin de connaître la « zone de compositions » précise de mélanges PLA/PHBV pour laquelle l'allongement à la rupture est important, trois mélanges supplémentaires ont été réalisés par la suite (compositions 75/25, 85/15 et 95/5). Les propriétés mécaniques ont été mesurées dans les mêmes conditions que pour la série de mélanges PLA/PHBV initiale. Les résultats obtenus pour les mélanges contenant jusqu'à 30 % en masse de PHBV sont rassemblés dans le Tableau V.15.

Composition de mélange	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
70/30	57,0 ± 0,8	9,8 ± 2,2	2580 ± 20
75/25	56,1 ± 1,2	18,2 ± 12,3	2430 ± 80
80/20	56,5 ± 0,8	50,7 ± 33,4	2490 ± 70
85/15	55,7 ± 1,9	170,3 ± 19,5	2370 ± 90
90/10	58,0 ± 0,3	204,3 ± 20,5	2360 ± 40
95/5	59,8 ± 1,6	161,7 ± 17,0	2410 ± 70
100/0	67,5 ± 0,5	4,8 ± 0,4	2630 ± 30

Tableau V.15 *: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA/PHBV contenant une faible proportion de PHBV (essais réalisés après deux jours de stockage à température ambiante)*

L'allongement à la rupture atteint plus de 160 % pour les mélanges contenant entre 5 et 15 % en masse de PHBV, avec un maximum d'environ 204 % pour la composition 90/10. Au-delà de 10 % en masse de PHBV dans le PLA, l'allongement à la rupture diminue progressivement. Les valeurs de module d'Young et de contrainte au seuil d'écoulement sont proches pour toutes les compositions pour lesquelles une striction est initiée.

Enfin, il apparaît important de noter que la vitesse de sollicitation a une influence importante sur le comportement mécanique des polymères : en particulier, elle modifie la transition ductile – fragile. Ainsi, plus la vitesse de déformation est élevée, plus le matériau a tendance à avoir un comportement fragile. Les processus de déformation plastique sont inopérants à trop haute vitesse [Billon, 2006]. Quelques essais de traction ont été réalisés à vitesse de traverse plus élevée (50 mm/min) sur des éprouvettes de mélange PLA/PHBV de composition 90/10. L'allongement à la rupture obtenu est seulement de 9,2 ± 3,9 %, contre plus de 200 % pour une vitesse de sollicitation de 5 mm/min. Ainsi, pour tous les essais réalisés à 50 mm/min, la rupture a lieu peu après l'initiation de la striction.

II.3.3. Mélanges PLA/PHBV/Lotader

L'influence de l'ajout de Lotader GMA dans les mélanges PLA/PHBV a également été étudiée : les propriétés mécaniques en traction ont été mesurées pour différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader préparés en mélangeur interne, comportant 5 ou 10 % en masse de

Lotader GMA (Tableau V.16). Tous les tests de traction sur les mélanges PLA/PHBV/Lotader ont été réalisés sur des échantillons stockés pendant huit jours après injection.

Composition PLA/PHBV/Lotader	Pourcentage massique			Pourcentage volumique		
	PLA	PHBV	Lotader	PLA	PHBV	Lotader
70/30/5	66,5	28,5	5	65,4	28,1	6,5
70/30/10	63	27	10	61	26,1	12,9
90/10/5	85,5	9,5	5	84,1	9,4	6,5
90/10/10	81	9	10	78,4	8,7	12,9
100/0/5	95	0	5	93,5	0	6,5
100/0/10	90	0	10	87,1	0	12,9

Tableau V.16 *: Compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés en mélangeur interne et testés en traction uniaxiale*

Quelques exemples de courbes contrainte nominale – déformation nominale pour différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader sont représentées sur la Figure V.33. Les courbes obtenues précédemment pour les mélanges PLA/PHBV de compositions 100/0 et 90/10 sont également reproduites sur la même figure pour faciliter la comparaison.

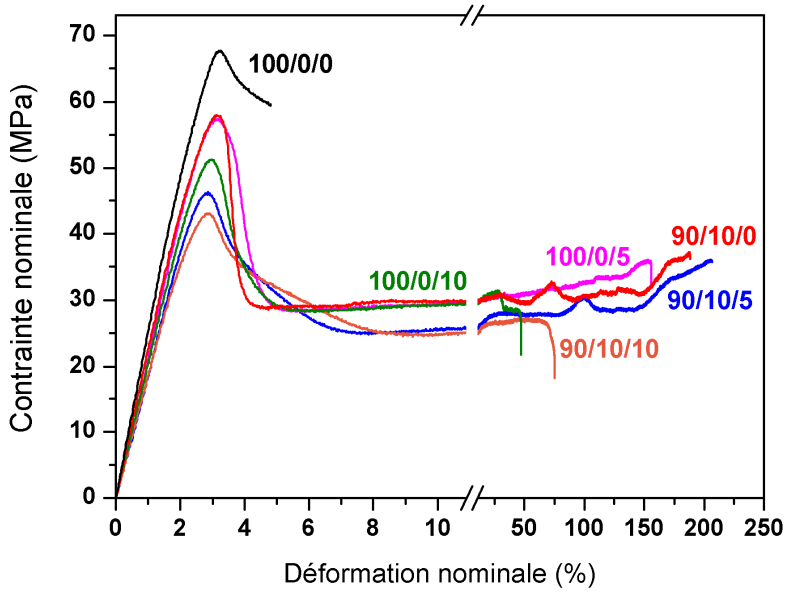


Figure V.33 : *Courbes de traction de différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader à une vitesse de déplacement de 5 mm/min (essais réalisés après huit jours de stockage à température ambiante des échantillons après injection)*

En premier lieu, on constate que l'incorporation de Lotader GMA seul dans le PLA permet d'augmenter de manière importante l'allongement à la rupture. Cependant, pour le mélange contenant 10 % en masse de Lotader (100/0/10), l'allongement à la rupture est nettement plus faible que dans le cas du mélange contenant seulement 5 % en masse de Lotader (100/0/5) et du mélange 90/10/0 (PLA/PHBV sans Lotader, mais avec la même quantité de phase dispersée dans le PLA).

Concernant les mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader, l'ajout de 5 % de Lotader (composition 90/10/5) permet d'améliorer très légèrement l'allongement à la rupture par rapport au mélange PLA/PHBV sans Lotader (90/10/0). En revanche, l'augmentation de la proportion de Lotader entraîne une diminution importante de l'allongement à la rupture pour le mélange 90/10/10.

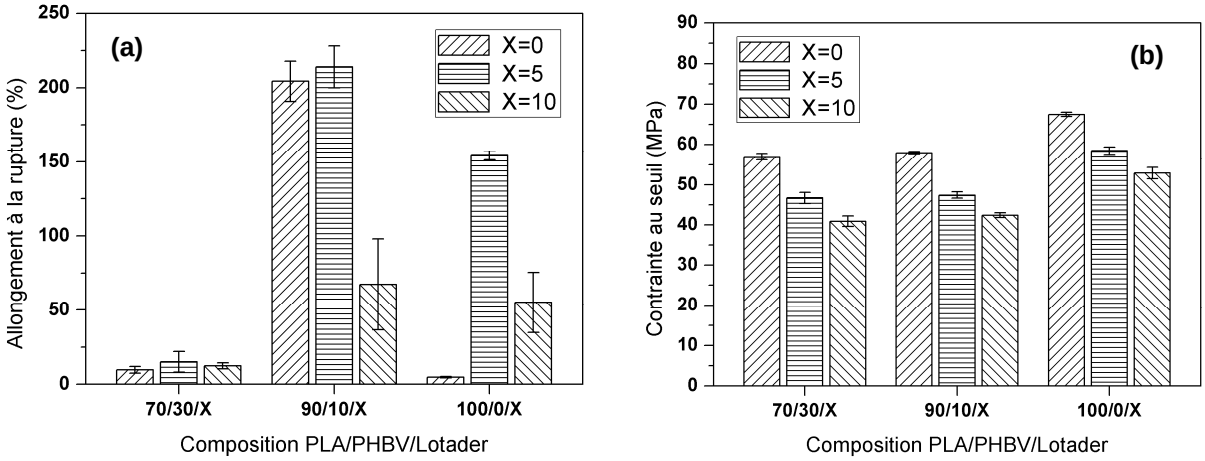
Le Tableau V.17 rassemble les propriétés mécaniques obtenues pour les différentes compositions de mélanges PLA/PHBV/Lotader réalisés.

Composition PLA/PHBV/Lotader	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
70/30/5	46,7 ± 1,4	15,1 ± 6,9	2120 ± 70
70/30/10	40,9 ± 1,3	12,4 ± 2,0	1990 ± 70
90/10/5	47,4 ± 0,8	214,0 ± 14,1	1900 ± 80
90/10/10	42,4 ± 0,6	67,3 ± 30,6	1840 ± 80
100/0/5	58,5 ± 0,9	154,3 ± 2,9	2120 ± 60
100/0/10	52,9 ± 1,4	55,1 ± 20,3	2090 ± 100

Tableau V.17 *: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA/PHBV/Lotader (essais réalisés après huit jours de stockage à température ambiante)*

La Figure V.34 permet de mieux visualiser les différences de propriétés mécaniques entre les différentes compositions de mélanges. La composition 90/10/5 présente l'allongement à la rupture le plus élevé, avec une valeur proche de celle du mélange binaire 90/10/0 (Figure V.34a). On peut également constater que la contrainte au seuil d'écoulement des mélanges PLA/PHBV/Lotader diminue avec le taux de Lotader incorporé, et ce pour toutes les compositions testées (Figure V.34b). La même tendance est observée en ce qui concerne le module d'Young (Figure V.34c). La diminution du module d'Young des mélanges contenant du Lotader s'explique par la nature élastomérique de ce dernier (et son très faible module d'Young).

Ainsi, bien que le Lotader permette d'améliorer notablement les propriétés d'allongement du PLA pur, son ajout dans le mélange PLA/PHBV semble peu avantageux.



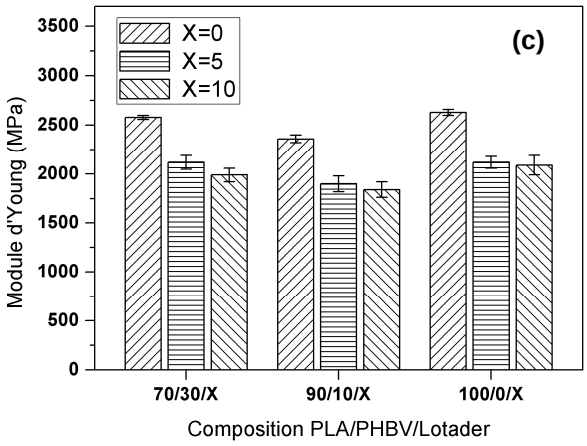


Figure V.34 : *Allongement à la rupture (a), contrainte au seuil (b) et module d'Young (c) en fonction de la composition des mélanges PLA/PHBV/Lotader*

II.3.4. Autres mélanges à base de PLA

Nous avons mis en évidence dans les parties précédentes que l'ajout d'une petite quantité de PHBV et/ou de Lotader GMA dans le PLA permet d'obtenir des matériaux présentant une grande ductilité macroscopique (au moins pendant une semaine après l'injection). Afin de déterminer si la nature de la phase dispersée a une influence sur les propriétés d'allongement des mélanges à base de PLA, nous avons réalisé quelques essais mécaniques sur des mélanges contenant du PLA et d'autres polymères en tant que phase dispersée.

Ainsi, des mélanges contenant 90 % en masse de PLA et 10 % en masse de trois polymères différents ont été effectués en mélangeur interne et injectés dans les mêmes conditions que précédemment. Les trois phases dispersées étudiées sont un grade de PHBV non stabilisé (Enmat® Y1000), un copolymère de PHB (Mirel™ F1006) et un PBAT (Ecoflex® F BX 7011).

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés à la vitesse de 5 mm/min entre 5 et 7 jours après l'injection des éprouvettes. Les différentes propriétés mécaniques des mélanges 90/10 contenant différentes phases dispersées sont présentées dans le Tableau V.18.

Mélange 90/10	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
PLA / PHBV non stabilisé	57,6 ± 0,6	156,5 ± 37,6	2310 ± 80
PLA / PHB Mirel	54,6 ± 1,7	166,5 ± 18,3	2140 ± 90
PLA / PBAT Ecoflex	56,4 ± 3,5	180,9 ± 6,0	2250 ± 70

Tableau V.18 *: Propriétés mécaniques en traction de mélanges contenant 90 % en masse de PLA et 10 % en masse de différentes phases dispersées*

Pour tous les mélanges de composition 90/10 étudiés, l'allongement à la rupture est très important et le matériau subit une déformation plastique très longue. D'autre part, les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'Young sont très proches.

La nature de la phase dispersée au sein de la matrice de PLA ne semble donc pas jouer un rôle primordial dans l'augmentation de la ductilité du PLA, au minimum si les essais de traction sont réalisés environ une semaine après l'injection. Le changement de comportement mécanique « brutal » d'un matériau fragile pour le PLA pur à un matériau ductile pour le PLA contenant 10 % de phase dispersée semble être intrinsèque à la matrice.

II.3.5. Comparaison avec la littérature

De nombreuses études sur les mélanges à base de PLA ont été réalisées dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques. En particulier, nous avons vu dans le Chapitre 1, Partie III.1, que le PLA a notamment été mélangé avec des polymères possédant un allongement à la rupture élevé et des caractéristiques élastomériques afin d'améliorer sa flexibilité.

Les propriétés mécaniques en traction de mélanges de PLA et de différents PHA ont été étudiées par de nombreux auteurs. A plusieurs reprises, il a été montré que l'ajout de PHA permet d'améliorer la ductilité des films de PLA/PHA obtenus par « solvent casting », mais ce gain reste souvent limité [Iannace et al., 1994 ; Ferreira et al., 2002 ; Gao et al., 2006].

Plus récemment, plusieurs études ont porté sur la réalisation de mélanges de PLA et de PHA à l'état fondu. Zhang et Thomas (2011) ont montré que l'allongement à la rupture d'un mélange PLA/PHB de composition 75/25 est légèrement supérieur aux valeurs obtenues pour le PLA pur (voir Chapitre 1, Figure I.30). Nanda et al. (2011) ont constaté que l'allongement à la rupture passe d'environ 4 % pour le PLA pur et 5,5 % pour le PHBV pur à environ 14 % pour un mélange PHBV/PLA de composition 60/40 (voir Chapitre 1, Figure I.31b). Cependant, il apparaît important de relativiser l'amélioration de l'allongement à la rupture observée, d'autant plus que les autres propriétés mécaniques restent relativement faibles. En outre, aucun mécanisme permettant d'expliquer les résultats obtenus n'a été proposé.

Enfin, d'autres références bibliographiques traitant des mélanges de PLA et de copolymères de PHA à chaînes moyennes (de type PHBHHx) à l'état fondu montrent une amélioration des propriétés mécaniques en traction du PLA par l'ajout de PHA [Noda et al., 2004 ; Han et al., 2012 ; Zhao et al., 2012]. La situation est légèrement différente de celle rencontrée avec les mélanges PLA/PHBV étudiés dans cette thèse, car les PHA utilisés dans ces différentes études sont ductiles.

Il est également important de noter que peu de précisions sur les conditions de stockage ainsi que sur la durée entre la préparation des échantillons et les tests de traction sont données pour les différents travaux cités ici. Or nous allons voir dans la partie suivante que le temps de stockage des échantillons peut avoir une grande influence sur les résultats obtenus et que l'effet du vieillissement physique du PLA doit être pris en compte.

II.4. Mise en évidence du vieillissement physique

Lors de l'étude des propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHBV, nous nous sommes aperçus que le temps de stockage des échantillons entre l'injection des éprouvettes et le test de traction avait une grande influence sur les valeurs de l'allongement à la rupture mesurées.

L'évolution de l'allure des courbes contrainte nominale – déformation nominale en fonction du temps de stockage pour un mélange PLA/PHBV de composition 90/10 est représentée sur la Figure V.35. Les échantillons ont été testés après des durées de stockage différentes à température ambiante. On constate un changement important de comportement après le seuil de plasticité au cours du temps.

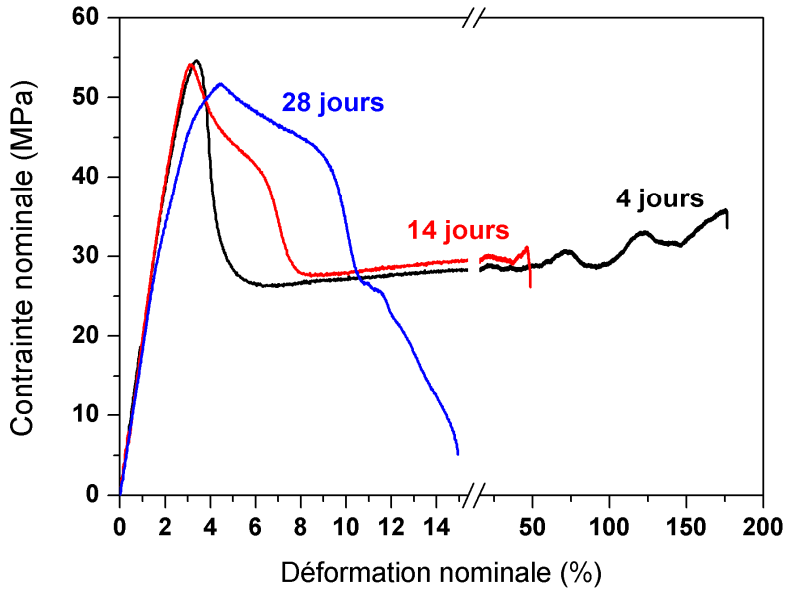


Figure V.35 : *Courbes de traction de mélanges PLA/PHBV de composition 90/10 à une vitesse de déplacement de 5 mm/min. Les essais ont été réalisés sur des échantillons stockés à température ambiante pendant des durées différentes : 4 jours, 14 jours et 28 jours.*

Le Tableau V.19 rassemble les propriétés mécaniques en traction mesurées pour des éprouvettes d'un mélange PLA/PHBV de composition 90/10, testées après trois durées de stockage à température ambiante.

Temps de stockage avant le test de traction	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
4 jours	53,8 ± 1,4	163,7 ± 19,3	2070 ± 80
14 jours	54,5 ± 0,9	47,0 ± 27,2	2020 ± 80
28 jours	52,0 ± 0,8	8,7 ± 2,4	1950 ± 70

Tableau V.19 *: Propriétés mécaniques en traction d'éprouvettes d'un mélange PLA/PHBV de composition 90/10, testées après différents temps de stockage à température ambiante*

La contrainte au seuil d'écoulement et le module d'Young fluctuent peu. En revanche, l'allongement à la rupture diminue de manière très importante au cours du temps. Ainsi, au bout de 14

jours de stockage, la striction se propage seulement sur une partie de l'échantillon et on remarque qu'il y a une variabilité relativement importante des résultats. Après environ un mois, toutes les éprouvettes testées se rompent peu après l'initiation de la striction.

Le temps de stockage entre le moment où l'éprouvette est injectée et le moment où elle est testée à l'aide de la machine de traction est donc un facteur clé. L'évolution des propriétés mécaniques des mélanges à base de PLA au cours du temps est vraisemblablement une conséquence du vieillissement physique du PLA [Pan et al., 2007]. Il apparaît dès lors important d'étudier de manière approfondie l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques du PLA et de ses mélanges avec d'autres polymères ; cette étude fera l'objet du Chapitre 6.

Synthèse des résultats et conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés mécaniques de mélanges binaires PLA/PHBV et de mélanges ternaires PLA/PHBV/Lotader GMA.

La première partie était consacrée à la caractérisation des propriétés au choc des mélanges obtenus selon différents modes de préparation et de mise en forme. Tout d'abord, nous avons mis en évidence une légère augmentation de la résilience pour des compositions de mélanges binaires PLA/PHBV comportant une faible quantité de phase dispersée de PHBV dans une matrice de PLA.

Cependant, les matériaux obtenus restant très fragiles, l'effet de l'ajout de Lotader GMA comme modifiant choc a été ensuite évalué. L'étude réalisée sur des échantillons issus du mélangeur interne puis mis en forme par compression a montré que le Lotader GMA permet d'améliorer considérablement les propriétés d'impact du PLA à partir de 10 % en masse. Une certaine synergie d'action du Lotader et du PHBV a été observée lorsque ceux-ci sont rajoutés dans des faibles proportions (inférieures à 15 % en masse au total) au PLA.

Dans un deuxième temps, l'influence de différents modes de préparation des mélanges (mélangeur interne et extrusion bi-vis) et de mise en forme des barreaux (compression et injection) sur les propriétés au choc a été étudiée. Une légère différence a été observée entre les mélanges réalisés en mélangeur interne et par extrusion, les valeurs de résilience obtenues restant toutefois relativement proches. En revanche, le procédé de mise en forme des barreaux après extrusion semble avoir une grande importance sur les propriétés mécaniques, qui sont nettement moins bonnes dans le cas de l'injection que dans le cas de la compression. L'étude de la morphologie des différents mélanges a permis de donner quelques pistes pour expliquer ces différences de comportement (taille des inclusions, distance interparticulaire). Une étude systématique faisant varier les différents paramètres d'extrusion et d'injection permettrait sans doute de mieux comprendre les différences observées.

D'autre part, il serait intéressant de compléter cette étude des propriétés au choc des mélanges PLA/PHBV/Lotader GMA en effectuant des tests à basse température (en particulier pour les compositions ayant montré les meilleurs résultats). En effet, les propriétés au choc varient avec la température et il est important de s'assurer de l'éventuel renforcement à des températures plus basses que peut rencontrer le matériau dans le cadre d'une application industrielle.

Dans la deuxième partie du présent chapitre, nous avons étudié les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des mélanges PLA/PHBV ainsi que des mélanges de PLA avec d'autres polymères en tant que phases dispersées. En premier lieu, nous avons montré que le PLA et le PHBV purs avaient un comportement mécanique fragile et que la dégradation du PHBV lors de la préparation des échantillons par injection pouvait avoir une influence importante sur les propriétés mécaniques mesurées. Nous avons pu ensuite mettre en évidence le comportement très singulier de mélanges contenant une faible quantité de PHBV dispersé dans le PLA. En effet, contrairement au PLA et au PHBV purs, les mélanges PLA/PHBV contenant entre 5 et 20 % en masse de PHBV présentent une

très importante déformation plastique, avec un allongement à la rupture pouvant atteindre plus de 200 % pour la composition 90/10.

L'étude de mélanges contenant 90 % en masse de PLA et 10 % en masse de différents polymères (Lotader GMA, copolymère de PHB, PBAT) a permis de montrer que la nature de la phase dispersée au sein de la matrice de PLA ne semble pas jouer un rôle primordial dans l'augmentation de la ductilité du PLA. En effet, tous les mélanges réalisés ont des propriétés ductiles similaires à celles observées auparavant pour les mélanges PLA/PHBV.

Enfin, nous avons pu remarquer que le temps de stockage entre le moment où les échantillons sont injectés et le moment où ils sont testés en traction uniaxiale a un impact important sur les propriétés mécaniques mesurées (en particulier l'allongement à la rupture).

L'étude de l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques du PLA et de ses mélanges avec d'autres polymères sera détaillée dans le chapitre suivant. Entre autres, différents suivis de vieillissement seront réalisés sur le PLA pur et sur des mélanges à base de PLA, de PHBV et de Lotader, puis le mécanisme d'action du vieillissement physique sera discuté.

Références bibliographiques

Billon N, Matériaux pour l'ingénieur - Chapitre XVII: Comportement mécanique des polymères, Collection Les cours de l'Ecole des Mines de Paris, **2006**.

Bouilloux A, Quinebeche S, Girois S, Composition de polyhydroxyalkanoate présentant une résistance au choc améliorée, brevet WO 2011/007092, Arkema France, **2011**.

Brulé B, Fine T, Matériau composite à base de polyacide lactique et de polyamide présentant une résistance aux chocs améliorée, son procédé de fabrication et utilisation, brevet WO 2007/144543, Arkema France, **2007**.

Ferreira BMP, Zavaglia CAC, Duek EAR, Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86(11):2898-2906.

Fine T, Khusrawy M, Composition de polyacide lactique présentant une résistance aux chocs améliorée, brevet WO 2007/144529, Arkema France, **2007**.

Gao Y, Kong L, Zhang L, Gong Y, Chen G, Zhao N, et al., Improvement of mechanical properties of poly(DL-lactide) films by blending of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), *European Polymer Journal*, **2006**, 42(4):764-775.

Han L, Han C, Zhang H, Chen S, Dong L, Morphology and properties of biodegradable and biosourced polylactide blends with poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate), *Polymer Composites*, **2012**, 33(6):850-859.

Iannace S, Ambrosio L, Huang SJ, Nicolais L, Poly(3-hydroxybutyrate)-*co*-(3-hydroxyvalerate)/poly-L-lactide blends: Thermal and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **1994**, 54(10):1525-1535.

Martin O, Avérous L, Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, **2001**, 42(14):6209-6219.

Nanda MR, Misra M, Mohanty AK, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2011**, 296(8):719-728.

Noda I, Satkowski MM, Dowrey AE, Marcott C, Polymer alloys of Nodax copolymers and poly(lactic acid), *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4(3):269-275.

Odent J, Raquez J-M, Duquesne E, Dubois P, Random aliphatic copolyesters as new biodegradable impact modifiers for polylactide materials, *European Polymer Journal*, **2012**, 48(2):331-340.

Pan PJ, Zhu B, Inoue Y, Enthalpy relaxation and embrittlement of poly(L-lactide) during physical aging, *Macromolecules*, **2007**, 40(26):9664-9671.

Rusu D, Peuvrel-Disdier E, *In situ* characterization by small angle light scattering of the shear-induced coalescence mechanisms in immiscible polymer blends, *Journal of Rheology*, **1999**, 43(6):1391-1409.

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

Willemse RC, Speijer A, Langeraar AE, de Boer AP, Tensile moduli of co-continuous polymer blends, *Polymer*, **1999**, 40(24):6645-6650.

Wu S, Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening, *Polymer*, **1985**, 26(12):1855-1863.

Zhang M, Thomas NL, Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties, *Advances in Polymer Technology*, **2011**, 30(2):67-79.

Zhao Q, Wang S, Kong M, Geng W, Li RKY, Song C, et al., Phase morphology, physical properties, and biodegradation behavior of novel PLA/PHBHHx blends, *Journal of Biomedical Materials Research: Part B: Applied Biomaterials*, **2012**, 100(1):23-31.

Chapitre 6 :
Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques

Lors de l'étude des propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHBV, nous avons mis en évidence l'importance du phénomène de vieillissement physique sur le comportement en traction. Nous avons ainsi montré que l'allongement à la rupture de la composition de mélange 90/10 diminuait de manière importante au cours du temps de stockage à température ambiante. L'étude et la compréhension de ce phénomène sont les objectifs de ce chapitre.

Dans la première partie, nous nous intéresserons à l'étude du vieillissement physique du PLA seul, car ce phénomène a une influence sur le comportement des mélanges avec le PLA en phase majoritaire. En particulier, le vieillissement physique sera étudié par calorimétrie différentielle à balayage et son effet sur les propriétés mécaniques en traction sera examiné. Nous évaluerons l'influence de différents paramètres tels que la vitesse de sollicitation lors de l'essai de traction et la température de stockage des échantillons sur la cinétique de vieillissement. Enfin, nous proposerons un modèle qualitatif afin d'expliquer le mode d'action du vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction du PLA.

Dans la deuxième partie, nous étudierons l'effet du vieillissement physique sur les propriétés de mélanges de PLA et de différents polymères comme phases dispersées. Pour tous les mélanges réalisés, nous montrerons que l'allongement à la rupture est élevé (entre 100 et 250 %) pour des temps de stockage à la température de 20°C relativement courts (de quelques jours à quelques semaines), et qu'il diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimum (comprise entre 10 et 50 % selon les mélanges). Nous constaterons que la cinétique de la perte de la ductilité dépend de la nature de la phase dispersée dans le PLA. Les résultats obtenus pour les différents mélanges réalisés et le PLA pur, ainsi que ceux connus dans la littérature, seront ensuite comparés et analysés. Le modèle qualitatif de vieillissement physique proposé pour le PLA pur sera utilisé pour tenter d'expliquer le vieillissement des mélanges à base de PLA.

I. Etude du vieillissement physique du PLA

Dans le Chapitre 5, Partie II.4, nous avons mis en évidence l'influence du temps de stockage des échantillons de mélanges PLA/PHBV 90/10 à température ambiante sur les propriétés mécaniques en traction (en particulier l'allongement à la rupture). Avant d'étudier plus en détail l'évolution des propriétés des mélanges au cours du temps, il apparaît important de s'intéresser au comportement de la matrice. En effet, nous avons vu lors de l'étude bibliographique réalisée dans le Chapitre 1, Partie I.2.2, que le polylactide est un polymère dont les propriétés sont affectées par le vieillissement physique [Celli et Scandola, 1992 ; Cai et al., 1996].

I.1. Mise en évidence du vieillissement

I.1.1. Propriétés mécaniques en traction

Un premier suivi de vieillissement a été effectué sur une période d'un mois sur des éprouvettes de PLA pur (grade 3051D) injectées à partir de granulés obtenus après une étape d'extrusion, en utilisant la machine de mini-injection Haake MiniJet II. Les échantillons ont été stockés à température ambiante (T = 25°C). Pour rappel, les éprouvettes injectées sont de type ISO 527-2-1BA et la vitesse de traverse lors de l'essai est fixée à 5 mm/min (soit une vitesse de déformation de $1,67.10^{-3}$ s^{-1}).

Le Tableau VI.1 rassemble les résultats obtenus pour l'allongement à la rupture, la contrainte au seuil et le module d'Young du PLA pour différents temps de stockage à température ambiante.

Temps de vieillissement	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
2 heures	56,6 ± 2,5	184,2 ± 19,5	2300 ± 40
4 heures	58,7 ± 0,9	190,2 ± 17,9	2290 ± 60
6 heures	61,8 ± 0,9	161,1 ± 42,1	2350 ± 120
15 heures	60,5 ± 2,2	54,0 ± 76,4	2400 ± 90
19 heures	60,3 ± 0,8	28,4 ± 43,0	2310 ± 100
1 jour	60,8 ± 1,3	4,5 ± 0,8	2330 ± 110
2 jours	61,1 ± 0,2	4,5 ± 0,2	2320 ± 70
5 jours	61,8 ± 1,4	6,5 ± 0,2	2420 ± 80
10 jours	60,8 ± 0,2	6,9 ± 2,2	2360 ± 140
15 jours	57,8 ± 0,5	7,5 ± 0,9	2330 ± 90
20 jours	57,8 ± 2,0	6,5 ± 0,5	2450 ± 90

***Tableau VI.1** : Evolution des propriétés mécaniques en traction du PLA en fonction du temps de stockage à température ambiante*

Le PLA fraîchement injecté présente un comportement ductile, avec une striction qui se propage sur toute la zone utile des éprouvettes testées. L'allongement à la rupture est donc très élevé pour un temps de vieillissement très court (seulement quelques heures). Il diminue ensuite au cours de la première journée de stockage et le PLA retrouve son comportement fragile classique après un jour entier de stockage. Enfin, notons que pour des temps plus longs (plus d'une semaine), l'allongement à la rupture augmente très légèrement, ce qui correspond à l'apparition d'une petite zone de déformation plastique.

La Figure VI.1 montre l'évolution de l'allongement à la rupture au cours du temps ; on constate que la dispersion des résultats est importante pour les temps de stockage inférieurs à 20 heures. Ceci s'explique par le fait que dans la zone où se produit la transition du comportement ductile au comportement fragile (pour un temps de vieillissement à température ambiante compris entre 6 et environ 20 heures), tout défaut ou imperfection au sein de l'éprouvette va jouer un rôle important, empêchant notamment la formation d'une striction stable et/ou entraînant une rupture plus précoce du PLA pendant la déformation plastique.

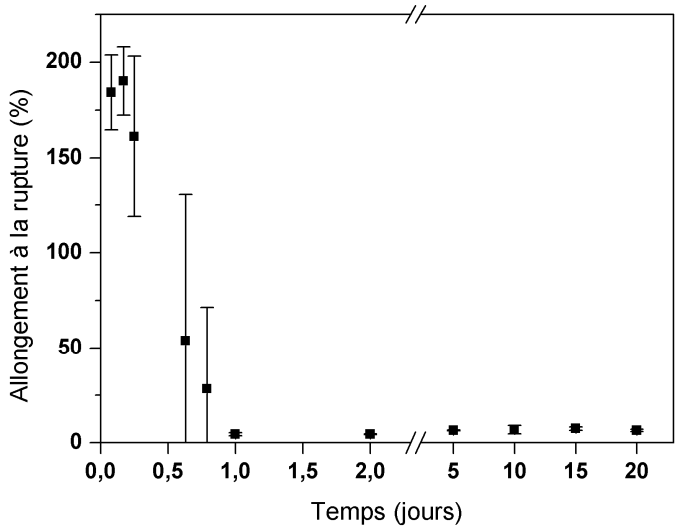


Figure VI.1 : *Evolution de l'allongement à la rupture du PLA en fonction du temps de stockage à température ambiante*

D'après le Tableau VI.1, nous pouvons également constater que le module d'Young ne semble pas varier notablement au cours du temps. En revanche, la contrainte au seuil d'écoulement augmente légèrement dans les premières heures, se stabilise autour de 61 MPa au bout de 6 heures de stockage, puis semble diminuer quelque peu pour les temps de vieillissement longs.

Des exemples de courbes contrainte nominale – déformation nominale du PLA pour plusieurs temps de stockage sont représentées sur la Figure VI.2. Elles permettent de visualiser l'évolution des propriétés mécaniques en traction au cours du temps.

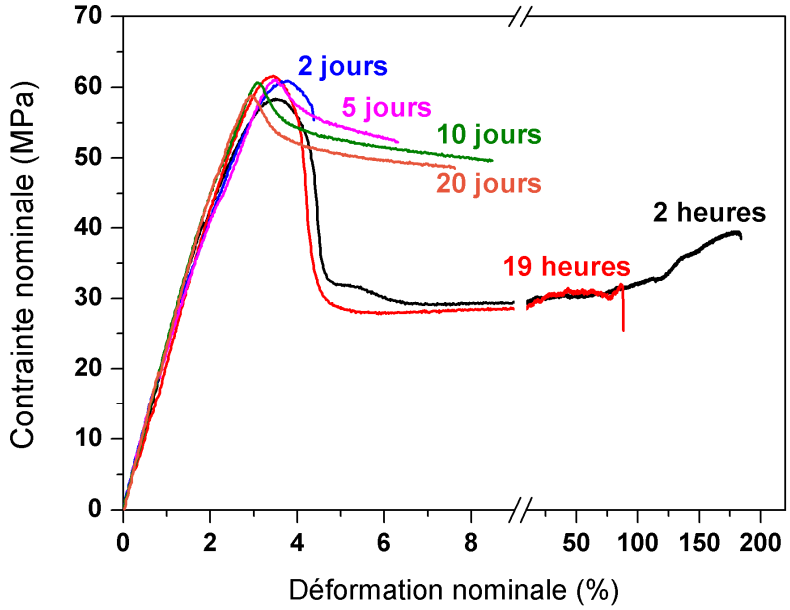


Figure VI.2 : *Courbes de traction du PLA à une vitesse de déplacement de 5 mm/min pour différents temps de stockage à température ambiante*

On peut voir trois domaines caractéristiques sur la courbe contrainte nominale – déformation nominale du PLA « jeune » (testé après un temps de stockage de quelques heures seulement) :

- Le comportement linéaire est observé jusque ε = 1 % et le module d'Young associé est indépendant du temps de vieillissement.
- Une faible non linéarité débute approximativement pour des déformations de 1 % et s'accentue légèrement lorsque l'on se rapproche de la limite d'élasticité. Ensuite, on observe une chute rapide de la contrainte jusqu'à un niveau constant d'environ 30 MPa (effet géométrique dû à la striction).
- Une déformation plastique très longue (avec un allongement à la rupture d'environ 200 %) est observée pendant les premières heures. La contrainte reste stable dans la zone d'étirage jusqu'environ 100 % de déformation (environ 30 MPa) avant un durcissement final dû à l'orientation macromoléculaire.

Pendant les premières heures de stockage, la contrainte au seuil d'écoulement augmente un peu et la limite d'élasticité se décale très légèrement vers les déformations plus faibles. Lors de l'observation des éprouvettes de PLA « jeune » pendant l'essai mécanique, on constate que la striction est initiée rapidement.

La transition entre un comportement macroscopique ductile et un comportement fragile a lieu au bout d'environ un jour. A ce moment, le comportement du PLA au début de la courbe contrainte – déformation reste similaire à celui des échantillons jeunes. Cependant, on observe l'apparition de quelques craquelures avant le seuil d'écoulement sur les échantillons testés après un jour de stockage. Le nombre de craquelures augmente beaucoup avec le temps de vieillissement et est maximal au bout de quelques jours ; la rupture est alors fragile et aucune déformation plastique n'est observée.

Pour des temps de vieillissement plus longs (entre 5 et 20 jours), la contrainte au seuil d'écoulement reste au même niveau (60 MPa) qu'après un jour de vieillissement. Cependant, elle est

décalée vers les déformations plus faibles (de 3,5 à 3 %). La chute de contrainte après la limite d'élasticité est douce et une petite déformation plastique est observée pour un niveau de contrainte élevé (environ 50 MPa) jusque 7 à 8 % de déformation. Lors des essais réalisés aux temps longs (de trois semaines à plus d'un mois), les craquelures observées semblent plus fines qu'après quelques jours de stockage ; la rupture des échantillons testés est fragile, mais se produit après une déformation plastique très courte.

L'influence du vieillissement sur les mécanismes de déformation du PLA a été étudiée par Stoclet (2009). Le polylactide choisi pour cette étude est un grade commercial (4042D), produit par NatureWorks LLC. Les propriétés mécaniques d'un PLA non vieilli et d'un PLA recuit pendant une semaine à 50°C ont été mesurées à différentes températures d'étirage (entre 25 et 55°C). Alors que la formation de la striction est quasi instantanée pour le PLA non vieilli, la striction se forme lentement dans le cas du PLA vieilli et deux seuils d'écoulements sont observés sur les courbes de traction. Stoclet met en relation le ralentissement de la nucléation de la striction avec la densité de craquelures nucléées plus élevée dans le cas du PLA vieilli. Il explique que les craquelures sont des obstacles à la nucléation de la striction. Le mécanisme de craquelage serait donc favorisé par le vieillissement physique, ce qui conduirait à une fragilisation du matériau.

Stoclet (2009) a également montré que, quelle que soit la température d'étirage, l'allongement à la rupture est plus faible pour le PLA vieilli que pour le PLA non vieilli tandis que la contrainte au seuil d'écoulement est plus élevée pour le PLA vieilli que pour le PLA non vieilli. Nos résultats sur le PLA 3051D semblent donc corroborer les observations réalisées par Stoclet.

I.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage

Le vieillissement physique a une signature particulière en calorimétrie différentielle à balayage. Pour des échantillons vieillis à des températures relativement proches de la température de transition vitreuse (généralement entre T_g - 30°C et T_g), on peut observer sur les thermogrammes un pic endothermique lors du passage de la transition vitreuse pendant la chauffe de l'échantillon depuis son état vitreux. Ce pic de relaxation enthalpique a été observé pour différents polymères, dont le PLA [Celli et Scandola, 1992 ; Cai et al., 1996 ; Pan et al., 2007 ; Kwon et al., 2010].

Dans cette partie, tous les échantillons de PLA testés en DSC ont subi une chauffe de -40 à 200°C. La Figure VI.3 montre les thermogrammes obtenus au passage de la transition vitreuse pour un PLA jeune (stocké pendant seulement quelques heures à température ambiante) et un PLA vieilli pendant plus de 7 mois à température ambiante (T_g - 35°C). La transition vitreuse a une allure classique pour le PLA jeune alors qu'un pic endothermique ($\Delta H_{excès}$ = 5,2 J/g) est clairement observé pour le PLA vieilli (T_{pic} = 64,3°C). On observe également une légère augmentation de la température de transition vitreuse de l'échantillon vieilli (60,7°C pour le PLA vieilli au lieu de 58,8°C pour le PLA jeune).

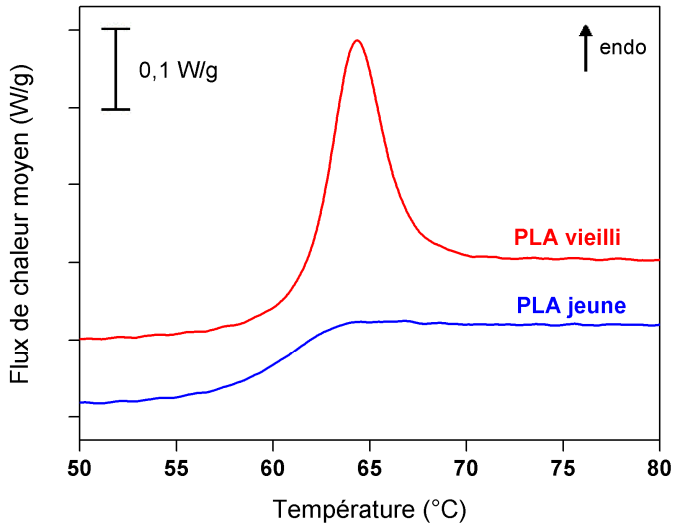


Figure VI.3 : *Evolution du flux de chaleur moyen au passage de la transition vitreuse de deux échantillons de PLA stockés à température ambiante : PLA jeune et PLA vieilli pendant plus de 7 mois*

Afin de caractériser la cinétique d'apparition du pic endothermique, un suivi de vieillissement a été réalisé sur un même échantillon de PLA. Il s'agit d'un morceau d'éprouvette injectée à partir de granulés de PLA 3051D. Il a été entreposé à 20°C (T_g - 40°C) pendant plusieurs mois et des échantillons ont été prélevés régulièrement sur l'éprouvette afin de réaliser des essais de calorimétrie différentielle à balayage. L'évolution de l'allure des thermogrammes au passage de la transition vitreuse en fonction du temps de stockage est montrée sur la Figure VI.4.

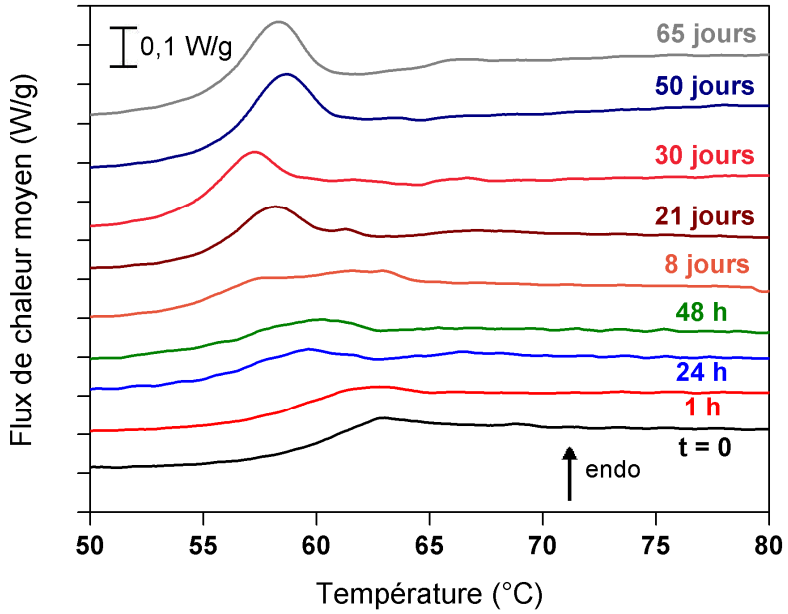


Figure VI.4 : *Evolution du flux de chaleur moyen au passage de la transition vitreuse d'un échantillon de PLA entreposé à la température de 20°C pendant différents temps*

Des fluctuations du flux de chaleur au passage de la transition vitreuse commencent à apparaître après environ une semaine de vieillissement et un pic endothermique est clairement discernable après 3 semaines. L'aire sous le pic augmente ensuite progressivement. Par ailleurs, la

température de transition vitreuse fluctue légèrement au cours du temps, mais aucune tendance ne peut être dégagée. La vitesse de formation du pic endothermique est donc relativement lente à la température de 20°C.

Cependant, l'apparition d'un pic endothermique au niveau de la transition vitreuse montre bien que la structure du PLA évolue sous l'effet du vieillissement physique. Pan et al. (2007) expliquent ce phénomène par une réduction du volume libre due à la relaxation structurale du matériau : l'échantillon vieilli a un volume libre plus petit ainsi qu'une enthalpie et une énergie potentielle plus faible que l'échantillon non vieilli. Par conséquent, lors du chauffage dans l'appareil de DSC, une énergie plus importante est nécessaire pour la transition vitreuse, ce qui entraîne une augmentation de l'aire sous le pic endothermique.

La température de stockage de l'échantillon étant un paramètre clé afin de déterminer l'étendue du phénomène de vieillissement physique [Celli et Scandola, 1992], des suivis de vieillissement sur des échantillons stockés à des températures plus proches de la transition vitreuse du PLA ont été réalisés par la suite ; les résultats sont présentés dans la Partie I.2.2.

I.1.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X aux grands angles a été utilisée afin de vérifier si la structure du PLA est modifiée sous l'effet du vieillissement à température ambiante. Une série de mesures a été réalisée pendant plusieurs semaines *in situ* sur un même échantillon de PLA (morceau de barreau injecté) ; celui-ci est resté fixé de la même manière pendant tout le suivi dans le diffractomètre.

Le diffractogramme présenté sur la Figure VI.5 montre que le PLA testé juste après l'étape d'injection possède une petite phase cristalline (avec un seul pic de diffraction pour 2θ = 16,4°) et un large domaine amorphe. Zhang et al. (2012) ont également observé un léger pic de diffraction sur le diffractogramme du PLA pur.

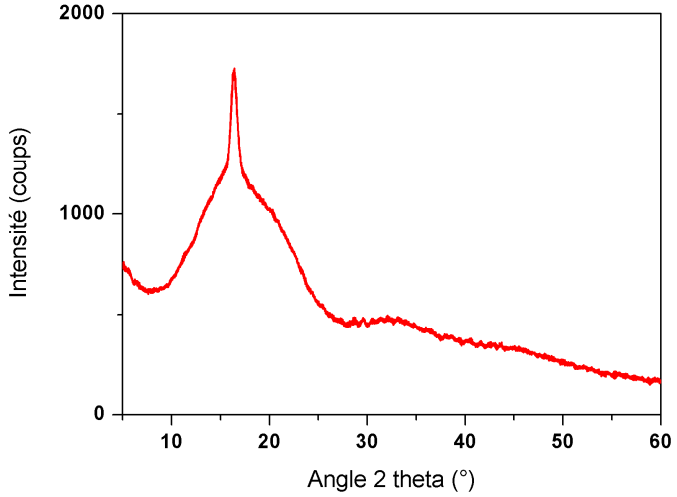


Figure VI.5 : *Diffractogramme d'un échantillon de PLA fraîchement injecté*

Les mesures de diffraction des rayons X sur le PLA présentées dans le Chapitre 4, Partie II, effectuées sur des échantillons issus de mélanges réalisés en mélangeur interne, ont montré que le PLA était totalement amorphe, avec un grand halo. Le petit pic de diffraction observé sur les diffractogrammes de PLA injecté peut s'expliquer par le fait que le refroidissement dans le moule de la machine de mini-injection est lent (température de régulation fixée à 70°C pendant la phase de maintien), laissant le temps au PLA de commencer à cristalliser.

Une partie des diffractogrammes obtenus après différents temps de vieillissement sur un même échantillon de PLA sont montrés sur la Figure VI.6. Nous pouvons constater une évolution relativement importante du profil d'intensité en fonction du temps. L'intégrale sous la courbe du halo amorphe diminue avec le temps de stockage de l'échantillon de PLA, alors que la surface sous le pic cristallin semble rester identique.

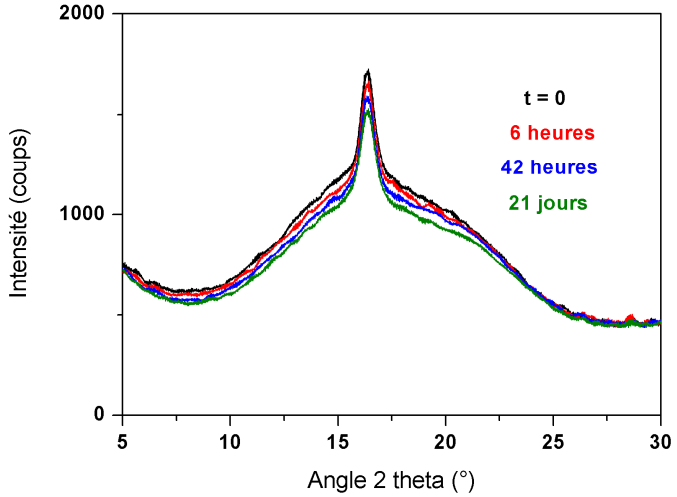


Figure VI.6 : *Evolution du profil d'intensité d'un échantillon de PLA stocké à température ambiante en fonction du temps*

Afin de quantifier avec précision l'aire sous le pic, correspondant à la phase cristalline, et l'aire sous la zone amorphe, le logiciel de déconvolution ProFit a été utilisé. L'analyse a été effectuée pour la zone d'angles 2θ comprise entre 9° et 28°. Le profil d'intensité a pu être ajusté en additionnant la contribution de quatre fonctions différentes : une pour la zone cristalline et trois autres pour la zone amorphe (Figure VI.7). L'intégrale de ces fonctions nous a permis de déduire la surface sous la zone amorphe et sous le pic cristallin.

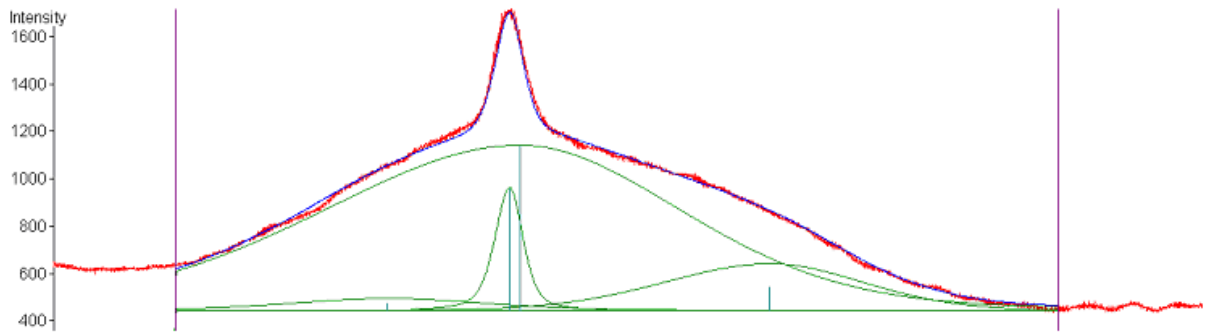


Figure VI.7 : *Déconvolution du profil d'intensité d'un échantillon de PLA fraîchement injecté*

L'aire sous le pic cristallin est restée constante au cours du temps, confirmant qu'aucune modification de la structure cristalline du PLA n'a lieu pendant le vieillissement à température ambiante. En revanche, la surface sous le halo amorphe diminue linéairement en fonction du logarithme du temps de stockage de l'échantillon (Figure VI.8).

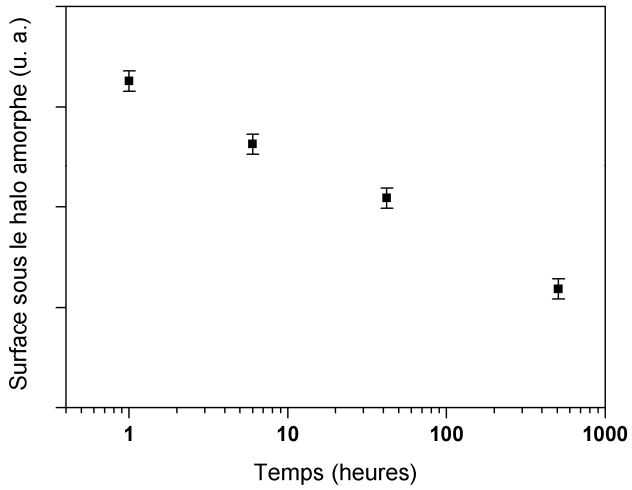


Figure VI.8 : *Evolution de la surface sous le halo amorphe d'un échantillon de PLA entreposé à température ambiante en fonction du temps*

La diminution de l'intensité diffractée est vraisemblablement liée à la diminution des « entités » qui diffusent. Dans le cadre du modèle de vieillissement physique hétérogène qui sera proposé dans la Partie I.3.2, on peut émettre l'hypothèse que le PLA devient plus homogène avec le temps en raison de la disparition progressive du volume libre.

Remarque : Lors de ses travaux sur le vieillissement physique du PLA, Stoclet (2009) a comparé en diffraction des rayons X un échantillon vieilli à 50°C pendant 60 heures et un échantillon rajeuni et n'a observé aucune évolution du profil d'intensité. Il en a conclu que le polymère n'avait pas subi de modification structurale.

Dans cette partie, nous avons vu que le vieillissement physique semble entraîner des modifications structurales locales du PLA qui sont vraisemblablement responsables du changement des propriétés mécaniques macroscopiques du matériau.

Après avoir mis en évidence l'effet du vieillissement physique sur les propriétés du PLA par trois techniques différentes, nous nous proposons dans la partie suivante d'étudier l'influence de différents paramètres tels que la vitesse de sollicitation lors de l'essai de traction et la température de stockage des échantillons sur la réponse du matériau dans le temps.

I.2. Influence de différents paramètres sur la réponse du matériau dans le temps

I.2.1. Influence de la vitesse de sollicitation

La vitesse à laquelle est réalisé l'essai de traction a une influence importante sur le comportement mécanique des polymères. Il apparaît dès lors important de caractériser les propriétés mécaniques du PLA pur à différentes vitesses de traverse et de suivre leur évolution en fonction du temps de vieillissement. Pour ce faire, une série d'éprouvettes de PLA a été injectée le même jour à partir de granulés et stockée dans une salle à température (T = 20°C) et hygrométrie (taux d'humidité relative d'environ 50 %) contrôlées.

Des courbes contrainte nominale – déformation nominale pour des échantillons de PLA « jeunes » (testés 5 heures après injection) à différentes vitesses de sollicitation (1, 5, 10, 20 et 50 mm/min) sont présentées sur la Figure VI.9.

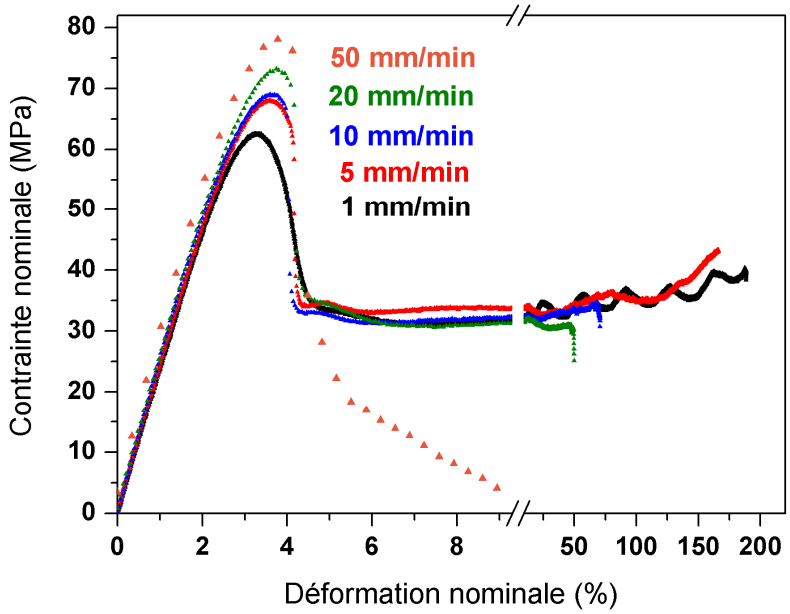


Figure VI.9 : *Courbes de traction d'éprouvettes de PLA testées 5 heures après injection à différentes vitesses de sollicitation*

En premier lieu, on constate que l'allongement à la rupture est très sensible à la vitesse de sollicitation en traction pour les échantillons de PLA testées rapidement après l'injection. Lorsqu'elle est supérieure à 50 mm/min, la localisation de la déformation après le seuil est trop rapide pour qu'une striction stable puisse se former et la rupture se produit très tôt. Pour des vitesses comprises entre 10 et

20 mm/min, nous observons une grande variabilité de l'allongement à la rupture selon les échantillons testés (Tableau VI.2). Enfin, pour des vitesses inférieures à 10 mm/min, nous retrouvons le comportement ductile déjà observé précédemment, avec une striction qui se propage sur toute la zone utile de l'éprouvette.

D'autre part, l'augmentation de la vitesse de sollicitation augmente significativement la contrainte au seuil d'écoulement, mais n'a pas d'effet notable sur les valeurs de module d'Young des échantillons jeunes. On peut également noter que plus la vitesse est élevée, plus l'adoucissement après le seuil d'écoulement est important.

Vitesse de traverse	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
1 mm/min	61,7 ± 1,6	191,4 ± 12,0	2530 ± 70
5 mm/min	68,0 ± 0,7	155,9 ± 14,0	2520 ± 50
10 mm/min	70,8 ± 1,3	47,9 ± 44,4	2510 ± 80
20 mm/min	73,4 ± 0,4	32,6 ± 28,9	2530 ± 30
50 mm/min	78,3 ± 1,0	5,89 ± 3,0	2600 ± 40

***Tableau VI.2** : Propriétés mécaniques en traction d'éprouvettes de PLA testées 5 heures après injection à différentes vitesses de sollicitation*

Remarque : On notera que, pour la vitesse de 5 mm/min, les valeurs de contrainte au seuil et de module d'Young sont plus élevées dans cette partie que pour les essais réalisés dans la Partie I.1.1 (respectivement 68 MPa au lieu de 61,8 MPa pour la contrainte au seuil et 2520 MPa au lieu de 2350 MPa pour le module d'Young). Il y a deux causes possibles permettant d'expliquer ces différences : la nature du PLA employé pour injecter les échantillons (le PLA utilisé dans la Partie I.1.1 a subi une étape d'extrusion alors qu'il s'agit ici de granulés « fabricant » n'ayant pas subi d'étape de mise en œuvre susceptible de dégrader le polymère et de diminuer ses propriétés mécaniques) et le recalibrage de la machine de traction qui a eu lieu entre les différents essais (9 mois se sont écoulés entre les deux campagnes d'essais).

Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques du PLA au cours du temps pour les différentes vitesses de sollicitation choisies a permis de montrer que plus la vitesse de sollicitation du matériau est lente, plus la diminution de l'allongement à la rupture est retardée (Figure VI.10a). Ainsi, les échantillons de PLA testés à 1 mm/min gardent un comportement ductile jusque 3 jours après leur injection.

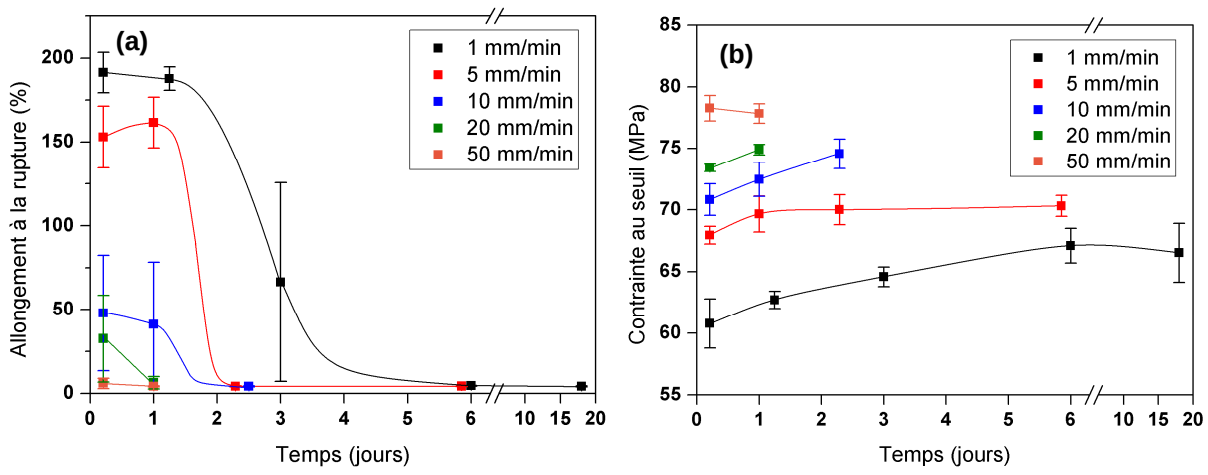


Figure VI.10 : *Evolution de l'allongement à la rupture (a) et de la contrainte au seuil (b) en fonction du temps de stockage pour différentes vitesses de sollicitation*

La Figure VI.10b montre que la contrainte au seuil d'écoulement augmente légèrement au cours du temps dans les premiers jours du vieillissement, et ce pour les vitesses de sollicitation allant de 1 à 20 mm/min. Ceci confirme les observations déjà réalisées à 5 mm/min (Partie I.1.1, Tableau VI.1).

Remarque : Le comportement ductile du PLA ne peut pas être mis en évidence lors d'essais de choc, car la vitesse de sollicitation est trop rapide. C'est pourquoi aucune étude de vieillissement n'a été réalisée lors de la caractérisation des propriétés au choc des mélanges à base de PLA.

L'influence des conditions d'injection (notamment de la pression d'injection) sur les propriétés mécaniques mesurées (à la vitesse de 5 mm/min) a également été étudiée au cours du temps de stockage du PLA. Aucune différence de comportement par rapport aux conditions d'injection habituelles utilisées pendant toute l'étude n'a été mise en évidence. Ainsi, la même évolution de l'allongement à la rupture (transition du comportement ductile au comportement fragile après un jour de stockage) et de la contrainte au seuil d'écoulement (légère augmentation dans les premières heures après l'injection des échantillons) a été observée au cours du vieillissement.

I.2.2. Influence de la température de stockage

La température à laquelle a lieu le stockage du PLA est un paramètre clé pour en déterminer la cinétique de vieillissement. En effet, plus on se rapproche de la température de transition vitreuse du polymère, plus la mobilité des chaînes est importante : le réarrangement conformationnel est donc plus rapide et les propriétés macroscopiques sont modifiées plus vite. En revanche, pour des températures très éloignées de T_g, le vieillissement est extrêmement lent et ses effets ne sont pas observables à des échelles de temps courtes.

Plusieurs suivis de vieillissement ont été réalisés à des températures différentes. L'évolution des propriétés mécaniques en traction du PLA et de son comportement en DSC a été étudiée au cours du temps afin de mettre en évidence l'influence de la température sur le vieillissement du PLA.

a) Propriétés mécaniques en traction

Des essais de traction ont été réalisés sur des échantillons de PLA stockés à des températures différentes (40°C et 5°C, soit environ 20 et 55 degrés en dessous de T_g). Les éprouvettes de traction ont été placées immédiatement après leur injection à partir de granulés dans une étuve régulée à la température de 40°C ou dans un réfrigérateur pour les essais à la température de 5°C. Tous les essais mécaniques ont été réalisés à 20°C à la vitesse de 5 mm/min. Afin de s'assurer que les éprouvettes de PLA soient bien à la température de 20°C pendant l'essai, elles ont été entreposées pendant une dizaine de minutes à 20°C avant chaque test.

Les propriétés mécaniques rassemblées dans le Tableau VI.3 montrent que la cinétique de vieillissement du PLA est fortement accélérée à la température de 40°C par rapport aux résultats précédemment obtenus lors du stockage à température ambiante. En effet, le PLA perd son comportement ductile en moins d'une heure. Le module d'Young reste inchangé et la contrainte au seuil d'écoulement des échantillons ayant séjourné à l'étuve à 40°C est nettement supérieure à celle des échantillons de « référence » (échantillons jeunes testés quelques minutes après leur injection).

Temps de vieillissement	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
référence (t=0)	63,7 ± 2,7	186,6 ± 19,1	2520 ± 50
30 min	70,3 ± 0,8	87,1 ± 11,1	2530 ± 30
1 h	72,0 ± 0,5	4,8 ± 0,1	2540 ± 30
4 h	71,8 ± 0,9	5,1 ± 0,4	2530 ± 80
8 h	70,9 ± 0,4	5,7 ± 0,8	2520 ± 30
24h	72,5 ± 1,2	5,6 ± 0,8	2620 ± 50
100 h	70,9 ± 1,3	6,0 ± 0,1	2620 ± 30

Tableau VI.3 *: Evolution des propriétés mécaniques en traction du PLA en fonction du temps de stockage à la température de 40°C*

La Figure VI.11 montre quelques exemples de courbes contrainte nominale – déformation nominale du PLA pour plusieurs temps de stockage à la température de 40°C. On retrouve une évolution similaire à celle observée dans la Partie I.1.1 sur le PLA stocké à température ambiante (autour de 25°C), mais avec une cinétique beaucoup plus rapide. Le PLA passe d'un comportement ductile à un comportement fragile en moins d'une heure ; ensuite, au bout de quelques heures à une journée, une courte déformation plastique apparaît et le seuil d'écoulement se décale progressivement vers les déformations plus faibles.

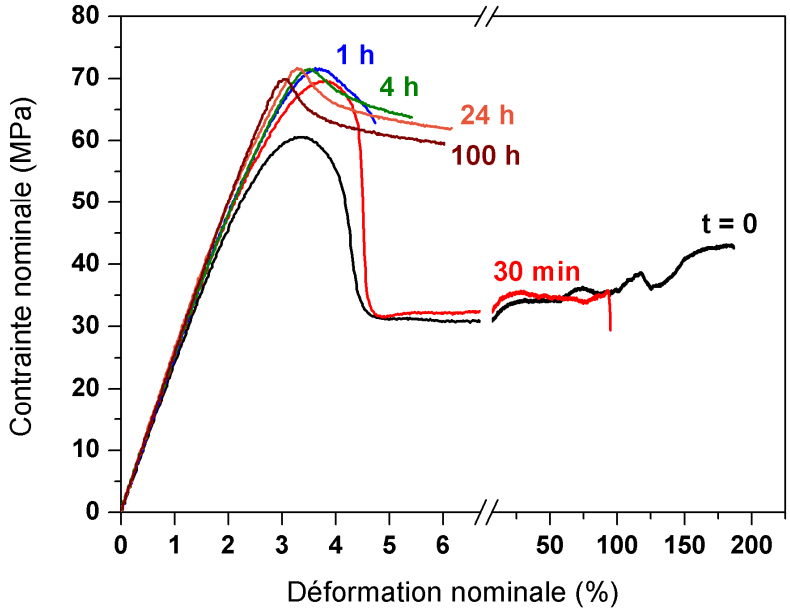


Figure VI.11 : *Courbes de traction du PLA à une vitesse de déplacement de 5 mm/min pour différents temps de stockage à la température de 40°C*

Les essais mécaniques menés sur les échantillons de PLA entreposés à la température de 5°C (Tableau VI.4) montrent un fort ralentissement de la cinétique de vieillissement par rapport aux essais réalisés à température ambiante. Ainsi, la transition vers un comportement fragile a lieu seulement au bout de plusieurs mois de stockage au réfrigérateur. On retrouve également le même effet d'augmentation lente de la contrainte au seuil d'écoulement avec le temps de vieillissement. Le module d'Young ne semble pas varier notablement au cours du temps.

Temps de vieillissement	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
référence (t=0)	63,7 ± 2,7	186,6 ± 19,1	2520 ± 50
7 jours	64,8 ± 0,5	202,2 ± 14,1	2500 ± 30
15 jours	67,6 ± 0,4	184,4 ± 10,1	2540 ± 20
45 jours	69,0 ± 0,4	57,2 ± 74,4	2650 ± 80
150 jours	70,8 ± 0,3	4,4 ± 0,1	2560 ± 70

Tableau VI.4 *: Evolution des propriétés mécaniques en traction du PLA en fonction du temps de stockage à la température de 5°C*

Les courbes de traction représentées sur la Figure VI.12 illustrent le changement de comportement mécanique au cours du temps des échantillons de PLA stockés à la température de 5°C. La contrainte au seuil d'écoulement augmente progressivement. A cette température, la zone de transition « ductile-fragile » se situe entre quelques semaines et quelques mois de stockage. Les échantillons de PLA testés après 5 mois de stockage retrouvent un comportement fragile : nous observons alors de nombreuses craquelures et une rupture fragile nette sans initiation de striction.

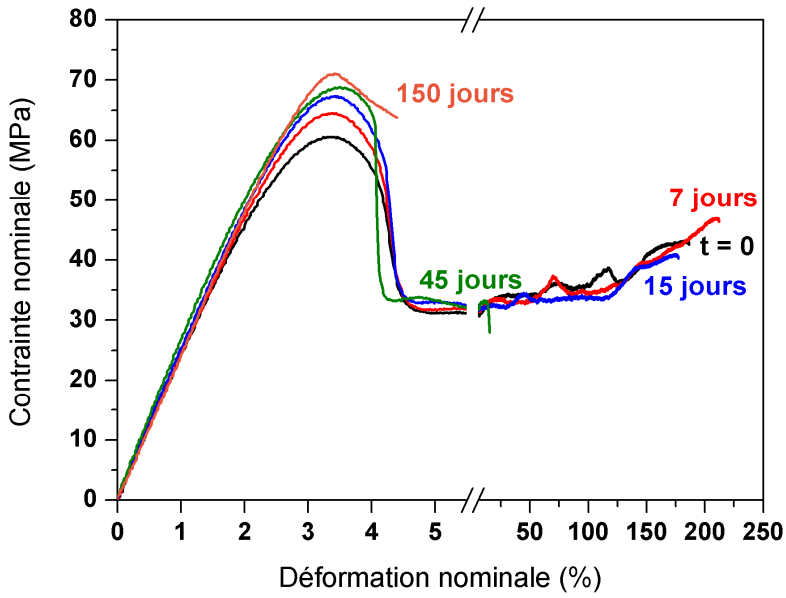


Figure VI.12 : *Courbes de traction du PLA à une vitesse de déplacement de 5 mm/min pour différents temps de stockage à la température de 5°C*

Quelques éprouvettes de PLA ont également été stockées dans un congélateur à la température de -20°C (T_g - 80°C) après leur préparation par injection. Après 5 mois de stockage dans ces conditions, aucun changement des propriétés mécaniques n'a été observé (Tableau VI.5) : le PLA conserve ses propriétés ductiles (à la vitesse de 5 mm/min). Ceci s'explique par le fait qu'à cette température (environ 80°C en dessous de la transition vitreuse du PLA), le vieillissement est extrêmement ralenti, car les mouvements locaux des chaînes sont très difficiles.

Temps de vieillissement	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
référence (t=0)	63,7 ± 2,7	186,6 ± 19,1	2520 ± 50
150 jours	61,4 ± 2,1	189,2 ± 9,2	2420 ± 50

Tableau VI.5 *: Evolution des propriétés mécaniques en traction du PLA en fonction du temps de stockage à la température de -20°C*

Remarque : ***Tests mécaniques après recuit (au-dessus de la T_g du PLA)***

Le vieillissement physique implique seulement des changements réversibles des propriétés du polymère, sans aucune modification irréversible de sa structure. Les effets du vieillissement physique sont donc effacés lorsque l'on « rajeunit » un matériau vieilli en le chauffant au-dessus de sa température de transition vitreuse. L'effet du rajeunissement du PLA sur ses propriétés mécaniques a été étudié en utilisant des éprouvettes de PLA pur stockées pendant 8 mois à la température de 20°C. Ces échantillons vieillis ont subi un recuit pendant 5 minutes à 60°C dans une étuve et ont été testés en traction à la vitesse de 5 mm/min à différents intervalles de temps après leur rajeunissement suivi d'un stockage à la température de 20°C. Les résultats sont présentés dans le Tableau VI.6.

Temps après rajeunissement	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
référence vieillie 8 mois	67,5 ± 0,5	7,4 ± 1,1	2550 ± 40
10 min	58,2 ± 1,8	172,0 ± 5,3	2310 ± 50
24 h	70,0 ± 1,1	64,2 ± 33,1	2500 ± 40
48 h	71,9 ± 0,6	4,5 ± 0,3	2540 ± 90

Tableau VI.6 *: Evolution des propriétés mécaniques en traction d'éprouvettes de PLA rajeunies, puis entreposées à la température de 20°C pendant différents temps*

On constate que le rajeunissement permet au PLA de retrouver ses propriétés ductiles. Ainsi, les échantillons testés peu de temps après l'étape de recuit à 60°C ont un allongement à la rupture très important, à l'instar des échantillons fraîchement injectés. Aucun phénomène de craquelures n'est observé et la striction se forme relativement lentement et de manière homogène. Au bout de 24 heures, on constate la formation de quelques craquelures juste avant le seuil d'écoulement, puis l'initiation rapide de la striction. Enfin, après 48 heures, les craquelures sont beaucoup plus nombreuses et une rupture fragile se produit juste après le seuil d'écoulement.

La Figure VI.13 montre des courbes contrainte nominale – déformation nominale du PLA obtenues après différents laps de temps écoulés après l'étape de rajeunissement ; une courbe de traction d'un échantillon de PLA vieilli pendant 8 mois mais non rajeuni est également montrée. On peut ainsi distinguer les différentes étapes du vieillissement du PLA, comme cela a déjà été illustré sur la Figure VI.2 (Partie I.1.1).

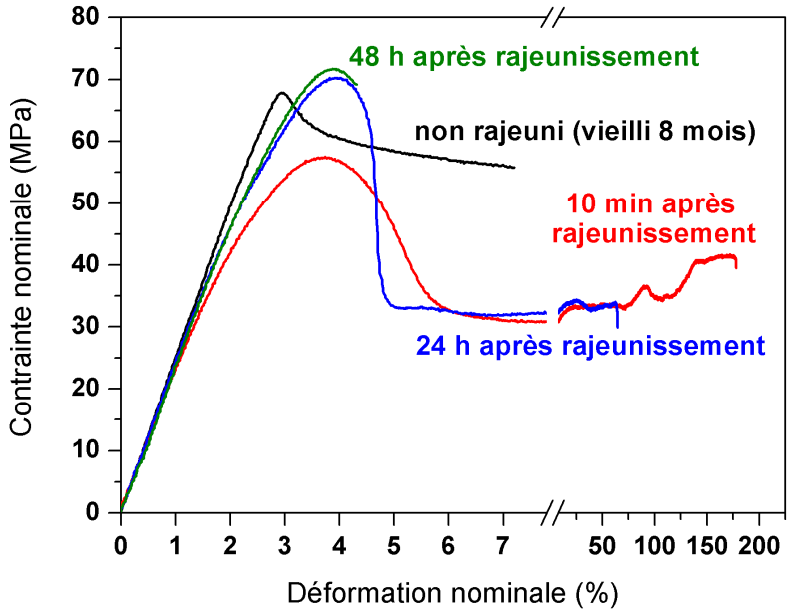


Figure VI.13 : *Courbes de traction du PLA à une vitesse de déplacement de 5 mm/min obtenues après différents temps de stockage à la température de 20°C après rajeunissement*

b) Calorimétrie différentielle à balayage

Nous avons vu dans la Partie I.1.2 que le vieillissement physique avait une signature particulière en calorimétrie différentielle à balayage, avec l'apparition d'un pic de relaxation enthalpique au niveau de la transition vitreuse. Dans cette partie, les résultats de deux suivis de vieillissement réalisés directement dans l'appareil de DSC à deux températures différentes proches de la température de transition vitreuse du PLA (30 et 40°C, soit respectivement environ 30 et 20 degrés en dessous de T_g) sont présentés. Tous les échantillons testés ont été prélevés sur la même éprouvette de PLA.

Afin de rajeunir le matériau et d'effacer le vieillissement qu'il a pu subir avant le test, chaque échantillon a été chauffé à 65°C pendant 2 minutes dans l'appareil de DSC. Il a ensuite été refroidi à 20°C pendant 2 minutes, puis amené à la température de vieillissement choisie (30 ou 40°C). Au bout du temps de vieillissement déterminé, l'échantillon a subi une chauffe classique de -40 à 200°C.

La Figure VI.14 montre l'apparition progressive du pic de relaxation enthalpique au niveau de la transition vitreuse en fonction du temps pour les deux températures de vieillissement. On constate que la cinétique de formation de ce pic est d'autant plus rapide que l'on se rapproche de la température de transition vitreuse. On peut également observer un décalage progressif de la transition vitreuse et du pic endothermique associé avec l'augmentation du temps de vieillissement (en particulier pour les essais réalisés à 40°C).

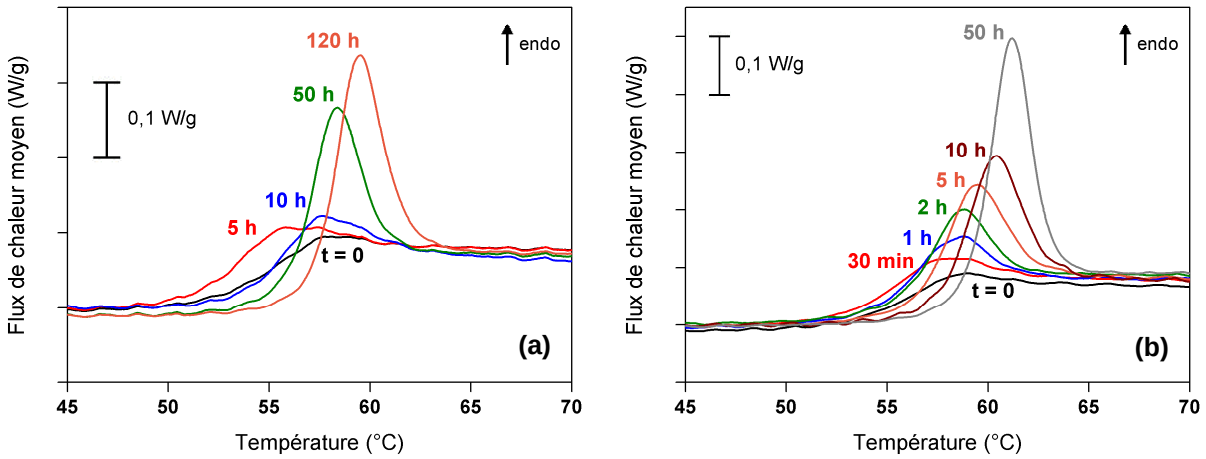


Figure VI.14 : *Evolution du flux de chaleur moyen au passage de la transition vitreuse d'échantillons de PLA vieillis pendant différents temps à la température de : (a) 30°C ; (b) 40°C*

L'évolution de l'aire sous le pic de relaxation enthalpique en fonction du temps de vieillissement aux deux températures étudiées est représentée sur la Figure VI.15. L'augmentation de l'aire sous le pic endothermique semble suivre une loi logarithmique pour les essais réalisés à la température de 40°C. En revanche, on observe une déviation avec la loi logarithmique pour la température de 30°C.

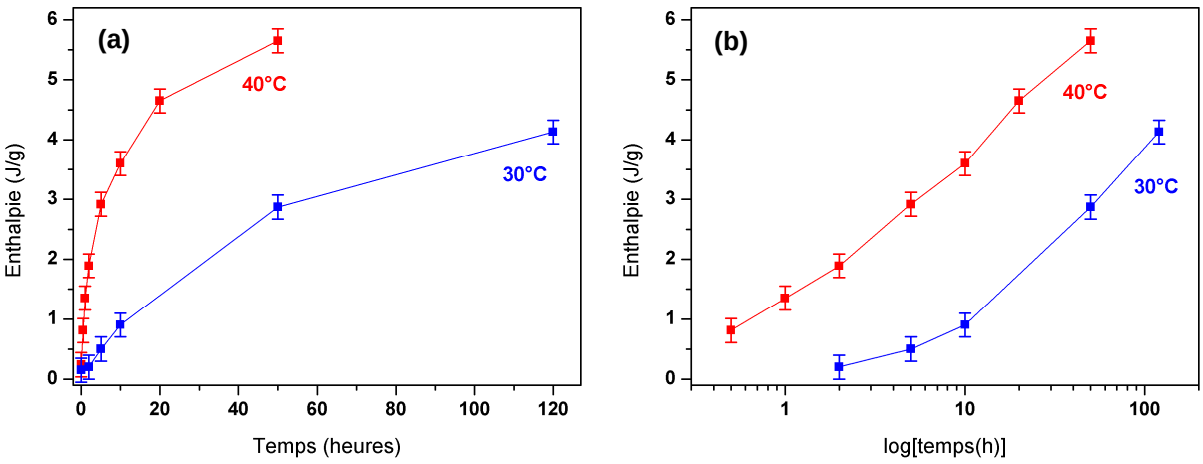


Figure VI.15 : *Evolution de l'aire sous le pic endothermique en fonction du temps de vieillissement à deux températures (30°C et 40°C) : (a) échelle linéaire ; (b) échelle logarithmique*

Le taux de relaxation enthalpique β_H, défini par la relation (6.1), est un indicateur de la cinétique de vieillissement [Pan et al., 2007].

$$\beta_H = \left[\frac{\partial \delta_H}{\partial (\log t_a)} \right]_{T_a} \qquad (6.1)$$

avec δ_H l'aire sous le pic endothermique, t_a le temps de vieillissement et T_a la température de vieillissement.

β_H peut être estimé à partir de la pente de la courbe représentant l'aire sous le pic endothermique en fonction de log(t_a) (FigureVI.15b). Pour le PLA vieilli à 40°C, on trouve : β_H = 2,46 J/g par décade, avec un coefficient de corrélation de 0,991. Cette valeur est proche de celle obtenue par Pan et al. (2007) lors de leur étude du vieillissement du PLLA à 40°C, dans laquelle ils ont trouvé un taux de relaxation enthalpique de 1,77 J/g par décade.

Kwon et al. (2010) ont étudié le phénomène de relaxation enthalpique en fonction du temps et de la température de vieillissement pour des films amorphes de PLA trempés depuis l'état fondu. Pour ce faire, ils ont utilisé trois grades de PLA commerciaux (fournis par NatureWorks LLC) contenant différents taux d'isomère D (1,2, 4,2 et 9,3 % en mol). Ils ont montré que la vitesse de relaxation enthalpique est maximale pour un écart de 10°C entre la température de vieillissement et la température de transition vitreuse et qu'elle diminue lorsque la température de vieillissement diminue. Nos résultats sont en accord avec cette observation, dans la mesure où l'aire sous le pic endothermique augmente moins vite à 30°C qu'à 40°C. D'autre part, Kwon et al. ont constaté que l'aire sous le pic de relaxation enthalpique est légèrement plus importante pour le PLA possédant le plus faible taux d'isomère D. Selon eux, cela est lié au fait que ce grade de PLA peut plus facilement cristalliser et qu'il peut relaxer plus efficacement à une température de vieillissement donnée en comparaison avec un PLA comportant un taux d'isomère D plus important.

L'évolution de la température de transition vitreuse et de la température du pic endothermique en fonction du temps pour les essais réalisés à 40°C est montrée sur la Figure VI.16. On constate que ces deux températures augmentent légèrement au cours du vieillissement et que cette augmentation suit grossièrement une loi logarithmique.

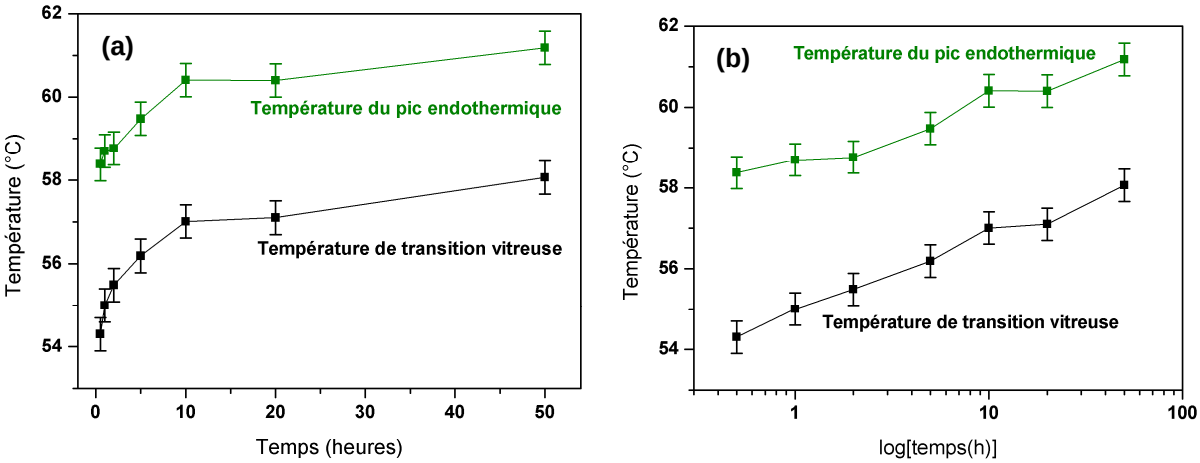


Figure VI.16 : *Evolution de la température de transition vitreuse et de la température du pic endothermique du PLA en fonction du temps de vieillissement à 40°C : (a) échelle linéaire ; (b) échelle logarithmique*

La pente de la courbe est de 1,45°C par décade pour la température du pic endothermique et de 1,83°C par décade pour la température de transition vitreuse. Pan et al. (2007) ont obtenu une valeur assez nettement supérieure (4,24°C par décade) au cours de leur étude sur le PLLA.

Kwon et al. (2010) ont également mis en évidence par DSC l'augmentation de la température de transition vitreuse de différents PLA lors du vieillissement. Ainsi, pour un temps de vieillissement de 500 heures à une température située 15°C en dessous de T_g, la température de transition vitreuse est augmentée d'environ 6 à 8°C par rapport à sa valeur initiale. Nous obtenons le même ordre de grandeur dans notre étude (augmentation d'environ 4°C au bout de 50 heures de vieillissement à la température de 40°C).

<u>Remarque</u> : Pour la température de 30°C, les températures de transition vitreuse et du pic endothermique fluctuent respectivement autour de 55°C et 58°C au cours du vieillissement, et aucune tendance claire n'a pu être dégagée.

L'analyse et la compréhension du phénomène de vieillissement physique du PLA seront abordées dans la partie suivante. Une comparaison sera réalisée avec d'autres polymères amorphes et un modèle qualitatif sera proposé.

I.3. Compréhension du phénomène et discussion

Dans les deux parties précédentes, nous avons montré que le vieillissement physique avait des conséquences importantes sur les propriétés du PLA utilisé dans notre étude. Nous avons également mis en évidence l'influence de différents paramètres sur la cinétique de vieillissement. Nous nous proposons maintenant d'essayer de comprendre le mode d'action du vieillissement physique. Dans un premier temps, nous effectuerons une comparaison avec d'autres polymères amorphes, puis nous présenterons un modèle qualitatif permettant d'expliquer l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction du PLA.

I.3.1. Comparaison avec d'autres polymères amorphes

L'influence du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques et thermiques du PLA a déjà été mise en évidence par de nombreux auteurs [Celli et Scandola, 1992 ; Cai et al., 1996 ; Pan et al., 2007 ; Gamez-Perez et al., 2011]. Les propriétés obtenues ne sont pas spécifiques au PLA et ont aussi été observées pour différents polymères amorphes tels que le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les principales différences résident dans le niveau de la température de transition vitreuse et la durée des transformations structurales de l'état ductile à l'état fragile.

- ***Réponse mécanique au vieillissement :***

L'effet du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques de nombreux polymères a été étudié, en particulier sur la réponse mécanique viscoélastique aux petites déformations (en régime linéaire). Ainsi, les techniques de fluage, de relaxation de contrainte et les techniques dynamiques (DMTA) ont été utilisées dans le cadre d'études de vieillissement. La réponse non linéaire est aussi affectée par le vieillissement. Par exemple, les propriétés comme la limite d'élasticité ou le caractère ductile ou fragile (respectivement par un mécanisme de bandes de cisaillement ou de craquelage) sont sensibles à l'âge du matériau [Hutchinson, 1995].

L'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement avec le temps de vieillissement a été observée pour le polycarbonate vieilli à 125°C pendant 100 heures [Hutchinson et al., 1999] et le poly(arylène étherimide) vieilli à différentes températures pendant 1000 à 10 000 minutes [Brennan et Feller, 1995]. La transition d'un comportement ductile à un comportement fragile en raison du vieillissement physique a été démontrée pour le PET par Tant et Wilkes (1981) et Aref-Azar et al. (1983), et pour le PC par Golden et al. (1967) et Legrand (1969). Legrand (1969) a suggéré que la transition ductile – fragile est une conséquence de l'augmentation de la contrainte nécessaire au cisaillement. Brennan et Feller (1995) attribuent cette transition dans le poly(arylène étherimide) au craquelage, qui est plus énergétiquement favorable que le cisaillement.

- ***<u>Mise en évidence du vieillissement par DSC</u> :***

Le vieillissement physique a été mis en évidence pour de nombreux polymères en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage. En effet, l'enthalpie d'un polymère diminue lors du vieillissement en dessous de sa température de transition vitreuse. L'évolution de l'enthalpie et de la signature en DSC des changements d'enthalpie dus au vieillissement est représentée sur la Figure VI.17 [Hutchinson, 1995]. L'état A est obtenu en refroidissant le polymère à vitesse constante depuis la température d'équilibre $T_0 > T_g$. L'état B est atteint après une période de vieillissement à la température T_a pendant un temps t. H_∞ est la valeur de l'enthalpie à l'équilibre à T_a (Figure VI.17a). La différence d'enthalpie entre les points A et B (correspondant à l'enthalpie perdue pendant le vieillissement) est mise en évidence sur les courbes DSC comme la différence entre l'aire sous les courbes obtenues par chauffage depuis les états A et B (Figure VI.17b).

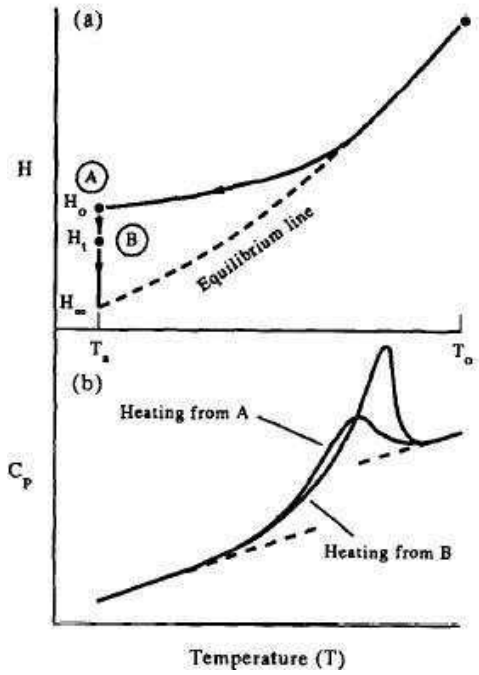


Figure VI.17 : *Illustration schématique de l'évolution de : (a) l'enthalpie en fonction de la température ; (b) la chaleur spécifique en fonction de la température (Hutchinson, 1995)*

Des mesures réalisées par calorimétrie différentielle à balayage ont permis de révéler l'apparition d'un pic endothermique lors du vieillissement physique de nombreux polymères. L'effet de l'augmentation du temps de vieillissement est montré sur la Figure VI.18 pour le PMMA. Hutchinson (1995) explique que l'augmentation du pic endothermique et le décalage du pic vers les températures plus hautes avec le temps de vieillissement est un résultat classique. Il a été souvent montré que la température du pic endothermique évolue de manière linéaire en fonction de log(t).

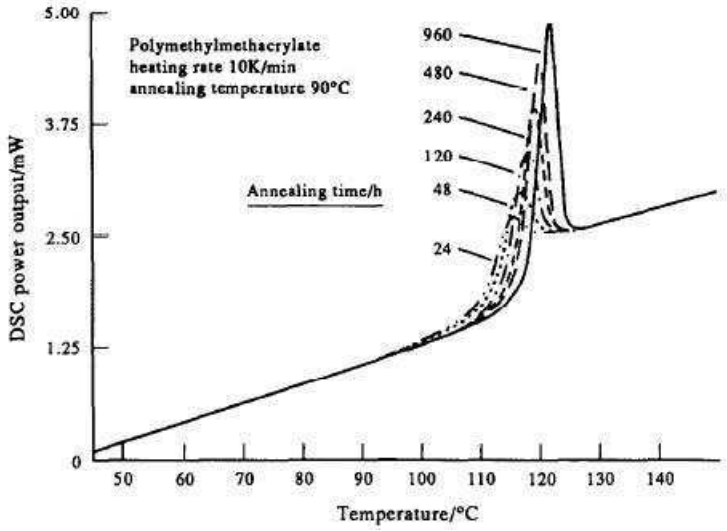


Figure VI.18 : *Thermogrammes obtenus avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sur des échantillons de PMMA vieillis pendant différents temps à 90°C (Hutchinson, 1995)*

Le taux de relaxation enthalpique β_H (défini précédemment par la relation 6.1) passe par un maximum pour une température d'environ 15°C à 20°C en dessous de T_g. Il a été calculé pour de nombreux polymères, tels que le PC, le PVAc, le PS, le PMMA ou le PVC. Pour tous ces polymères, β_H est compris entre 0,34 et 1,13 J/g [Hutchinson, 1995].

Des mesures réalisées par calorimétrie différentielle à balayage ont permis de révéler l'apparition d'un pic endothermique lors du vieillissement physique pour d'autres polymères tels que le PET [Aref-Azar et al., 1996] et le poly(arylène étherimide) [Brennan et Feller, 1995]. L'étirage et la compression à froid entraînent également l'apparition de pics endothermiques dans le PC [Müller et Wendorff, 1988].

Le changement d'enthalpie pendant le vieillissement est souvent attribué à la densification des polymères. Bien que leurs travaux sur le PC confirment le décalage du pic endothermique vers les températures plus hautes pendant le vieillissement, Soloukhin et al. (2003) expliquent que la relation entre ce phénomène et la réduction de volume libre n'a pas encore été prouvée. Les auteurs pensent également que l'énergie interne joue un rôle important dans le processus de vieillissement physique. Ainsi, une diminution de l'énergie interne peut avoir lieu lors du vieillissement du PC sans qu'il y ait forcément de variation significative du volume libre [Soloukhin et al., 2003].

- ***<u>Vieillissement suivi par d'autres techniques</u> :***

L'hétérogénéité des polymères amorphes (ou dans leur état amorphe) en dessous de la température de transition vitreuse a été révélée par microscopie électronique en transmission [Brady et Yeh, 1971 ; Yeh, 1972] et par des techniques de diffusion de la lumière et des rayons X [Curro et Roe, 1984 ; Müller et Wendorff, 1988].

Curro et Roe ont montré que non seulement l'évolution du volume libre est importante pendant le processus de vieillissement, mais aussi que la répartition du volume libre au sein du

matériau joue un rôle important dans la détermination de ses propriétés [Roe et Curro, 1983 ; Curro et Roe, 1984]. La distribution du volume libre peut être obtenue en déterminant la fluctuation de densité par des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles. Pour le PMMA et le PC, Curro et Roe ont montré que, pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, le volume spécifique diminue alors que l'intensité diffusée ne change pas pendant le vieillissement isotherme. L'intensité diffusée étant proportionnelle à la fonction de corrélation des fluctuations de densité, la fluctuation de densité reste donc inchangée pendant le vieillissement. Or la fluctuation de densité a deux origines : des changements de la fraction de volume libre et/ou de la taille des vides. Les auteurs concluent que si la fraction de volume libre diminue, la taille moyenne des vides doit augmenter. Cette augmentation du volume moyen des vides peut être le résultat de la coalescence de vides ou de l'élimination préférentielle des vides les plus petits tandis que les plus grands restent inchangés [Curro et Roe, 1984].

I.3.2. Modèle de vieillissement physique hétérogène

Malgré le grand nombre d'études traitant du vieillissement physique des polymères, l'origine des changements structuraux responsables de la **transition ductile - fragile** des polymères amorphes solides et dus au vieillissement physique n'est pas encore claire.

Il a été montré que le comportement mécanique des polymères amorphes en dessous de la transition vitreuse était couplé avec la concentration de volume libre [Hutchinson, 1995]. Pour expliquer les résultats observés pour le PLA (et aussi pour les autres polymères amorphes), nous considérons le vieillissement physique des polymères amorphes comme un processus multi-échelle hétérogène. Cette idée est fondée sur le concept de **distribution inhomogène du volume libre**, qui est conforme à la théorie de fluctuation de densité et justifié par la structure hors d'équilibre des polymères vitreux évoluant vers leur structure d'équilibre hypothétique[1].

Pour simplifier, nous considérons que le polymère amorphe solide en dessous de T_g peut être représenté comme une structure biphasique composée de domaines « rigides » et de domaines « souples ». Les domaines souples sont moins denses que les domaines rigides à cause d'une plus grande concentration de volume libre. Par conséquent, les domaines rigides sont plus proches de l'état d'équilibre du matériau à la température donnée et leur module élastique est plus élevé. Au contraire, l'excès de volume libre dans les domaines souples les rend moins rigides et plus plastiques. Schématiquement, les domaines rigides peuvent être considérés comme une phase fragile alors que les domaines souples ont un comportement viscoélastique.

Nous nous proposons de considérer la structure d'un polymère amorphe comme un réseau de percolation interpénétré constitué de domaines rigides et de domaines souples (Figure VI.19). La fraction volumique relative des différents domaines ainsi que leur distribution dans l'espace déterminent le comportement mécanique macroscopique du matériau.

[1] Cette idée a été proposée et discutée avec Prof. Stanislav Patlazhan de l'Institut Semenov de Chimie Physique de l'Académie des Sciences russe, invité par la Chaire Industrielle Bioplastiques au CEMEF en 2012.

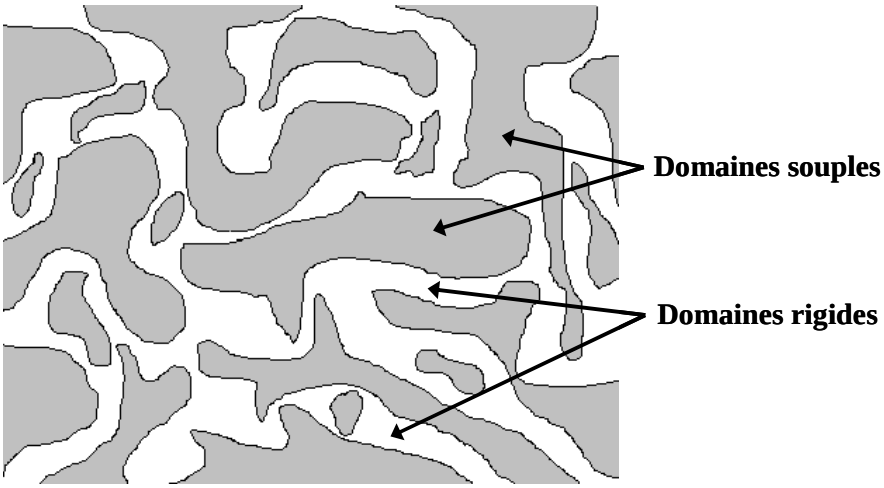


Figure VI.19 : *Illustration schématique de la structure hétérogène biphasique d'un polymère amorphe en dessous de sa température de transition vitreuse au début de la phase de vieillissement. Les domaines blancs et gris correspondent respectivement aux domaines rigides et souples.*

Voyons maintenant comment les résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation mécanique en traction d'échantillons de PLA vieillis pendant différents temps peuvent être interprétés dans le cadre de ce modèle.

- Nous avons constaté que pour le PLA pur, le module d'Young restait constant et indépendant du temps de vieillissement (aux incertitudes de mesures près). Ceci peut s'expliquer par la croissance rapide du squelette rigide juste en dessous de la température de transition vitreuse. Etant rapidement percolé à travers l'échantillon, le squelette rigide maintient la contrainte imposée pour des déformations faibles jusqu'à un certain niveau de contrainte (pour le PLA, cela correspond à 25 MPa pour une déformation d'environ 1 %). A ce moment, une légère non-linéarité apparaît sur la courbe de traction (Figure VI.2). En dessous de ce seuil, le module d'Young du matériau correspond au module élastique local de la phase rigide et ne dépend pas de sa fraction volumique. Ceci explique l'indépendance du module d'Young initial en fonction du temps de vieillissement.

- La légère non-linéarité observée pour des déformations nominales supérieures à 1 % indique le début de la déformation plastique du matériau. Elle peut être causée par des petites fractures transversales qui ont lieu au sein du squelette et par un assouplissement partiel de la phase rigide dû au « pompage » de volume libre à cause de l'augmentation sous l'effet de la déformation du volume du matériau dû à l'effet de Poisson (le coefficient de Poisson des polymères amorphes est inférieur à 0,5). Il faut noter que les échantillons de PLA vieillis plus de 10 jours à température ambiante ont une plus longue dépendance linéaire de la contrainte en fonction de la déformation ainsi qu'une plus faible non-linéarité initiale en comparaison avec les échantillons jeunes (Figure VI.2). Cette observation peut s'expliquer par une augmentation importante de la fraction volumique des domaines rigides au sein du matériau vieilli.

- L'épaississement du squelette rigide au cours du temps nécessite une plus grande contrainte pour la déformation plastique globale. Cela permettrait d'expliquer l'augmentation du niveau de la contrainte au seuil d'écoulement avec le temps de vieillissement (Figure VI.2). La contrainte seuil atteint sa valeur maximale au bout d'un jour de stockage à température ambiante et varie peu par la suite. Elle indique le seuil pour la destruction globale du squelette rigide et le craquelage. Les ruptures locales des branches du squelette dans les échantillons de PLA jeunes (stockés pendant moins d'un jour à température ambiante) n'entraînent pas la rupture du matériau, car elles ne sont pas capables de développer une fissure importante à travers l'échantillon. Cependant, les fractures locales peuvent favoriser le craquelage du matériau. Ces crazes peuvent également être initiées dans les domaines souples à cause de la coalescence des vides perpendiculairement à l'axe de traction. Les crazes sont perpendiculaires à la direction de sollicitation de l'échantillon.

On peut supposer que le saut de contrainte observé juste après la contrainte seuil caractérise la « libération » rapide de contrainte due au début de l'ouverture multiple des crazes. La déformation plastique du matériau est causée principalement par l'ouverture de crazes due à la séparation de leurs frontières (Figure VI.20). Ce phénomène nécessite une faible contrainte, ce qui explique le niveau quasi constant de la contrainte après le seuil d'écoulement. Les crazes croissent continuellement et peuvent coalescer ensemble, ce qui amène à la rupture du matériau pour une certaine déformation.

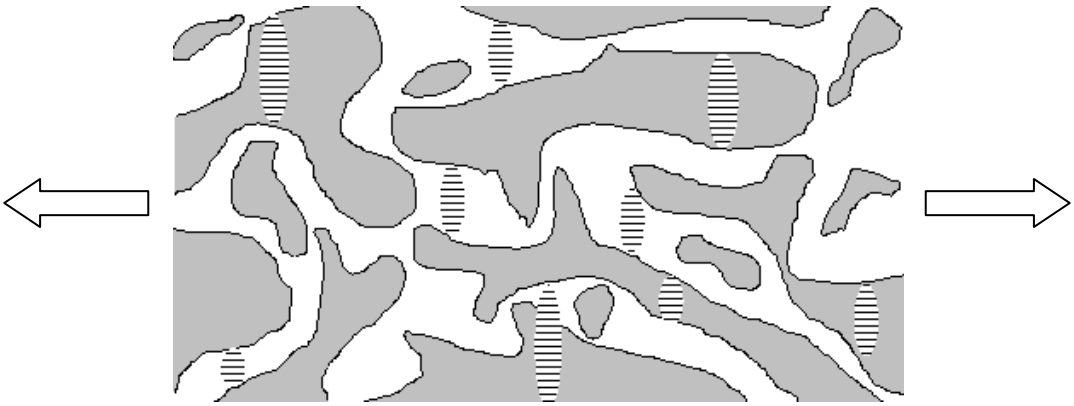


Figure VI.20 : *Illustration schématique du mécanisme de déformation du PLA jeune. Les crazes s'ouvrent et grandissement perpendiculairement à la direction de traction.*

- Selon notre modèle, les échantillons de PLA vieillis pendant deux jours devraient avoir un squelette plutôt rigide : les domaines « rigides » (plus denses) deviennent de plus en plus larges et les domaines « souples » disparaissent avec le temps. Ce phénomène de densification a été confirmé par les analyses de calorimétrie différentielle à balayage réalisées sur le PLA pur : celles-ci ont montré le même comportement que celui décrit dans la littérature sur le vieillissement physique, traduisant une diminution du volume libre et une densification du matériau au fil du temps. Les destructions locales des branches du matériau peuvent entraîner le développement d'une fissure principale menant à une rupture fragile. Ce mécanisme semble être confirmé par la même forme du saut de contrainte pour les échantillons vieillis pendant deux jours et pour les échantillons jeunes (Figure VI.2). La différence sur

la courbe contrainte – déformation est seulement observée juste après ce saut de contrainte : l'échantillon âgé de deux jours se rompt de manière fragile. Ceci peut s'expliquer par le fait que les fissures locales ont une taille plus grande, ce qui entraîne une propagation spontanée de la fissure (macroscopique) principale.

- Cependant, pour les échantillons vieillis plus longtemps (plus de 10 jours), on peut observer une diminution lente de la contrainte au seuil d'écoulement ainsi qu'un niveau de contrainte relativement élevé pendant la courte déformation plastique. Une hypothèse d'explication serait un changement du mécanisme de déformation : on passerait d'un mécanisme principalement par craquelage à un mécanisme par bandes de cisaillement. Les crazes ne peuvent pas se développer dans ce cas à cause du manque de volume libre. Contrairement aux crazes, les bandes de cisaillement sont normalement orientées à 45° par rapport à la direction de traction et elles peuvent commencer à se développer pour des niveaux de contrainte plus faibles. Ceci expliquerait le décalage de la contrainte seuil vers les déformations plus faibles. Cette hypothèse doit cependant être vérifiée expérimentalement.

Notre modèle de vieillissement physique hétérogène, fondé sur l'hypothèse que le PLA en dessous de sa température de transition vitreuse est composé de domaines de densité plus ou moins importante, demande des confirmations par différentes méthodes expérimentales et des analyses plus détaillées, mais peut néanmoins fournir une base de réflexion pour l'étude des transformations structurales dans les polymères amorphes pendant le vieillissement physique.

II. Etude du vieillissement des mélanges à base de PLA

La partie précédente nous a permis de montrer les conséquences du vieillissement physique sur les propriétés du PLA seul. Nous nous proposons maintenant d'étudier l'impact du vieillissement sur les mélanges de PLA et de PHBV, ainsi que sur des mélanges à base de PLA et d'autres phases dispersées. Nous nous focaliserons notamment sur l'évolution des propriétés mécaniques en traction au cours du temps.

Dans cette partie, les premiers essais de vieillissement ont été effectués après un stockage des éprouvettes à température ambiante (température de l'ordre de 25°C, mais pouvant fluctuer légèrement au cours du temps). Par la suite, tous les suivis de vieillissement ont eu lieu dans une salle à température (20°C) et hygrométrie (50 %) contrôlées. Les conditions de mise en forme et de stockage des échantillons seront précisées pour chaque série d'essais.

II.1. Mélanges PLA/PHBV

II.1.1. Propriétés mécaniques en traction

Plusieurs suivis de vieillissement ont été réalisés pendant un à plusieurs mois sur des éprouvettes de mélanges de PLA et de PHBV, obtenues par injection. Nous avons choisi d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps de mélanges contenant 90 % en masse de PLA et 10 % en masse de PHBV, car il s'agit de la composition pour laquelle l'allongement à la rupture est le plus important (voir Chapitre 5, Partie II.3.2).

Les mélanges ont été réalisés en mélangeur interne et par extrusion bi-vis, puis les éprouvettes ont été mises en forme à l'aide de la machine de mini-injection Haake MiniJet II. Dans cette partie, tous les essais de traction ont été réalisés à la vitesse de 5 mm/min et le stockage des éprouvettes après l'injection a été effectué à température ambiante.

a) Mélanges réalisés en mélangeur interne

Des suivis de vieillissement ont été effectués sur des mélanges PLA/PHBV de composition 90/10 réalisés en mélangeur interne (165°C – 6 min – 60 tr/min) en utilisant deux lots de PHBV différents : le lot sous forme de granulés, contenant des stabilisants et des agents nucléants (appelé PHBV stabilisé) et le lot sous forme de poudre, qui n'en contient pas (appelé PHBV non stabilisé).

La Figure VI.21 présente l'évolution de l'allongement à la rupture du mélange de PLA et de PHBV stabilisé de composition 90/10 en fonction du temps de vieillissement. Toutes les éprouvettes ont un comportement ductile pendant les 4 premiers jours suivant leur préparation. Ensuite, entre 4 et 20 jours environ, l'allongement à la rupture présente une grande variabilité : les échantillons testés subissent toujours une déformation plastique, mais pas sur toute leur longueur. Enfin, après 4 semaines de stockage, la rupture a lieu juste après l'amorce de striction et l'allongement à la rupture est d'environ 10 %.

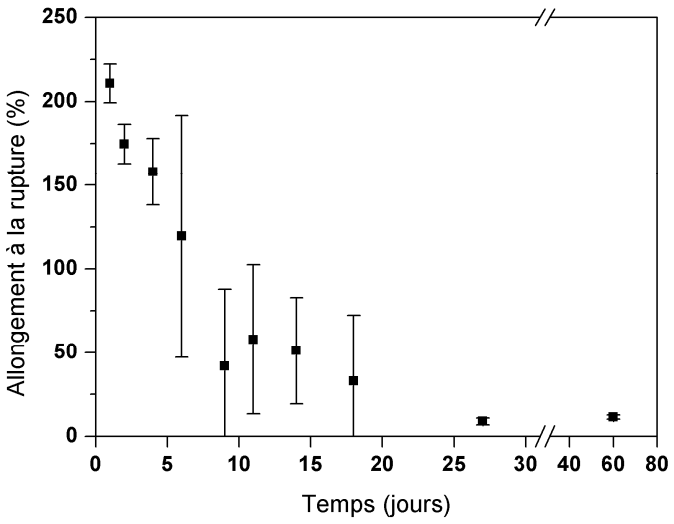


Figure VI.21 : *Evolution de l'allongement à la rupture d'un mélange de PLA et de PHBV stabilisé de composition 90/10, réalisé en mélangeur interne, en fonction du temps de stockage à température ambiante*

La cinétique de vieillissement pour le mélange de PLA contenant du PHBV non stabilisé est similaire à celle du mélange réalisé avec du PHBV stabilisé (Figure VI.22). On observe en effet les trois mêmes « zones » que précédemment, avec un allongement très important dans les premiers jours après l'injection, une zone avec une grande variabilité pour une semaine à environ 3 à 4 semaines de stockage et un très faible allongement à la rupture au bout de plus d'un mois de vieillissement.

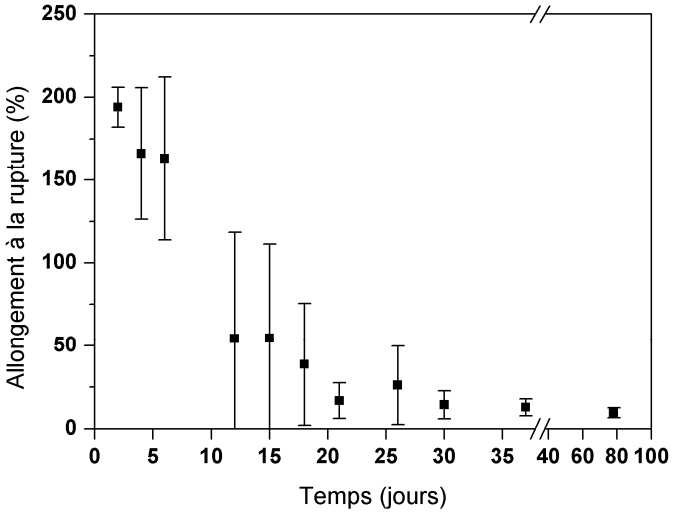


Figure VI.22 : *Evolution de l'allongement à la rupture d'un mélange de PLA et de PHBV non stabilisé de composition 90/10, réalisé en mélangeur interne, en fonction du temps de stockage à température ambiante*

L'évolution de l'allure des courbes contrainte nominale – déformation nominale au cours du temps des mélanges PLA/PHBV de composition 90/10 est la même pour les deux lots de PHBV utilisés. La Figure VI.23 présente plusieurs courbes représentatives obtenues avec le mélange de PLA et de PHBV non stabilisé.

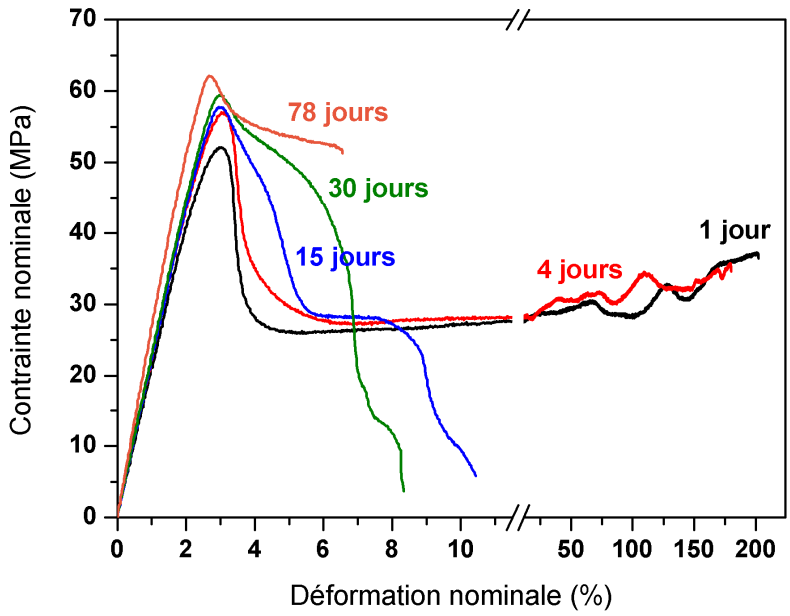


Figure VI.23 : *Courbes de traction d'un mélange de PLA et de PHBV non stabilisé de composition 90/10 à une vitesse de déplacement de 5 mm/min pour différents temps de stockage à température ambiante*

Comme dans le cas du PLA pur, la contrainte au seuil d'écoulement augmente assez nettement au début de la phase de stockage. Pour un temps de vieillissement inférieur à quelques jours, la striction se forme rapidement après le seuil. A partir du troisième jour, on peut observer l'apparition de craquelures lors des essais de traction réalisés. Après une semaine à un mois de stockage, la striction est initiée de plus en plus lentement et la rupture a lieu de plus en plus tôt. Enfin, après plus de deux mois, on peut observer une rupture fragile après une très petite déformation plastique.

b) Mélange réalisé par extrusion bi-vis

Un suivi de vieillissement a été réalisé sur un mélange de PLA et de PHBV stabilisé de composition 90/10 obtenu par extrusion bi-vis (avec une vitesse de rotation des vis de 100 tr/min). L'utilisation de ce procédé de mélangeage nous a permis d'obtenir de plus grandes quantités de mélange qu'en mélangeur interne et d'injecter, toujours avec la machine de mini-injection Haake MiniJet II, un plus grand nombre d'éprouvettes, permettant ainsi d'affiner le suivi de l'évolution de l'allongement à la rupture au cours du temps de stockage. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.24.

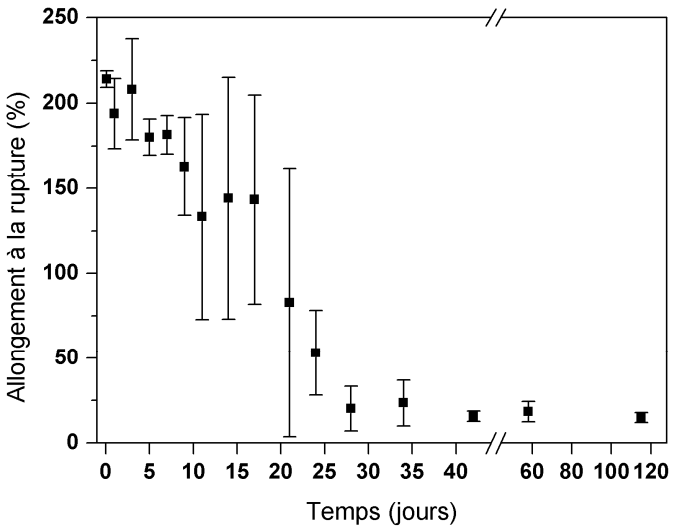


Figure VI.24 : *Evolution de l'allongement à la rupture d'un mélange de PLA et de PHBV stabilisé de composition 90/10, réalisé par extrusion bi-vis, en fonction du temps de stockage à température ambiante*

La diminution de l'allongement à la rupture suit une cinétique progressive, comme dans le cas des mélanges PLA/PHBV réalisés en mélangeur interne. On peut cependant constater qu'elle est légèrement ralentie par rapport aux essais précédents.

Le Tableau VI.7 présente les propriétés mécaniques en traction pour différents temps de stockage. On constate que la contrainte au seuil d'écoulement augmente légèrement pendant les premières heures après la préparation des échantillons, puis reste relativement stable au cours du temps. Lors des essais mécaniques, nous avons pu observer l'apparition de craquelures à partir du troisième jour après l'injection. On constate également que le module d'Young augmente très légèrement au cours du temps (de l'ordre de 300 MPa entre les essais réalisés au bout de 2 heures et ceux effectués après 115 jours de stockage).

Nous avons montré dans le Chapitre 5, Partie II.3.2, que le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement suivent une loi de mélange pour la majorité des compositions de mélanges PLA/PHBV, hormis pour les mélanges ayant un allongement à la rupture important (composition 90/10, et dans une moindre mesure 80/20). Les essais de traction avaient alors été réalisés après seulement deux jours de stockage à température ambiante.

Cette déviation par rapport à la loi de mélange peut dorénavant s'expliquer par le fait que les mélanges 90/10 et 80/20 n'ont pas été « vieillis » assez longtemps pour arriver à la stabilisation des propriétés mécaniques dans le temps. En effet, nous avons mis en évidence lors des suivis de vieillissement sur le mélange PLA/PHBV de composition 90/10 que le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement tendent à augmenter au cours du temps. Ainsi, si les essais mécaniques sur les mélanges PLA/PHBV avaient tous été réalisés après un mois de stockage, on peut penser que la contrainte au seuil d'écoulement et le module d'Young auraient suivi une loi de mélange sur toute la gamme de compositions.

Temps de vieillissement	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
2 heures	48,1 ± 2,6	214,2 ± 4,8	1970 ± 80
1 jour	54,3 ± 1,7	194,0 ± 20,5	2110 ± 30
3 jours	51,5 ± 4,5	208,1 ± 29,5	2100 ± 230
5 jours	53,9 ± 0,6	180,2 ± 10,5	2160 ± 50
7 jours	53,3 ± 1,4	181,6 ± 11,2	2080 ± 50
9 jours	53,8 ± 1,7	162,9 ± 28,9	2190 ± 80
11 jours	53,5 ± 1,8	133,2 ± 60,3	2180 ± 110
14 jours	50,8 ± 0,8	144,1 ± 71,0	2080 ± 10
17 jours	54,6 ± 1,7	143,3 ± 61,5	2190 ± 50
21 jours	52,0 ± 1,3	82,9 ± 79,2	2180 ± 100
24 jours	51,4 ± 2,2	53,2 ± 24,9	2200 ± 130
28 jours	52,3 ± 1,2	20,2 ± 13,2	2250 ± 140
34 jours	52,2 ± 1,7	23,6 ± 13,5	2250 ± 130
42 jours	55,2 ± 1,2	15,8 ± 3,0	2290 ± 150
58 jours	55,3 ± 1,2	18,4 ± 6,0	2330 ± 70
115 jours	56,6 ± 2,2	14,9 ± 3,0	2320 ± 150

Tableau VI.7 *: Propriétés mécaniques en traction d'un mélange de PLA et de PHBV stabilisé de composition 90/10, réalisé par extrusion bi-vis, en fonction du temps de stockage à température ambiante*

II.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage

Un suivi de vieillissement en DSC à la température de 40°C a été réalisé sur un mélange de PLA et de PHBV (stabilisé) de composition 90/10 afin de pouvoir caractériser la cinétique d'apparition du pic endothermique dû au vieillissement de la matrice de PLA. Pour toutes les mesures, les échantillons ont été prélevés sur un même morceau d'éprouvette, injectée à partir du mélange PLA/PHBV. Pour chaque essai, l'échantillon à analyser a été rajeuni dans l'appareil de DSC en suivant le même protocole que pour les essais réalisés sur le PLA pur (Partie I.2.2), puis le vieillissement à 40°C s'est déroulé pendant différents temps avant la chauffe de -40°C à 200°C.

Une partie des thermogrammes obtenus pour le mélange PLA/PHBV de composition 90/10 sont montrés sur la Figure VI.25. On constate l'apparition progressive d'un pic endothermique au passage de la transition vitreuse avec le temps de vieillissement à 40°C. La tendance est la même que pour le PLA pur (Figure VI.14).

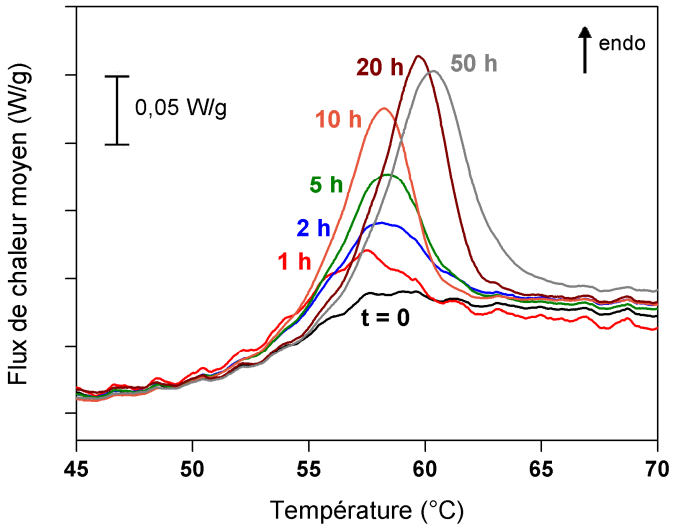


Figure VI.25 : *Evolution du flux de chaleur moyen au passage de la transition vitreuse d'échantillons de mélange PLA/PHBV de composition 90/10 vieillis à la température de 40°C pendant différents temps*

L'évolution de l'aire sous le pic de relaxation enthalpique en fonction du temps de vieillissement à 40°C est représentée sur la Figure VI.26.

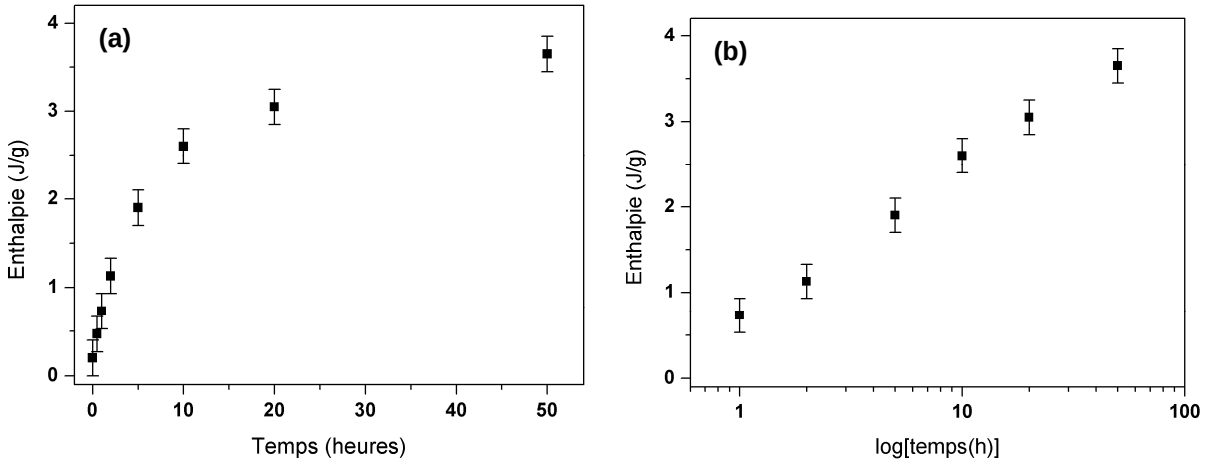


Figure VI.26 : *Evolution de l'aire sous le pic endothermique en fonction du temps de vieillissement à 40°C pour le mélange PLA/PHBV 90/10 : (a) échelle linéaire ; (b) échelle logarithmique*

Etant donné que le mélange PLA/PHBV contient 10 % en masse de PHBV, il est nécessaire de normaliser les résultats obtenus par rapport à la masse réelle de PLA afin de pouvoir établir une comparaison avec les valeurs d'enthalpies mesurées précédemment lors du vieillissement du PLA pur (Partie I.2.2).

La Figure VI.27 compare l'évolution de l'aire sous le pic endothermique pour le PLA pur et pour le mélange PLA/PHBV 90/10 (valeurs normalisées) en fonction du temps de vieillissement à 40°C. On constate que la cinétique de vieillissement est plus lente dans le cas du mélange PLA/PHBV que dans le cas du PLA pur. Pour les deux échantillons, l'augmentation de l'aire sous le pic endothermique semble suivre une loi logarithmique.

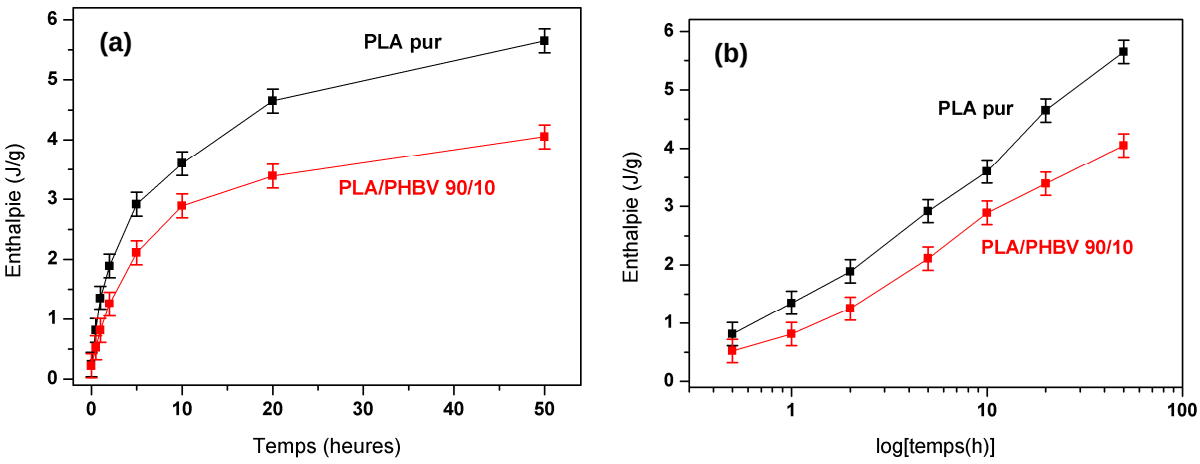


Figure VI.27 : *Evolution de l'aire sous le pic endothermique en fonction du temps de vieillissement à 40°C pour le PLA pur et pour le mélange PLA/PHBV 90/10 : (a) échelle linéaire ; (b) échelle logarithmique*

La taux de relaxation enthalpique β_H , déterminé à partir de la pente de la courbe représentant l'aire sous le pic endothermique en fonction de log(t), est de 1,87 J/g par décade, avec un coefficient de corrélation de 0,99, pour le mélange PLA/PHBV 90/10 (valeurs normalisées par rapport à la masse réelle de PLA). Cette valeur est plus faible que celle obtenue précédemment avec le PLA pur vieilli dans les mêmes conditions (β_H = 2,46 J/g par décade).

L'évolution de la température de transition vitreuse et de la température du pic endothermique en fonction du temps pour les essais réalisés à 40°C est montrée sur la Figure VI.28.

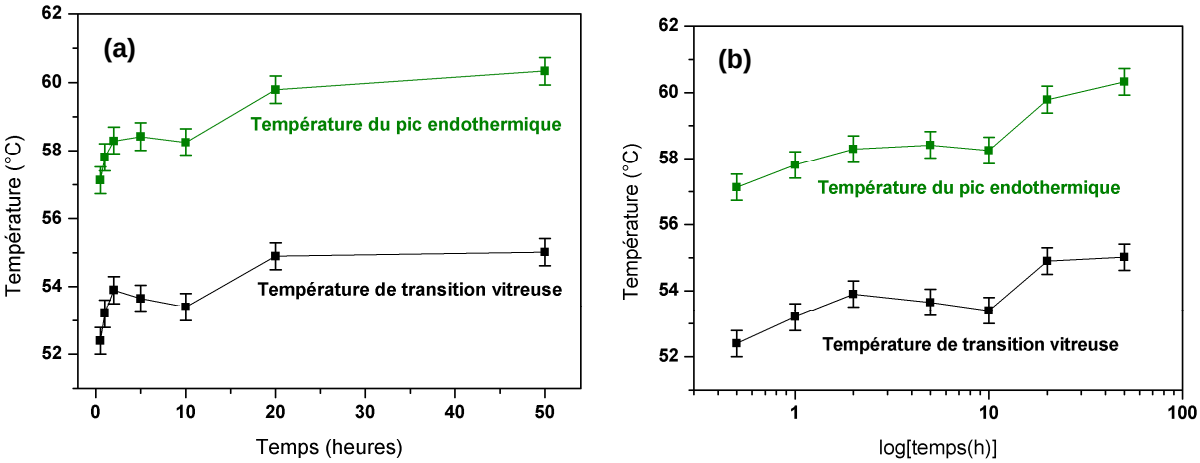


Figure VI.28 : *Evolution de la température de transition vitreuse et de la température du pic endothermique d'un mélange PLA/PHBV de composition 90/10 en fonction du temps de vieillissement à 40°C : (a) échelle linéaire ; (b) échelle logarithmique*

La température de transition vitreuse et la température du pic endothermique augmentent légèrement au cours du vieillissement à 40°C. Cette tendance confirme celle précédemment observée avec le PLA pur (Figure VI.16).

Les résultats obtenus dans cette partie montrent que les propriétés mécaniques en traction et l'allure des thermogrammes de DSC des mélanges PLA/PHBV de composition 90/10 suivent la même évolution au cours du temps que dans le cas du PLA pur, avec une cinétique ralentie. On peut donc affirmer que la matrice de PLA est à l'origine du phénomène de vieillissement et de ses différents effets sur les propriétés des mélanges PLA/PHBV.

La question se pose de savoir si le vieillissement physique produit le même effet pour les mélanges de PLA avec d'autres polymères. Pour ce faire, l'évolution des propriétés mécaniques en traction au cours du temps de mélanges de PLA et de Lotader GMA avec et sans PHBV sera d'abord étudiée. Puis nous présenterons brièvement l'influence du vieillissement physique sur le comportement mécanique de mélanges PLA/PBAT. Enfin, tous les résultats seront analysés ensemble et comparés dans la Partie II.4.

II.2. Mélanges avec Lotader GMA

Dans cette partie, l'effet de l'ajout de Lotader GMA sur la cinétique d'évolution des propriétés mécaniques en traction des mélanges à base de PLA au cours du temps est étudié. Plusieurs suivis de vieillissement ont été réalisés. Nous présenterons d'abord les résultats obtenus sur des mélanges binaires PLA/Lotader, réalisés en mélangeur interne, puis ceux obtenus sur un mélange ternaire PLA/PHBV/Lotader, réalisé par extrusion bi-vis. Les éprouvettes ont été mises en forme à l'aide de la machine de mini-injection Haake MiniJet II et les essais de traction uniaxiale ont tous été effectués à la vitesse de 5 mm/min.

II.2.1. Mélanges binaires PLA/Lotader

Des suivis de vieillissement ont été réalisés sur des mélanges binaires de PLA et de Lotader GMA. Deux compositions de mélanges contenant une faible quantité de Lotader GMA (2 et 5 % en masse) ont été préparées en mélangeur interne. Les éprouvettes injectées ont été stockées dans une salle à température (T = 20°C) et humidité (RH = 50 %) contrôlées.

Les Figures VI.29a et VI.29b montrent l'évolution de l'allongement à la rupture au cours du temps pour les mélanges PLA/Lotader de compositions 98/2 et 95/5. En premier lieu, on constate que le vieillissement produit les mêmes effets que pour les mélanges PLA/PHBV, avec une perte de ductilité importante au cours du temps. Alors que pour le mélange contenant seulement 2 % en masse de Lotader, l'allongement à la rupture est fortement diminué après seulement 4 jours de stockage, il ne diminue notablement qu'à partir de deux semaines de vieillissement dans le cas du mélange 95/5. Ainsi, plus le taux de Lotader incorporé dans le mélange est important, plus l'effet du vieillissement de la matrice de PLA sur les propriétés mécaniques des mélanges semble être retardé.

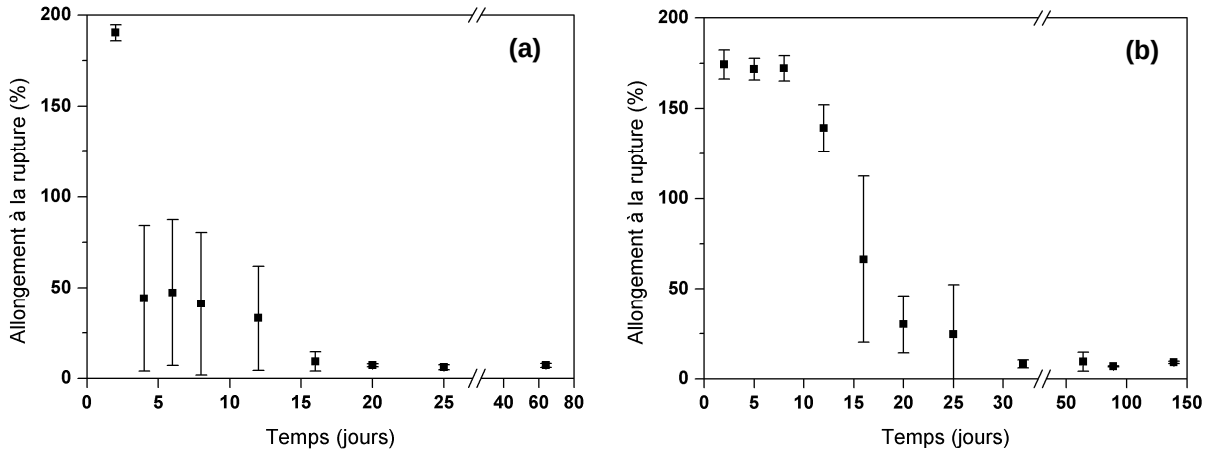


Figure VI.29 : *Evolution de l'allongement à la rupture de mélanges PLA/Lotader réalisés en mélangeur interne, en fonction du temps de stockage à 20°C, de deux compositions différentes : (a) 98/2 ; (b) 95/5*

On peut noter que la cinétique de vieillissement du mélange PLA/Lotader 95/5 est proche de celle du mélange PLA/PHBV 90/10. De même, l'évolution de l'allure des courbes contrainte – déformation au cours du temps est similaire pour les deux systèmes (courbes non montrées ici).

Les différentes propriétés mécaniques en traction des mélanges PLA/Lotader pour différents temps de stockage sont données dans le Tableau VI.8.

Temps de vieillissement (jours)	PLA/Lotader 98/2			PLA/Lotader 95/5		
	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
2	61,4 ± 2,1	190,3 ± 4,4	2310 ± 130	55,7 ± 1,8	174,3 ± 8,1	2260 ± 90
5	63,5 ± 0,8	45,7 ± 40,2	2440 ± 50	62,0 ± 1,5	171,7 ± 5,9	2380 ± 50
8	65,0 ± 1,2	41,1 ± 39,3	2500 ± 40	59,6 ± 1,7	172,2 ± 7,4	2340 ± 60
12	64,8 ± 0,5	33,2 ± 28,8	2480 ± 60	61,5 ± 3,6	139,2 ± 12,9	2430 ± 80
16	66,7 ± 0,9	9,2 ± 5,3	2610 ± 30	64,9 ± 0,5	66,3 ± 46,1	2440 ± 60
20	66,6 ± 1,0	7,1 ± 0,8	2500 ± 70	64,5 ± 1,0	30,1 ± 15,9	2490 ± 50
25	66,3 ± 0,7	6,1 ± 1,4	2570 ± 50	65,3 ± 0,4	24,6 ± 27,6	2470 ± 70
32	-	-	-	65,3 ± 0,6	8,2 ± 2,2	2480 ± 100
64	67,8 ± 1,2	7,1 ± 1,1	2620 ± 40	66,7 ± 0,7	9,4 ± 5,3	2460 ± 80
89	-	-	-	67,2 ± 2,1	6,8 ± 0,3	2525 ± 60
139	-	-	-	64,9 ± 1,3	6,0 ± 0,7	2450 ± 70

Tableau VI.8 *: Propriétés mécaniques en traction de mélanges PLA/Lotader de compositions 98/2 et 95/5 en fonction du temps de stockage à 20°C*

Comme précédemment pour les mélanges PLA/PHBV, la contrainte au seuil d'écoulement augmente légèrement au début du suivi de vieillissement, puis se stabilise. On constate également une légère augmentation du module d'Young au cours du temps.

II.2.2. Mélange ternaire PLA/PHBV/Lotader

Dans le Chapitre 5, Partie II.3.3, nous avons montré que la composition de mélange PLA/PHBV/Lotader présentant les meilleures propriétés d'allongement à la rupture était la composition notée 90/10/5. Nous avons donc choisi d'effectuer un mélange de PLA, de PHBV (stabilisé) et de Lotader GMA de composition 90/10/5 par extrusion bi-vis, nous permettant d'injecter une très grande série d'éprouvettes et de suivre l'évolution des propriétés mécaniques pendant une période d'un an.

D'après la Figure VI.30, nous constatons que l'allongement à la rupture diminue de manière progressive et relativement lente. Ainsi, il reste supérieur à 200 % pendant plus d'un mois après l'injection. Entre 30 et 120 jours de vieillissement, la striction se propage de moins en moins lors de l'essai de traction. Après 5 mois de stockage, on atteint une sorte de « palier de propriétés ». Pour tous les échantillons testés, la striction se forme, puis la rupture a lieu pour une déformation allant de 15 % à 80 % environ quel que soit le temps de vieillissement.

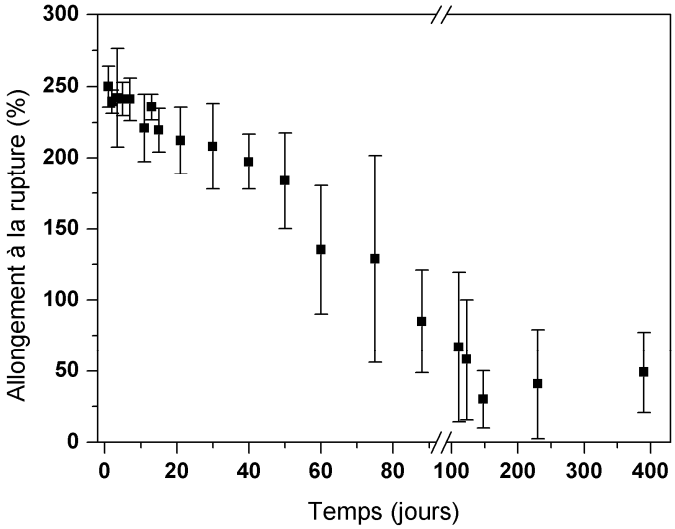


Figure VI.30 : *Evolution de l'allongement à la rupture d'un mélange de PLA/PHBV/Lotader de composition 90/10/5, réalisé par extrusion bi-vis, en fonction du temps de stockage à température ambiante*

Les différentes propriétés mécaniques en traction du mélange PLA/PHBV/Lotader 90/10/5 en fonction du temps de vieillissement sont rassemblées dans le Tableau VI.9. Ici encore, on peut observer une augmentation progressive de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'Young avec le temps.

Temps de vieillissement (jours)	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
1	45,1 ± 2,2	249,9 ± 14,2	1920 ± 170
2	46,7 ± 0,5	239,4 ± 8,1	1960 ± 40
3	47,1 ± 4,7	242,0 ± 34,4	2000 ± 110
5	45,1 ± 0,2	241,2 ± 11,5	2030 ± 10
7	46,0 ± 0,2	241,0 ± 14,8	1920 ± 90
11	46,7 ± 1,1	221,0 ± 23,6	2000 ± 60
13	44,0 ± 0,7	235,7 ± 8,9	1900 ± 50
15	44,2 ± 0,6	219,5 ± 15,4	2000 ± 20
21	48,2 ± 5,2	212,2 ± 23,5	2050 ± 160
30	48,2 ± 3,4	208,0 ± 30,0	2020 ± 120
40	48,1 ± 2,7	197,4 ± 19,4	2050 ± 90
50	48,4 ± 1,7	183,9 ± 33,7	2090 ± 40
60	49,8 ± 1,6	135,3 ± 45,3	2080 ± 50
75	49,2 ± 0,6	128,9 ± 72,8	2100 ± 70
88	51,3 ± 1,0	84,9 ± 36,2	2160 ± 120
111	50,6 ± 1,3	66,8 ± 52,5	2190 ± 100
123	51,2 ± 1,0	57,9 ± 42,3	2170 ± 80
148	52,6 ± 1,6	30,1 ± 20,1	2250 ± 50
230	53,4 ± 1,2	40,8 ± 38,3	2220 ± 60
390	51,2 ± 1,5	49,0 ± 28,3	2150 ± 70

Tableau VI.9 *: Propriétés mécaniques en traction d'un mélange de PLA, de PHBV stabilisé et de Lotader GMA de composition 90/10/5, réalisé par extrusion bi-vis, en fonction du temps de stockage à température ambiante*

La Figure VI.31 montre l'évolution de l'allure des courbes contrainte nominale – déformation nominale du mélange PLA/PHBV/Lotader de composition 90/10/5 au cours du temps. Comme dans le cas du PLA pur et des mélanges PLA/PHBV, la contrainte au seuil augmente au cours du temps et le comportement mécanique après le seuil d'écoulement est modifié. Ainsi, l'établissement de la striction est de plus en plus longue. On constate également que pour des temps de vieillissement supérieurs à 3 mois, la déformation plastique a lieu pour des contraintes plus élevées (une fois la striction initiée) que pour des temps de stockage courts.

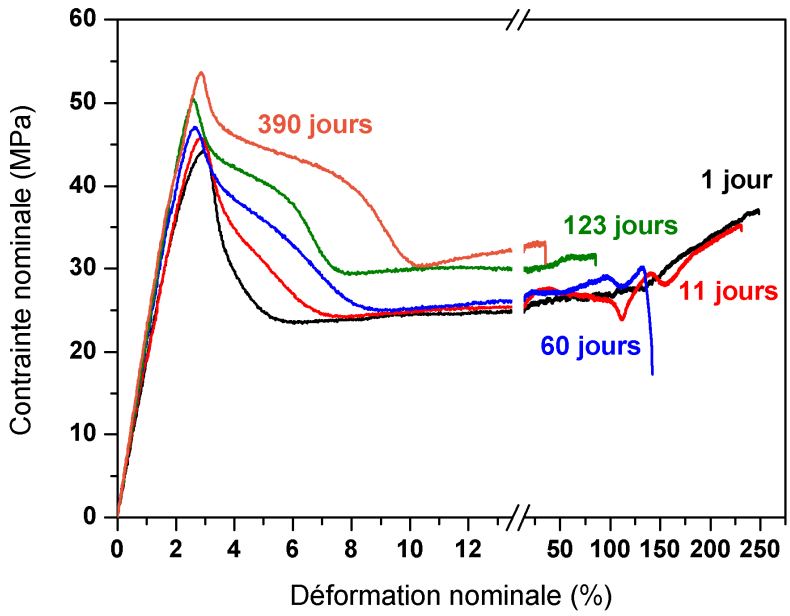


Figure VI.31 : *Courbes de traction du mélange PLA/PHBV/Lotader de composition 90/10/5 à une vitesse de déplacement de 5 mm/min pour différents temps de stockage à température ambiante*

II.3. Mélanges PLA/PBAT

Un suivi de l'évolution des propriétés mécaniques d'un mélange de PLA et de PBAT au cours du temps a été réalisé. Afin de pouvoir établir une comparaison avec les mélanges de PLA et de PHBV, le taux massique de PBAT a été fixé à 10 %. Les mélanges ont été réalisés en mélangeur interne et les éprouvettes injectées ont été stockées dans une salle à température (T = 20°C) et humidité (RH = 50 %) contrôlées.

L'allongement à la rupture du mélange PLA/PBAT diminue de manière importante après un mois de stockage (Figure VI.32), pour atteindre son minimum au bout de deux mois environ.

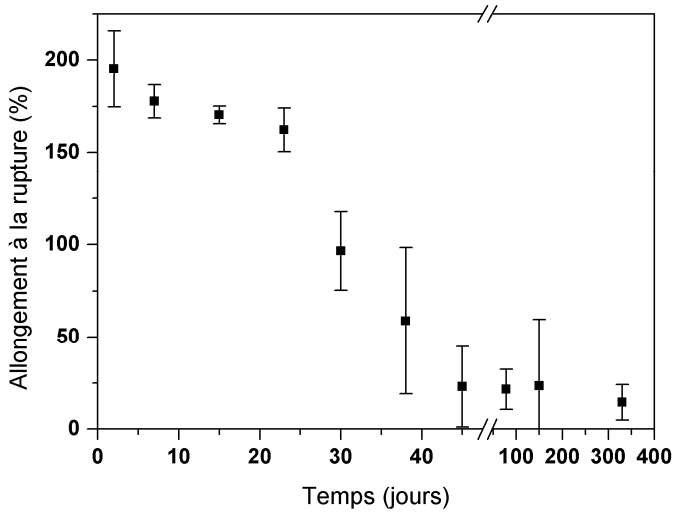


Figure VI.32 : *Evolution de l'allongement à la rupture d'un mélange PLA/PBAT de composition 90/10, réalisé en mélangeur interne, en fonction du temps de stockage à 20°C*

Notons que même pour des temps très longs (environ un an), nous avons pu observer une initiation de la striction suivie d'une petite déformation plastique avant la rupture sur certains échantillons alors que pour d'autres, la rupture a lieu lors de l'initiation de la striction. Ceci explique la dispersion des résultats relativement importante pour les temps de vieillissement longs.

Le Tableau VI.10 présente les différentes propriétés mécaniques en traction du mélange PLA/PBAT de composition 90/10 pour différents temps de stockage. On constate ici aussi que la contrainte au seuil et dans une moindre mesure le module d'Young augmentent au cours du temps.

Temps de vieillissement (jours)	Contrainte seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
2	53,2 ± 0,9	195,3 ± 20,6	2220 ± 110
7	59,4 ± 0,9	177,8 ± 9,0	2200 ± 80
15	58,8 ± 3,6	170,4 ± 4,8	2160 ± 90
23	58,6 ± 1,3	162,3 ± 11,9	2310 ± 70
30	63,1 ± 0,9	96,5 ± 21,2	2350 ± 70
38	64,0 ± 1,3	58,8 ± 39,7	2420 ± 60
45	64,2 ± 1,9	23 ± 21,8	2370 ± 70
78	65,0 ± 0,7	21,5 ± 10,9	2450 ± 50
150	64,4 ± 1,0	23,5 ± 36,1	2420 ± 70
330	62,6 ± 0,8	14,5 ± 9,6	2330 ± 60

Tableau VI.10 *: Propriétés mécaniques en traction du mélange PLA/PBAT de composition 90/10 en fonction du temps de stockage à 20°C*

La Figure VI.33 présente différentes courbes contrainte nominale – déformation nominale obtenues après différents temps de vieillissement pour le mélange PLA/PBAT de composition 90/10. On peut observer un changement progressif de comportement assez proche de celui observé avec le mélange ternaire PLA/PHBV/Lotader, mais avec une cinétique plus rapide.

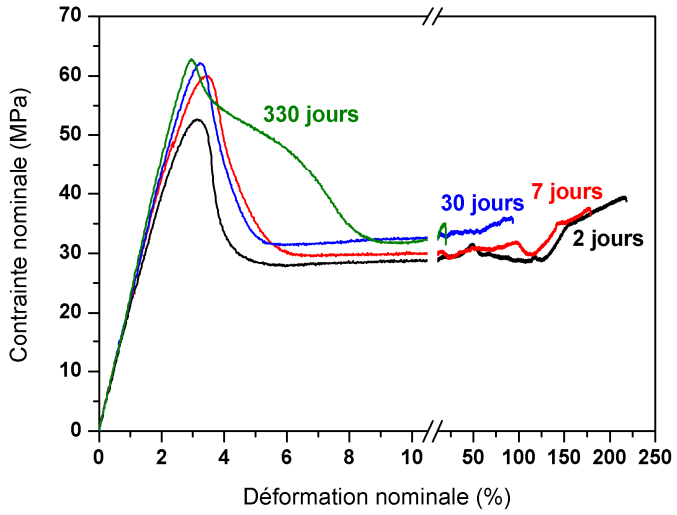


Figure VI.33 : *Courbes de traction du mélange PLA/PBAT de composition 90/10 à une vitesse de déplacement de 5 mm/min pour différents temps de stockage à 20°C*

II.4. Synthèse et discussion des résultats

II.4.1. Synthèse

Nous avons montré que la capacité du PLA à subir une grande déformation plastique était prolongée dans le temps grâce à l'ajout de différentes phases dispersées (PHBV stabilisé, PHBV non stabilisé, Lotader GMA, PBAT). La Figure VI.34 permet de comparer les différentes cinétiques de perte de propriétés d'allongement à la rupture pour le PLA seul, le mélange PLA/PHBV de composition 90/10 et le mélange PLA/PHBV/Lotader de composition 90/10/5, tous obtenus par extrusion bi-vis pour garder la même histoire thermomécanique.

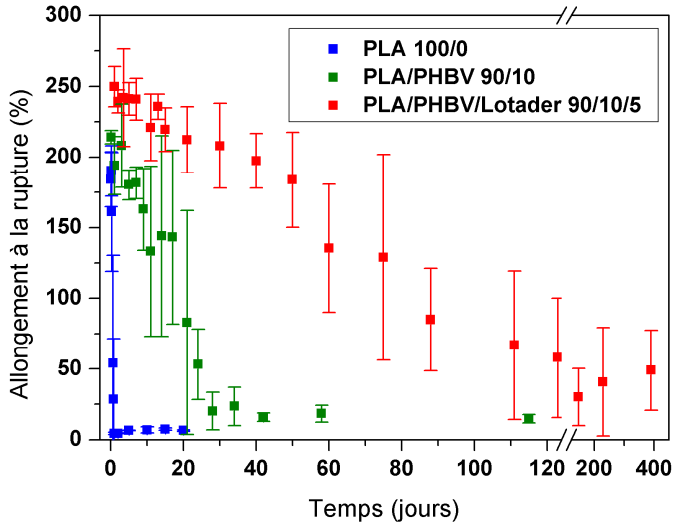


Figure VI.34 : *Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de stockage à température ambiante de plusieurs mélanges réalisés par extrusion bi-vis*

L'évolution du module d'Young et de la contrainte au seuil d'écoulement au cours du temps pour les différentes compositions de mélanges réalisés par extrusion est présentée sur la Figure VI.35. Ces deux propriétés augmentent légèrement au cours du vieillissement.

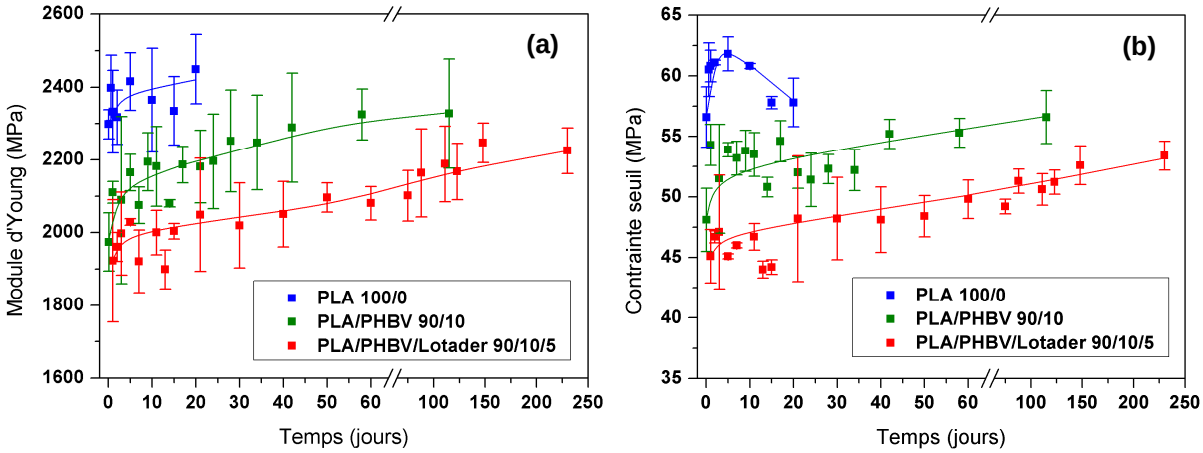


Figure VI.35 : *Evolution du module d'Young (a) et de la contrainte seuil (b) en fonction du temps de stockage à température ambiante de plusieurs mélanges réalisés par extrusion bi-vis. Une ligne de tendance est ajoutée pour guider la lecture.*

L'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps pour les mélanges de PLA contenant 10 % en masse de différentes phases dispersées (PHBV stabilisé, PHBV non stabilisé et PBAT) réalisés en mélangeur interne est représentée sur la Figure VI.36. Pour rappel, le grade de PHBV « stabilisé » contient des stabilisants contre la dégradation thermique et des agents nucléants alors que le grade « non stabilisé » n'en contient pas.

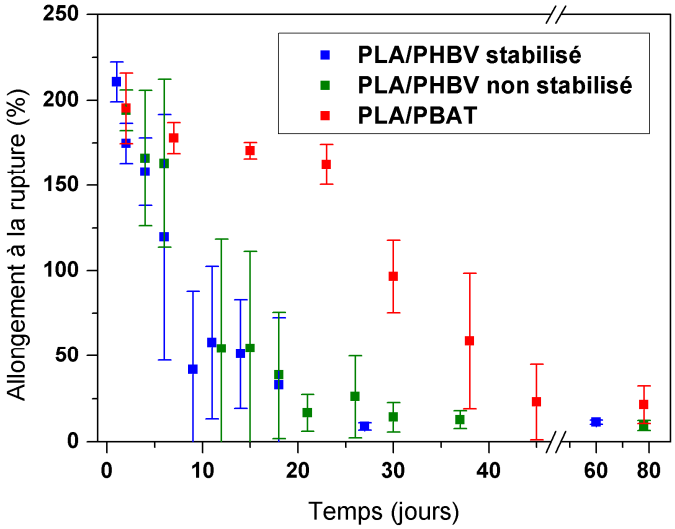


Figure VI.36 : *Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de stockage à 20°C de plusieurs mélanges PLA / phase dispersée de composition 90/10 réalisés en mélangeur interne*

On constate que l'allongement à la rupture évolue de la même manière avec le temps pour les deux grades de PHBV (stabilisé et non stabilisé). En revanche, la cinétique de vieillissement du mélange PLA/PBAT est plus lente que celle des mélanges PLA/PHBV.

La Figure VI.37 montre l'évolution du module d'Young et de la contrainte au seuil d'écoulement pour les mélanges PLA/PHBV non stabilisé et PLA/PBAT de composition 90/10. Les variations au cours du temps sont très similaires pour les deux mélanges, avec une augmentation légère du module d'Young et de la contrainte seuil.

Remarque : Les valeurs obtenues avec le mélange PLA/PHBV stabilisé sont quasi identiques à celles du mélange PLA/PHBV non stabilisé et ne sont pas représentées ici pour une meilleure lisibilité.

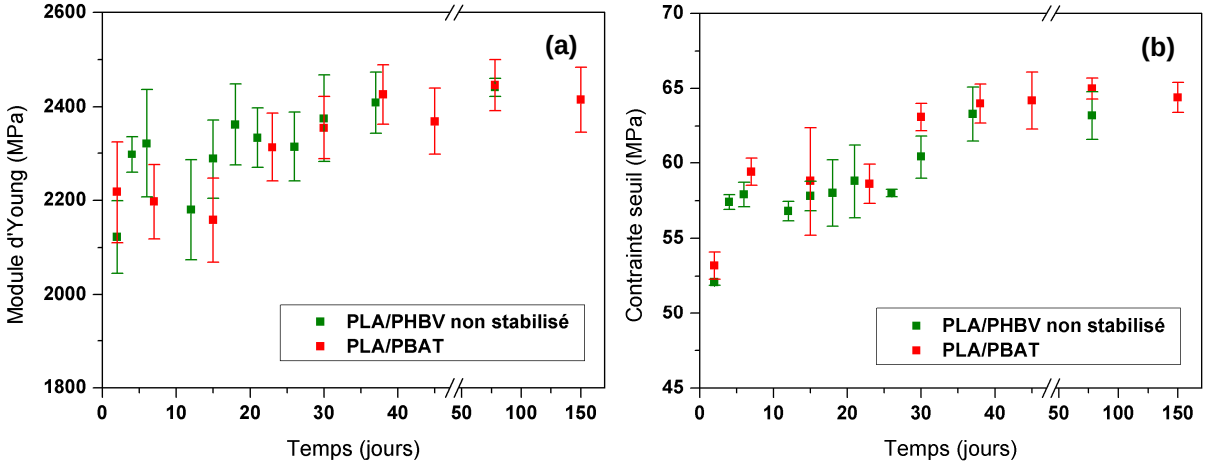


Figure VI.37 : *Evolution du module d'Young (a) et de la contrainte seuil (b) de mélanges PLA/PHBV non stabilisé et PLA/PBAT de composition 90/10 réalisés en mélangeur interne en fonction du temps de stockage à 20°C*

A la lumière des différents résultats synthétisés dans cette partie, nous pouvons dégager différentes tendances pour tous les mélanges à base de PLA étudiés. Le vieillissement des mélanges contenant majoritairement du PLA peut être divisé en trois zones :

- **Zone I : maximum d'allongement**. L'allongement à la rupture est compris entre 190 et 250 % pour les échantillons « jeunes » (stockés pendant quelques jours dans la majorité des cas ou pendant une à deux semaines pour le mélange PLA/PHBV/Lotader de composition 90/10/5) ;
- **Zone II : transition**. Il existe ensuite une phase de vieillissement « instable », pendant laquelle les échantillons sont sensibles aux fluctuations de la structure et/ou aux défauts ; l'allongement à la rupture diminue progressivement et on constate une grande variabilité des résultats ;
- **Zone III : stabilisation**. Dans un troisième temps, les valeurs d'allongement à la rupture se stabilisent autour de 10 à 15 % pour la majeure partie des mélanges étudiés (entre 30 et 50 % pour le mélange ternaire PLA/PHBV/Lotader, mais peut-être que la stabilisation n'est pas complètement atteinte pour ce mélange).

D'autre part, le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement augmentent légèrement avec le temps de vieillissement pour tous les mélanges étudiés. Cette augmentation semble plus rapide au début de la phase de vieillissement et se stabilise pour les temps longs. Cependant, il est difficile de subdiviser l'évolution du module d'Young et la contrainte au seuil en zones bien distinctes comme dans le cas de l'allongement à la rupture.

Remarque : Concernant les valeurs d'allongement à la rupture d'environ 50 % après un an de vieillissement à 20°C obtenues pour le mélange ternaire PLA/PHBV/Lotader de composition 90/10/5, on peut penser que les valeurs d'équilibre ne sont pas encore mesurées (et qu'il faut un temps encore plus important pour atteindre la zone de stabilisation). Cependant, nous avons constaté qu'à partir de 5 mois de stockage, les propriétés mécaniques de cette composition de mélange évoluaient relativement peu. L'allongement à la rupture plus élevé mesuré pourrait donc aussi refléter une amélioration intrinsèque (hors effet de vieillissement) du comportement mécanique en traction par rapport au PLA pur et aux mélanges PLA/PHBV.

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre 1, Partie III.2, l'augmentation de l'allongement à la rupture du PLA grâce à l'ajout de différents PHA a déjà été montrée par différents auteurs. Dans toutes les références citées ci-après, les mélanges de polymères ont été réalisés à l'état fondu.

Lors de leur étude de mélanges de PLA et de PHBV, Nanda et al. (2011) et Boufarguine et al. (2013) ont montré que l'ajout de PHBV fragile permet d'améliorer notablement l'allongement à la rupture du PLA. Aucune précision quant à l'âge des échantillons testés n'a été donnée.

Le même phénomène a été mis en évidence pour des mélanges de PLA et de PHBHHx. Ainsi, Noda et al. (2004) ont constaté que les éprouvettes de mélanges PLA/PHBHHx contenant une quantité faible de PHBHHx (entre 10 et 20 % en masse) subissent une déformation plastique importante, avec un allongement à la rupture supérieur à 100 %. Zhao et al. (2012) ont obtenu récemment des résultats similaires pour des mélanges PLA/PHBHHx de composition 80/20. Ici encore, aucun suivi des propriétés mécaniques au cours du temps n'a été réalisé.

Remarque : lorsque cela est précisé, la vitesse de traction utilisée dans les différentes études citées ici est de 5 ou 10 mm/min. Les résultats obtenus par les différents auteurs sont donc comparables avec les nôtres, pour lesquels la vitesse de traction est de 5 mm/min.

Les propriétés d'allongement important du PLA contenant une faible quantité de phase dispersée ont également été mises en évidence pour des mélanges avec d'autres polymères. Par exemple, Zhao et al. (2010) ont étudié des mélanges de PLA et de différents polyesters biodégradables, préparés par extrusion bi-vis. Le poly(butylène adipate) (PBA), le poly(butylène succinate) (PBS) et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT), synthétisés par polycondensation, ont été dispersés dans une matrice de PLA à raison de 5 à 25 % en masse. Les essais de traction, réalisés à la vitesse de 5 mm/min, ont montré une très forte augmentation de

l'allongement à la rupture pour les mélanges PLA/PBAT contenant entre 10 et 15 % en masse de PBAT. Les valeurs d'allongement à la rupture obtenues pour les mélanges PLA/PBS et PLA/PBA sont moins élevées, mais atteignent malgré tout plus de 70 % pour la composition 85/15 (Figure VI.38). Cependant, aucune indication sur le temps écoulé entre la préparation des échantillons et les essais mécaniques n'est donnée.

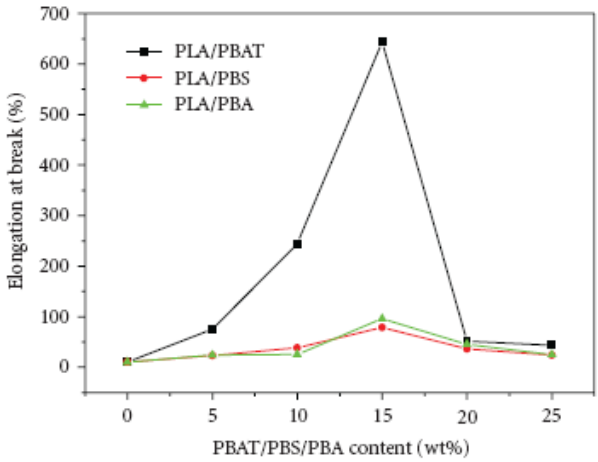


Figure VI.38 : *Evolution de l'allongement à la rupture de mélanges de PLA et de différentes phases dispersées (PBAT, PBS et PBA) en fonction de la fraction massique de phase dispersée (Zhao et al., 2010)*

Dans leurs études portant sur la caractérisation des propriétés mécaniques de mélanges de PLA et de différentes phases dispersées, les différents auteurs n'ont pas pris en compte le vieillissement physique du PLA. En effet, aucune précision concernant l'âge des échantillons au moment du test mécanique n'est donnée. Or, comme nous avons pu le montrer dans ce chapitre, l'allongement à la rupture de mélanges à base de PLA diminue au cours du temps selon une cinétique propre à la nature de la phase dispersée ainsi qu'à d'autres paramètres (vitesse de traction, température de stockage des échantillons…). Il y a donc un grand risque pour que la caractérisation des propriétés mécaniques lors des différentes études ait été réalisée sur des échantillons « jeunes » et que les propriétés d'allongement important mises en évidence diminuent fortement avec le temps de stockage.

Lors de leur étude de mélanges de PLA et de PHBHHx, Rasal et Hirt (2009) se sont aperçus de l'influence du vieillissement physique du PLA sur les propriétés mécaniques mesurées. Ils ont constaté que l'ajout de 10 % de PHBHHx dans le PLA permet d'augmenter considérablement l'allongement à la rupture (de 11 % pour le PLA pur à 360 % pour le mélange 90/10) et qu'après un jour de stockage des échantillons à température ambiante après extrusion, la ténacité est divisée par deux par rapport aux essais de traction réalisés immédiatement après l'extrusion. Les auteurs ne proposent cependant aucun mécanisme permettant d'expliquer l'effet du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques des mélanges.

II.4.2. Discussion

Lors de l'étude du vieillissement physique du PLA (Partie I), nous avons montré que ce polymère présentait un allongement à la rupture important lors du premier jour après l'injection et qu'il perdait ses propriétés ductiles au bout d'un jour de stockage à température ambiante.

L'étude de l'évolution des propriétés mécaniques en traction de différents mélanges à base de PLA a permis de montrer que l'ajout de phases dispersées de nature variée permettait de prolonger la capacité de la matrice de PLA à subir une déformation plastique importante pendant une durée pouvant aller jusqu'à plusieurs mois. Il semble que l'obtention de valeurs d'allongement à la rupture élevées pendant un certain temps après la mise en forme des échantillons soit un phénomène général (aussi présenté dans la littérature, mais la plupart du temps sans l'étude de l'influence du vieillissement) et que la durée du caractère ductile du PLA dépende du type de phase dispersée.

Dès lors, la question se pose de savoir pourquoi l'ajout d'une autre phase dans le PLA ralentit le vieillissement physique et ses effets sur les propriétés mécaniques. A ce stade, nous ne pouvons pas donner une réponse exacte, mais seulement proposer quelques pistes de réflexion. Une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans le vieillissement physique et des études détaillées de la cinétique de l'évolution de la structure des mélanges à base de PLA sont nécessaires pour pouvoir proposer une explication du mécanisme de prolongation du caractère ductile du PLA.

Dans la Partie I.3.2, nous avons proposé un modèle qualitatif permettant d'expliquer le mode d'action du vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction du PLA. Nous avons représenté le PLA en dessous de température de transition vitreuse comme une structure biphasique constituée de domaines « souples » (moins denses) et de domaines « rigides » (plus denses, car contenant moins de volume libre).

La phase dispersée a vraisemblablement une influence sur le développement au cours du temps des domaines rigides responsables de la rupture fragile du matériau. Cependant, quelques points doivent être clarifiés avant de proposer un mécanisme expliquant le phénomène observé :

- Pourquoi cet effet n'est observé qu'avec l'ajout d'une petite quantité de phase dispersée ?
- Dans quelle mesure la taille des nodules de phase dispersée est responsable de la durée du caractère ductile des mélanges ?
- Est-ce que la qualité de l'adhésion entre les phases influence cet effet ? Autrement dit, quelle est l'influence de la nature de la phase dispersée sur la durée du caractère ductile du PLA ?

On peut supposer que le seuil de la transition ductile – fragile pour le PLA pur ainsi que pour les mélanges PLA/PHBV (ou pour les autres mélanges à base de PLA) est défini par une certaine fraction volumique de domaines rigides ou, en d'autres termes, par une certaine épaisseur du « squelette rigide ». La question se pose de savoir comment les particules de phase dispersée influencent cette structure.

En ajoutant la phase dispersée dans le PLA, on ajoute du volume libre, étant donné que la phase dispersée et la matrice ne sont pas liées chimiquement. Ce volume libre diffuse au sein du matériau et on peut penser qu'il agit comme un plastifiant. Il y a peut-être un équilibre délicat entre le nombre de gouttes et leur taille pour arriver à une plus grande quantité de volume libre et une stabilisation du caractère ductile des mélanges à base de PLA au cours du temps.

Les essais de calorimétrie différentielle à balayage (Figure VI.27) ont montré que la cinétique de vieillissement est plus lente dans le cas du mélange PLA/PHBV de composition 90/10 que dans le cas du PLA pur. Mais dans les deux cas, on observe l'apparition progressive d'un pic de relaxation enthalpique au passage de la transition vitreuse avec le temps de vieillissement à 40°C ; l'aire sous le pic endothermique augmente avec le temps. On peut expliquer ce phénomène par une réduction du volume libre due à la relaxation structurale du matériau. Lors de la relaxation, le matériau « élimine » du volume libre et sa structure devient plus homogène. Le mécanisme impliqué dans le vieillissement du PLA pur et des mélanges à base de PLA semble être le même.

Dans notre concept de structure hétérogène biphasique du PLA, les domaines « souples » se transforment peu à peu en domaines « rigides » à cause de la réduction du volume libre. On peut penser qu'il y a une coalescence des domaines rigides (plus denses) au fil du temps. Les essais réalisés par diffraction des rayons X sur le PLA pur tendent à confirmer que la structure devient plus homogène avec le temps. On peut supposer que les gouttes de phases dispersées peuvent à la fois ralentir la diminution du volume libre (et donc la disparition des domaines souples) et agir comme des obstacles à la coalescence des domaines rigides. Ainsi, la structure hétérogène du PLA peut être conservée plus longtemps.

Par ailleurs, nous avons constaté que la cinétique de vieillissement était modifiée selon la nature de la (ou des) phase(s) dispersée(s) dans le PLA (Figures VI.34 et VI.36). La question de l'influence du type de phase sur le mécanisme de vieillissement se pose. Il apparaît difficile de répondre à cette question à ce stade de l'étude et de la connaissance de l'évolution des propriétés des mélanges à base de PLA avec le vieillissement physique. Une étude plus poussée, si possible sur des polymères purifiés et bien caractérisés, est en effet nécessaire afin de formuler des hypothèses quant au mécanisme impliqué lors du vieillissement de ces différents mélanges et comprendre pourquoi une phase ralentit le vieillissement mieux qu'une autre. Ainsi, trois paramètres importants doivent être pris en compte : la tension interfaciale et l'adhésion pour chaque couple, la taille et la quantité des nodules de chaque phase et le comportement mécanique de chacune des phases dispersées (une phase dispersée de nature élastomérique ne va pas donner la même réponse qu'une phase dispersée fragile).

Synthèse des résultats et conclusions

Le présent chapitre traite de l'étude et de la compréhension du phénomène de vieillissement physique du PLA, et en particulier de son influence sur les propriétés mécaniques en traction du PLA et des mélanges à base de PLA et de différentes phases dispersées.

Dans la première partie, nous avons étudié le vieillissement physique du PLA seul par différentes méthodes. Nous avons d'abord montré que, pour une vitesse de traction faible, le PLA a un comportement ductile lorsqu'il est testé immédiatement après la préparation de l'échantillon et que l'allongement à la rupture diminue très rapidement avec le temps de stockage à température ambiante. Il retrouve alors son comportement fragile « classique » au bout d'environ un jour. Le vieillissement physique a ensuite été mis en évidence par calorimétrie différentielle à balayage : un pic endothermique (pic de relaxation enthalpique) a été observé sur les thermogrammes d'échantillons vieillis lors du passage de la transition vitreuse pendant la chauffe depuis l'état vitreux. Nous avons également montré par diffraction des rayons X une évolution du profil d'intensité en fonction du temps de vieillissement (diminution de la surface sous le halo amorphe du PLA).

L'influence de différents paramètres sur la cinétique de vieillissement a ensuite été évaluée. Nous avons d'abord constaté que plus la vitesse de traction est lente, plus la diminution de l'allongement à la rupture est retardée. Puis nous avons montré que la température de stockage des échantillons était un paramètre clé de la cinétique de vieillissement. Plus on se rapproche de la température de transition vitreuse, plus le vieillissement est accéléré. Ainsi, le PLA retrouve un comportement fragile au bout d'une heure à la température de 40°C. Ces observations sont corroborées par l'apparition plus rapide du pic de relaxation enthalpique lors des essais de DSC.

Enfin, nous avons vu que de nombreux autres polymères amorphes sont affectés par le vieillissement physique et que ses manifestations sont identiques à celles observées dans notre étude. Nous avons proposé un modèle qualitatif fondé sur le concept de distribution inhomogène du volume libre afin d'expliquer le mode d'action du vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction du PLA. Le PLA amorphe en dessous de sa température de transition vitreuse est considéré comme une structure hétérogène biphasique composée de domaines de densité plus ou moins importante. Les domaines « souples », moins denses, évoluent avec le temps à cause de la diminution de la concentration de volume libre en domaines plus « rigides » et plus denses. Cette transformation pourrait permettre d'expliquer le changement de propriétés mécaniques macroscopiques.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'effet du vieillissement physique sur les propriétés de mélanges de PLA et de différents polymères comme phases dispersées. Nous avons montré que les propriétés mécaniques en traction au cours du temps des mélanges PLA/PHBV, PLA/Lotader GMA, PLA/PBAT et PLA/PHBV/Lotader GMA de différentes compositions évoluent avec le temps de vieillissement à la température de 20°C. Ainsi, l'allongement à la rupture est maximal (entre 190 et 250 %) aux temps courts (quelques jours de stockage), puis il diminue

progressivement jusqu'à atteindre son minimum (entre 10 et 50 % selon les mélanges). La cinétique de ce changement de propriétés varie selon la nature de la phase dispersée. D'autre part, le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement augmentent légèrement avec le temps pour tous les mélanges étudiés, en particulier au début de la phase de vieillissement.

Nous avons également constaté que l'allure des thermogrammes de DSC au cours du temps de vieillissement à la température de 40°C des mélanges PLA/PHBV de composition 90/10 suit la même évolution que dans le cas du PLA seul. Ainsi, l'augmentation de l'aire sous le pic endothermique avec le temps suit une loi logarithmique dans les deux cas, mais la cinétique de vieillissement est ralentie pour le mélange PLA/PHBV.

En dernier lieu, nous avons proposé quelques pistes de réflexion, en nous appuyant sur le modèle de vieillissement physique hétérogène proposé pour le PLA pur, afin d'expliquer pourquoi l'ajout d'une autre phase dans le PLA ralentit le vieillissement physique et ses effets sur les propriétés mécaniques. Cependant, une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans le vieillissement physique est nécessaire pour pouvoir proposer une explication du mécanisme de prolongation du caractère ductile du PLA. De nombreuses questions restent ouvertes, comme l'influence de la nature de la phase dispersée sur le mécanisme de vieillissement physique.

Cette étude montre que le vieillissement physique du PLA est un aspect important à prendre en compte dans l'évaluation des propriétés des mélanges à base de PLA. En effet, ce phénomène peut jouer un rôle important sur les performances à long terme du matériau étudié et est rarement considéré dans la littérature traitant des mélanges de polymères.

Références bibliographiques

Aref-Azar A, Biddlestone F, Hay JN, Haward RN, The effect of physical ageing on the properties of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **1983**, 24(10):1245-1251.

Aref-Azar A, Arnoux F, Biddlestone F, Hay JN, Physical ageing in amorphous and crystalline polymers. Part 2. Polyethylene terephthalate, *Thermochimica Acta*, **1996**, 273:217-229.

Boufarguine M, Guinault A, Miquelard-Garnier G, Sollogoub C, PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2013**, publié en ligne, DOI: 10.1002/mame.201200285.

Brady TE, Yeh GSY, Yielding behavior of glassy amorphous polymers, *Journal of Applied Physics*, **1971**, 42(12):4622-4630.

Brennan AB, Feller F, Physical aging behavior of a poly(arylene etherimide), *Journal of Rheology*, **1995**, 39(2):453-470.

Cai H, Dave V, Gross RA, McCarthy SP, Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1996**, 34(16):2701-2708.

Celli A, Scandola M, Thermal properties and physical ageing of poly(L-lactic acid), *Polymer*, **1992**, 33(13):2699-2703.

Curro JJ, Roe RJ, Isothermal relaxation of specific volume and density fluctuation in poly(methyl methacrylate) and polycarbonate, *Polymer*, **1984**, 25(10):1424-1430.

Gamez-Perez J, Velazquez-Infante JC, Franco-Urquiza E, Pages P, Carrasco F, Santana OO, et al., Fracture behavior of quenched poly(lactic acid), *Express Polymer Letters*, **2011**, 5(1):82-91.

Golden JH, Hammant BL, Hazell EA, The effect of thermal pretreatment on the strength of polycarbonate, *Journal of Applied Polymer Science*, **1967**, 11(8):1571-1579.

Hutchinson JM, Physical aging of polymers, *Progress in Polymer Science*, **1995**, 20(4):703-760.

Hutchinson JM, Smith S, Horne B, Gourlay GM, Physical aging of polycarbonate: Enthalpy relaxation, creep response, and yielding behaviour, *Macromolecules*, **1999**, 32(15):5046-5061.

Kwon M, Lee SC, Jeong YG, Influences of physical aging on enthalpy relaxation behavior, gas permeability, and dynamic mechanical property of polylactide films with various D-isomer contents, *Macromolecular Research*, **2010**, 18(4):346-351.

Legrand DG, Crazing, yielding, and fracture of polymers. I. Ductile brittle transition in polycarbonate, *Journal of Applied Polymer Science*, **1969**, 13(10):2129-2147.

Müller J, Wendorff JH, Thermal density-fluctuations in rejuvenated and aged polycarbonate, *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, **1988**, 26(10):421-427.

Nanda MR, Misra M, Mohanty AK, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, **2011**, 296(8):719-728.

Noda I, Satkowski MM, Dowrey AE, Marcott C, Polymer alloys of Nodax copolymers and poly(lactic acid), *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4(3):269-275.

Pan P, Zhu B, Inoue Y, Enthalpy relaxation and embrittlement of poly(L-lactide) during physical aging, *Macromolecules*, **2007**, 40(26):9664-9671.

Rasal RM, Hirt DE, Toughness decrease of PLA-PHBHHx blend films upon surface-confined photopolymerization, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2009**, 88A(4):1079-1086.

Roe RJ, Curro JJ, Small-angle X-ray scattering study of density fluctuation in polystyrene annealed below the glass transition temperature, *Macromolecules*, **1983**, 16(3):428-434.

Soloukhin VA, Brokken-Zijp JCM, van Asselen OLJ, de With G, Physical aging of polycarbonate: Elastic modulus, hardness, creep, endothermic peak, molecular weight distribution, and infrared data, *Macromolecules*, **2003**, 36(20):7585-7597.

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

Tant MR, Wilkes GL, Physical aging studies of semicrystalline poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, **1981**, 26(9):2813-2825.

Yeh GSY, Morphology of amorphous polymers and effects of thermal and mechanical treatments on the morphology, *Pure and Applied Chemistry*, **1972**, 31(1-2):65-90.

Zhang K, Mohanty AK, Misra M, Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2012**, 4(6):3091-3101.

Zhao P, Liu W, Wu Q, Ren J, Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(lactic acid) blends, *Journal of Nanomaterials*, **2010**.

Zhao Q, Wang S, Kong M, Geng W, Li RKY, Song C, et al., Phase morphology, physical properties, and biodegradation behavior of novel PLA/PHBHHx blends, *Journal of Biomedical Materials Research: Part B: Applied Biomaterials*, **2012**, 100(1):23-31.

Remarque sur la reproduction de figures publiées :

Dans le présent chapitre, les Figures 17 et 18 ont été reproduites avec l'autorisation de l'éditeur concerné (Elsevier).

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse étaient consacrés à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux à base de polylactide et de polyhydroxyalcanoates. L'objectif principal de l'étude était d'apporter une meilleure connaissance des mélanges de PLA et de PHBV réalisés à l'état fondu en conduisant une étude systématique et détaillée. Le comportement rhéologique, le comportement thermique, la morphologie et les propriétés mécaniques (résistance au choc et traction uniaxiale) de ces mélanges ont été caractérisés. La découverte de l'influence du vieillissement physique sur les propriétés en traction des mélanges PLA/PHBV a orienté l'étude vers l'analyse et la compréhension de ce phénomène, d'abord sur le PLA pur, puis sur les mélanges PLA/PHBV ainsi que sur des mélanges à base de PLA contenant d'autres polymères en tant que phases dispersées.

Dans la première partie de ce travail, une étude bibliographique a été réalisée. Les principales caractéristiques et propriétés du polylactide et des polyhydroxyalcanoates, les aspects théoriques importants des mélanges de polymères, ainsi qu'un état de l'art sur les mélanges à base de polylactide et de polyhydroxyalcanoates, y ont été présentés. Le PLA et les PHA sont deux polymères produits à partir de ressources renouvelables dont certaines propriétés sont médiocres (stabilité thermique, résistance au choc, etc.) et freinent leur développement. Une des voies d'amélioration de ces bioplastiques est le mélange de polymères : il constitue une méthode efficace afin de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. La synthèse bibliographique a également montré l'intérêt pour les mélanges à base de PLA et de PHA. Dans la grande majorité des études effectuées, les mélanges PLA/PHA sont réalisés par « solvent casting » et très peu de références traitent des mélanges PLA/PHA à l'état fondu. En outre, de nombreux auteurs ont montré que ces mélanges peuvent permettre d'obtenir des matériaux ayant des propriétés mécaniques améliorées, mais les mécanismes mis en jeu ne sont souvent pas abordés. Dès lors, il apparaît important de réaliser une étude complète de ces mélanges mis en œuvre à l'état fondu. Il s'agit en effet de la méthode la plus simple et la plus utilisée industriellement pour préparer des mélanges de polymères thermoplastiques.

Les résultats expérimentaux se sont focalisés dans un premier temps sur la caractérisation des mélanges de PLA et de PHBV à l'état fondu (Chapitre 3). L'importance de la dégradation du PHBV au-dessus de sa température de fusion a d'abord été mise en évidence par rhéologie dynamique et par chromatographie d'exclusion stérique. Nous avons également montré que la présence d'eau dans les échantillons de PLA est à l'origine d'une dégradation accrue à l'état fondu, ainsi que d'artéfacts visibles lors des essais rhéologiques dynamiques. Une attention particulière a donc du être portée à la minimisation de la dégradation des différents polymères lors de la réalisation des mélanges

PLA/PHBV en mélangeur interne. Dans notre étude, les paramètres expérimentaux optimaux sont une température de consigne de 165°C, une vitesse de rotation des rotors de 60 tours par minute et un temps de séjour de 6 minutes.

Les essais de rhéologie dynamique réalisés sur les mélanges PLA/PHBV ont montré l'importance des interfaces aux basses fréquences. Pour les mélanges comportant une faible quantité de PLA ou de PHBV, un épaulement sur la courbe du module élastique G', correspondant vraisemblablement à l'excès d'élasticité caractéristique de relaxations des phénomènes interfaciaux dans le cas de morphologies nodulaires, a été observé. L'utilisation du modèle de Palierne a permis de donner une estimation de la tension interfaciale entre le PLA et le PHBV.

Les caractérisations thermique, structurale et morphologique des mélanges PLA/PHBV ont ensuite été réalisées (Chapitre 4). Les essais de DSC ont montré l'immiscibilité des deux polymères sur toute la gamme de composition. En effet, les températures de transition vitreuse et de fusion des phases PLA et PHBV varient très peu en fonction de la composition de mélange. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X a permis de constater que le PHBV cristallise dans les mélanges avec le PLA même lorsqu'il se trouve en quantité faible (10 % en masse).

La morphologie des mélanges PLA/PHBV a été caractérisée en utilisant une technique classique de microscopie électronique à balayage sur des échantillons cryofracturés et une technique innovante de microscopie optique en réflexion sur des échantillons préparés par polissage. Différentes morphologies ont été observées en fonction de la fraction volumique de chacun des polymères : soit des nodules de PLA au sein d'une matrice de PHBV pour un taux de PLA inférieur à 40 %, soit une structure co-continue avec des phases interpénétrées pour des mélanges 40/60 à 60/40, soit des nodules de PHBV au sein d'une matrice de PLA pour un taux de PLA supérieur à 60 %. Les analyses de taille réalisées sur des mélanges PLA/PHBV comportant entre 5 et 30 % de PHBV ont montré que le diamètre moyen des nodules de PHBV augmente de manière linéaire en fonction de la fraction volumique de PHBV. Enfin, l'analyse de la morphologie de mélanges PLA/PHBV contenant du Lotader GMA, ajouté dans le but de compatibiliser le PLA et le PHBV, a permis de constater que ce terpolymère ne remplit pas cette fonction.

Les propriétés mécaniques au choc et en traction des mélanges principalement à base de PLA et de PHBV ont été évaluées (Chapitre 5). La résistance au choc des mélanges PLA/PHBV étant faible (résilience inférieure à 3 kJ/m²), l'ajout de Lotader GMA comme modifiant choc a été étudié dans différentes formulations. Il a permis d'améliorer considérablement les propriétés d'impact du PLA seul à partir de 10 % en masse et de mélanges PLA/PHBV dès 5 % en masse (résilience pouvant atteindre 10 kJ/m²). D'autre part, nous avons montré que la résistance au choc mesurée dépend beaucoup des conditions de mélangeage des polymères et de mise en forme des échantillons.

Le comportement mécanique fragile du PLA et du PHBV purs a été confirmé par des essais de traction uniaxiale (allongement à la rupture inférieur à 5 %). Cependant, les mélanges PLA/PHBV contenant entre 5 et 20 % en masse de PHBV présentent une déformation plastique très importante,

avec un allongement à la rupture pouvant atteindre plus de 200 % pour la composition 90/10. L'étude de mélanges contenant 90 % en masse de PLA et 10 % en masse de différents polymères (Lotader GMA, copolymère de PHB, PBAT) a permis d'obtenir des propriétés ductiles similaires à celles des mélanges PLA/PHBV. La nature de la phase dispersée au sein de la matrice de PLA ne semble donc pas jouer pas un rôle primordial dans l'augmentation de la ductilité du PLA, au minimum si les essais de traction sont réalisés environ une semaine après l'injection. Le changement de comportement mécanique « brutal » d'un matériau fragile pour le PLA pur à un matériau ductile pour le PLA contenant 10 % de phase dispersée semble être intrinsèque à la matrice.

Enfin, nous avons pu remarquer que l'allongement à la rupture des mélanges PLA/PHBV initialement ductiles diminuait avec le temps de stockage entre la mise en forme des échantillons par injection et leur test mécanique, montrant la nécessité de la prise en compte du phénomène de vieillissement physique et de l'étude de son influence sur l'évolution temporelle des propriétés mécaniques des mélanges à base de PLA.

L'étude du vieillissement physique (Chapitre 6) a d'abord été réalisée sur le PLA seul. Il a été montré que le PLA peut présenter un comportement ductile lorsque l'essai de traction est réalisé après moins d'un jour de stockage à température ambiante après la mise en forme de l'éprouvette testée, et qu'il retrouve ensuite un comportement fragile. Le vieillissement physique se manifeste également par l'apparition d'un pic de relaxation enthalpique au passage de la transition vitreuse lors d'essais de calorimétrie différentielle à balayage. La cinétique de vieillissement dépend notamment de la température à laquelle les échantillons de PLA sont entreposés : plus on se rapproche de la température de transition vitreuse, plus le vieillissement est accéléré. Afin d'expliquer le mode d'action du vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction du PLA, nous avons proposé un modèle qualitatif fondé sur le concept de distribution inhomogène du volume libre, dans lequel le PLA amorphe est considéré comme une structure hétérogène biphasique composée de domaines de densité plus ou moins importante. Les domaines « souples », moins denses, évolueraient avec le temps à cause de la diminution de la concentration de volume libre en domaines plus « rigides » et plus denses. Cette transformation pourrait permettre d'expliquer le changement de propriétés mécaniques macroscopiques du PLA.

L'influence du vieillissement physique sur les propriétés de mélanges à base de PLA et de différents polymères en tant que phases dispersées a ensuite été étudiée. Nous avons montré que l'obtention de valeurs d'allongement à la rupture élevées (entre 100 et 250 %) pendant un certain temps (de quelques jours à quelques semaines) après la mise en forme des échantillons est un phénomène assez général pour les mélanges de PLA contenant une faible quantité de phase dispersée (entre 5 et 15 % en masse). L'allongement à la rupture diminue ensuite progressivement selon une cinétique qui dépend de la nature de la phase dispersée et de la composition du mélange (ainsi que d'autres paramètres tels que la température de vieillissement des échantillons et la vitesse de traction employée). Afin d'expliquer pourquoi l'ajout d'une autre phase dans le PLA ralentit le vieillissement physique et ses effets sur les propriétés mécaniques, quelques pistes de réflexion ont été proposées en

nous appuyant sur le modèle de vieillissement physique hétérogène proposé pour le PLA pur. Il ne s'agit cependant que d'hypothèses qui devront être vérifiées ou infirmées par une étude approfondie du phénomène de vieillissement physique du PLA dans les mélanges.

Les résultats obtenus au cours de ce travail portant sur la mise en œuvre à l'état fondu et la caractérisation des mélanges de PLA et de PHBV laissent entrevoir de nombreuses perspectives.

En premier lieu, l'étude sur le vieillissement physique soulève de nombreuses interrogations. Ce phénomène nécessite d'être étudié plus en détail afin de comprendre l'influence de la nature de la phase dispersée sur la durée du caractère ductile du PLA, de savoir dans quelle mesure la taille des nodules de phase dispersée est responsable de la durée du caractère ductile des mélanges et pourquoi cet effet n'est observé qu'avec l'ajout d'une petite quantité de phase dispersée. On peut notamment se demander si la ductilité du PLA peut être prolongée pour des temps beaucoup plus longs grâce à l'ajout d'une phase dispersée bien choisie. La compréhension des mécanismes impliqués dans le vieillissement physique est nécessaire pour pouvoir proposer une explication du mécanisme de prolongation du caractère ductile du PLA. L'utilisation d'autres techniques expérimentales telles que la diffusion de lumière devrait permettre d'aller plus loin dans la compréhension du vieillissement et de ses conséquences sur les propriétés des mélanges à base de PLA.

Lors de l'étude du comportement rhéologique des mélanges PLA/PHBV, nous avons mis en évidence la présence d'un plateau pour le module élastique G' à basse fréquence, reflétant un comportement pseudo-solide, pour les mélanges contenant quasiment autant de PLA que de PHBV. Plusieurs raisons pouvant être à l'origine de ce phénomène ont été évoquées, mais sa compréhension nécessite d'autres investigations. En particulier, la question se pose de savoir si ce phénomène est caractéristique des mélanges de PLA et de PHBV, ou s'il peut se produire pour d'autres mélanges à base de PLA ou de PHBV.

Nous avons également constaté lors de ce travail que les conditions de mélangeage des polymères et de mise en forme des échantillons avaient une influence importante sur la résistance au choc des mélanges PLA/PHBV/Lotader. La maîtrise des propriétés mécaniques (et donc aussi de la morphologie obtenue) passe par des paramètres de mise en forme optimaux. Une étude systématique des conditions de mise en œuvre (extrusion et injection) des mélanges permettrait vraisemblablement d'améliorer leurs propriétés mécaniques. A cette occasion, d'autres types de modifiants choc pourraient être testés afin éventuellement d'augmenter les valeurs de résilience obtenues.

Enfin, pour compléter ce travail, il serait intéressant de caractériser d'autres propriétés importantes des mélanges de PLA et de PHBV telles que la perméabilité et la biodégradation. Une analyse de cycle de vie permettrait également d'évaluer les impacts environnementaux des mélanges PLA/PHBV et de déterminer s'ils présentent un intérêt écologique important par rapport aux polymères issus du pétrole.

Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA)

RESUME : L'objectif de ce travail de thèse est de fournir une étude systématique et détaillée des propriétés de mélanges de PLA et de PHA préparés à l'état fondu. En particulier, le comportement rhéologique, la miscibilité, la morphologie, les propriétés mécaniques et l'influence du vieillissement physique sur les propriétés en traction des mélanges PLA/PHBV réalisés en mélangeur interne et par extrusion bi-vis sur toute la gamme de composition ont été étudiés.

La sensibilité du PHBV à la dégradation thermique a été mise en évidence, ainsi que l'importance des interfaces entre le PLA et le PHBV sur le comportement rhéologique aux basses fréquences. Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont montré l'immiscibilité des deux polymères. Deux types de morphologies distinctes (nodulaire et co-continue) selon la composition de mélange ont été observées par microscopie électronique à balayage et microscopie optique en réflexion. La résistance au choc des mélanges PLA/PHBV avec et sans modifiant choc a été étudiée et les propriétés en traction de différents mélanges de PLA avec du PHBV, du Lotader GMA ou du PBAT ont été caractérisées. L'ajout d'une faible quantité de phase dispersée dans la matrice de PLA, initialement fragile, permet d'augmenter considérablement son allongement à la rupture. Cependant, les propriétés ductiles obtenues diminuent avec le temps écoulé entre la mise en forme des échantillons et leur test mécanique. Une étude de l'influence du vieillissement physique sur les propriétés des mélanges à base de PLA a donc été réalisée et un modèle qualitatif a été proposé.

Mots clés : Biopolymères, PLA, PHA, mélanges de polymères, rhéologie, morphologie, miscibilité, propriétés au choc, allongement à la rupture, vieillissement physique.

Elaboration and characterization of polylactide (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHA) multiphasic blends

ABSTRACT : The objective of this PhD work is to provide a systematic and detailed study of the properties of PLA and PHA blends prepared by melt mixing. In particular, the rheological behaviour, the miscibility, the morphology, the mechanical properties and the influence of physical aging on the tensile properties of PLA/PHBV blends prepared in an internal mixer and by twin screw extrusion over the entire composition range were studied.

The sensibility of PHBV to thermal degradation was highlighted, as well as the importance of the interfaces between PLA and PHBV on the rheological behaviour at low frequencies. The differential scanning calorimetry showed that the two polymers are immiscible. Two different types of morphologies (nodular and co-continuous) depending on blend composition have been observed by scanning electron microscopy and optical microscopy in reflection. The impact resistance of the PLA/PHBV blends with or without impact modifier was studied and the tensile properties of different blends containing PLA blended with PHBV, Lotader GMA, or PBAT were characterised. The addition of a small amount of dispersed phase in the initially brittle PLA matrix increases considerably its elongation at break. However, the obtained ductile properties decrease as the time between preparation of samples and their mechanical testing increases. A study of the influence of physical aging on the properties of PLA based blends was conducted and a qualitative model was proposed.

Keywords : Biopolymers, PLA, PHA, polymer blends, rheology, morphology, miscibility, impact properties, elongation at break, physical aging.

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY