



**HAL**  
open science

# Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage

Matthieu Aressy

## ► To cite this version:

Matthieu Aressy. Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013. Français. NNT: 2013ENAM0064. pastel-01016068

**HAL Id: pastel-01016068**

**<https://pastel.hal.science/pastel-01016068v1>**

Submitted on 27 Jun 2014

**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.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

## l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

### Spécialité " Mécanique et Matériaux "

*présentée et soutenue publiquement par*

**Matthieu ARESSY**

le 19 Décembre 2013

## Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage

Directeur de thèse : **Abbas TCHARKHTCHI**

### Jury

**M. Didier DELAUNAY**, Directeur de recherche CNRS, Polytech'Nantes  
**Mme. Noelle BILLON**, Professeur, CEMEF, Mines ParisTech-Sophia Antipolis  
**Mme. Marie-France LACRAMPE**, Professeur, TPCIM, Ecole des Mines de Douai  
**M. Saad LAMOURI**, Professeur, EMP, Bordj-El-Bahri, Alger  
**Mme. Sedigeh FARZANEH**, Docteur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Fabien NONY**, Docteur, CEA, Le Ripault  
**M. Abbas THARKHTCHI**, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Lionel SCHARLY**, Président, Scharly Designer Studio

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité

T  
H  
È  
S  
E



*A ma mère...*



# Remerciements

Je souhaite dans un premier temps, adresser mes très sincères et vifs remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ces travaux, en me faisant l'honneur d'évaluer et de juger ce manuscrit. Merci à Monsieur Didier DELAUNAY d'avoir accepté de présider le jury. Merci au professeur Noëlle BILLON et au professeur Marie-France LACRAMPE pour le travail qu'elles ont effectué en tant que rapporteur. Je remercie également, le Professeur Saad LAMOURI, le Docteur Fabien NONY et le Docteur Sedigeh FARZANEH d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je désire ensuite exprimer plus particulièrement ma reconnaissance et mes remerciements au Professeur Abbas TCHARKHTCHI qui a encadré ces travaux, et à Monsieur Lionel SHARLY qui a été à l'initiative de ce projet. Je les remercie de leur confiance, de leurs conseils et de l'autonomie qu'ils m'ont toujours accordée.

Je tiens aussi à remercier les directeurs Thierry BRETEAU et Gilles REGNIER pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécaniques et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers ParisTech.

Je souhaite également remercier Albert LUCAS qui m'a appris tout ce que je sais sur le rotomoulage, Paulo FERRERA pour son aide et sa bonne humeur, Odile ANGELE et Gaëlle MINARD pour leur disponibilité, mais aussi Sedigeh FARZANEH, Wilfried SEILER, Bruno FAYOLLE, Emmanuel RICHAUD, Frédéric VALES, Ludmila AUDOIN et Jacques VERDU pour les discussions constructives et leurs contributions lors des différentes étapes de ces travaux.

Je ne saurais oublier mes collègues et amis du laboratoire, Amin avec qui, j'ai partagé mon bureau mais surtout de bons moments durant ces trois années, Sylvain, avec qui j'ai débuté cette aventure, mais également l'ensemble des permanents et des doctorants qui ont permis de rendre cette expérience enrichissante tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel.

Je tiens aussi à remercier mon colocataire, Xalbat et mes amis Greg, Vincent, Damien et Pascal qui m'ont soutenu et supporté dans les moments difficiles. Xalbat et Pascal, merci pour votre aide précieuse en informatique.

Je remercie également très sincèrement, mon amie, Elodie, pour sa patience et son soutien, particulièrement au cours de cette dernière année.

Enfin, je souhaite tout particulièrement remercier mes parents, Catherine et Gérard qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont accompagné dans mes choix et sans qui, je n'aurais pas eu ce parcours. Je tiens également à associer à ces remerciements l'ensemble de ma famille : mes grands-parents, Jean et Charlette, mon oncle et ma tante Michel et Isabelle, mes cousines Camille et Pauline, mon beau-père, Bernard et ma belle-mère Martine. Maman et Isa, un grand merci pour les relectures.

Je termine cette longue liste en ayant une pensée émue pour mon arrière grand-mère, Suzanne, qui j'en suis sûr, serait aujourd'hui très fière de son arrière petit-fils.



# Table des matières

|   |          |
|---|----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....  | <b>5</b> |
| <b>CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....  | <b>9</b> |
| I-1 ROTOMOULAGE .....   | 9        |
| I-1.1 Description du procédé.....   | 10       |
| I-1.1.1 Principes .....   | 10       |
| I-1.1.2 Diagramme temps-Température .....   | 10       |
| I-1.1.3 Avantages et inconvénients .....  | 12       |
| I-1.2 Paramètres importants .....   | 12       |
| I-1.2.1 Choix du polymère .....   | 12       |
| I-1.2.1.1 Propriétés intrinsèques .....   | 12       |
| I-1.2.1.2 Granulométrie .....   | 13       |
| I-1.2.2 Paramètre du procédé .....  | 14       |
| I-1.3 Modélisation et optimisation .....  | 14       |
| I-1.3.1 Modélisation thermique .....  | 15       |
| I-1.3.2 Modélisation chimique .....   | 16       |
| I-2 CRISTALLISATION .....   | 18       |
| I-2.1 Phase cristalline .....   | 18       |
| I-2.1.1 Tacticité.....  | 19       |
| I-2.1.2 Maille cristalline.....   | 19       |
| I-2.1.3 Lamelles cristallines .....   | 20       |
| I-2.1.4 Morphologie cristalline: le sphérolite .....  | 20       |
| I-2.1.5 Notion de surfusion et température de fusion thermodynamique .....                  | 21       |
| I-2.1.6 Taux de cristallinité .....   | 22       |
| I-2.1.6.1 Equation de Gibbs-Thomson .....   | 22       |
| I-2.1.6.2 Construction d'Hoffman-Weeks.....   | 23       |
| I-2.2 Théorie de germination-croissance.....  | 23       |
| I-2.2.1 Germination.....  | 23       |
| I-2.2.2 Croissance: Théorie d'Hoffman-Lauritzen.....  | 25       |
| I-2.3 Modèle globaux de cristallisation .....   | 29       |
| I-2.3.1 Cas isotherme: Théorie d'Avrami .....   | 30       |
| I-2.3.2 Cas non-isotherme à vitesse de refroidissement constante: Théorie d'Ozawa .....     | 32       |
| I-2.3.3 Cas non-isotherme à vitesse de refroidissement quelconque: Théorie de Nakamura..... | 33       |
| I-2.3.4 Autres modèles .....  | 33       |
| I-3 LE POLYLACTIDE (PLA) .....  | 34       |
| I-3.1 Généralités.....  | 34       |
| I-3.2 Synthèse .....  | 34       |
| I-3.2.1 Polycondensation de l'acide lactique .....  | 35       |
| I-3.2.2 Polymérisation par ouverture de cycle de lactide -ROP- .....                        | 35       |
| I-3.3 Stéréoisomérisation .....   | 37       |
| I-3.4 Morphologie et comportement de la forme semi-cristalline.....                         | 38       |
| I-3.4.1 Structures cristallines.....  | 38       |
| I-3.4.1.1 La forme $\alpha$ .....   | 38       |
| I-3.4.1.2 La forme $\alpha'$ ou $\delta$ .....  | 39       |
| I-3.4.1.3 Forme $\beta$ .....   | 40       |
| I-3.4.1.4 Forme $\gamma$ .....  | 40       |
| I-3.4.1.5 Autres formes: Cas des stéréocomplexes .....                                      | 40       |
| I-3.4.2 Propriétés thermiques .....   | 40       |
| I-3.4.2.1 Transition vitreuse .....   | 40       |
| I-3.4.2.2 Température de fusion .....   | 41       |
| I-3.4.3 Comportement à la fusion.....   | 41       |
| I-3.4.4 Taux de cristallinité .....   | 42       |
| I-3.5 Cinétique de cristallisation .....  | 43       |
| I-3.5.1 Germination.....  | 44       |
| I-3.5.2 Croissance: Application de la théorie d'Hoffman et Lauritzen .....                  | 45       |
| I-3.5.3 Application des modèles globaux de cristallisation au cas du PLA .....              | 45       |
| I-3.6 Thermostabilité.....  | 46       |
| I-3.6.1 Types de dégradation.....   | 46       |
| I-3.6.1.1 Dégradation hydrolytique .....  | 46       |
| I-3.6.1.2 Dégradation oxydative .....   | 47       |
| I-3.6.1.3 Dégradation thermique .....   | 48       |
| I-3.6.1.4 Autres facteurs influent la dégradation .....                                     | 50       |
| I-4 SYNTHÈSE DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....   | 51       |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>CHAPITRE II: MATERIAUX ET METHODES.....</b>   | <b>53</b> |
| II-1 MATERIAUX .....   | 53        |
| II-1.1 Choix du polymère .....   | 53        |
| II-1.2 Séchage .....   | 53        |
| II-2 CARACTERISATION INITIALE .....  | 53        |
| II-2.1 Granulométrie .....   | 53        |
| II-2.2 Détermination du taux d'énantiomère D.....  | 54        |
| II-2.3 Structure chimique .....  | 55        |
| II-2.4 Recherche de stabilisant .....  | 55        |
| II-2.5 Analyse des résidus d'extraction .....  | 56        |
| II-2.6 Propriété mécanique .....   | 57        |
| II-2.7 Synthèse de la caractérisation .....  | 58        |
| II-3 ETUDE DE LA THERMODEGRADATION.....  | 58        |
| II-3.1 Condition de vieillissement .....   | 58        |
| II-3.2 Analyse chromatographique -GPC- .....   | 58        |
| II-3.3 Analyse Thermogravimétrique -ATG-.....  | 59        |
| II-4 ETUDE DE LA CRISTALLISATION .....   | 59        |
| II-4.1 Préparation des échantillons par hydrolyse .....  | 59        |
| II-4.2 Analyse calorimétrique différentielle -DSC- .....   | 61        |
| II-4.2.1 Traitement des données cinétiques.....  | 61        |
| II-4.2.1.1 Cas des données isothermes .....  | 61        |
| II-4.2.1.2 Cas des données non-isothermes .....  | 62        |
| II-4.2.1.3 Intégration des données cinétiques .....  | 63        |
| II-4.3 DSC à modulation de température -TMDSC-.....  | 63        |
| II-4.4 Microscopie optique en lumière polarisé -POM-.....  | 64        |
| II-4.5 Diffraction des rayons X aux grands angles -WAXD-.....  | 65        |
| II-4.5.1 Traitement des diagrammes de diffraction .....  | 66        |
| II-5 ETUDE DU ROTMOULAGE.....  | 68        |
| II-5.1 Type de machine .....   | 68        |
| II-5.2 Type de moule.....  | 68        |
| II-5.3 Mesures thermiques .....  | 68        |
| <b>CHAPITRE III: ETUDE DE LA THERMODEGRADATION .....</b>   | <b>69</b> |
| III-1 INTRODUCTION .....   | 69        |
| III-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....  | 70        |
| III-2.1 Evolution de la masse moléculaire lors du vieillissement .....                               | 70        |
| III-2.2 Suivi des pertes de masses lors du vieillissement .....                                      | 73        |
| III-2.3 Analyse qualitative .....  | 75        |
| III-2.4 Discussion et mécanisme de dégradation .....   | 78        |
| III-2.4.1 En absence d'oxygène .....   | 78        |
| III-2.4.2 En présence d'oxygène.....   | 78        |
| III-2.5 Modélisation de la dégradation sous air.....   | 82        |
| III-2.5.1 Description du modèle .....  | 82        |
| III-2.6 Résolution .....   | 84        |
| III-2.7 Détermination des constantes de vitesse .....  | 84        |
| III-2.8 Validation du modèle.....  | 86        |
| III-3 SYNTHÈSE DE L'ETUDE .....  | 88        |
| <b>CHAPITRE IV: CRISTALLISATION .....</b>  | <b>91</b> |
| IV-1 INTRODUCTION .....  | 91        |
| IV-2 CARACTERISATION DE LA PHASE CRISTALLINE .....   | 92        |
| IV-2.1 Analyse Structurale .....   | 92        |
| IV-2.1.1 Etude quantitative des formes cristallines.....   | 94        |
| IV-2.1.2 Taux de cristallinité .....   | 96        |
| IV-2.2 Analyse thermique.....  | 97        |
| IV-2.2.1 Données isothermes .....  | 97        |
| IV-2.2.2 Données non-isothermes.....   | 97        |
| IV-2.2.3 Profils de cristallisation -Taux de transformation et analyse enthalpique-.....             | 104       |
| IV-2.2.3.1 Condition isotherme .....   | 104       |
| IV-2.2.3.2 Condition non-isotherme .....   | 107       |
| IV-2.2.4 Analyse des profils de fusion -Phénomène de fusions multiples et mesure des $T_f^0$ - ..... | 112       |
| IV-2.2.4.1 Condition isotherme.....  | 112       |

|  |            |
|--|------------|
| IV-2.2.4.2 Condition non-isotherme .....   | 120        |
| IV-2.2.5 Calcul du taux de cristallinité .....                                     | 120        |
| IV-2.3 Analyse microscopique.....  | 122        |
| IV-2.3.1 Croissance cristalline .....  | 122        |
| IV-2.3.2 Estimation de la germination .....  | 123        |
| IV-2.3.3 Morphologie cristalline.....  | 125        |
| IV-2.4 Synthèse de la caractérisation cristalline .....                            | 133        |
| IV-3 CINETIQUE DE CRISTALLISATION .....  | 134        |
| IV-3.1 Etude isotherme .....   | 134        |
| IV-3.1.1 Analyse d'Avrami .....  | 134        |
| IV-3.1.2 Analyse de Tobin.....   | 137        |
| IV-3.1.3 Cinétique de croissance -Analyse d'Hoffman et Lauritzen-.....             | 138        |
| IV-3.1.4 Synthèse de l'étude isotherme .....                                       | 142        |
| IV-3.2 Etude non-isotherme.....  | 143        |
| IV-3.2.1 Analyse d'Ozawa .....   | 143        |
| IV-3.2.2 Analyse de Nakamura.....  | 146        |
| IV-3.2.3 Synthèse de l'étude non-isotherme.....                                    | 151        |
| IV-3.3 Approche numérique de l'équation de Nakamura .....                          | 152        |
| IV-3.3.1 Exemple d'application à un refroidissement non-linéaire .....             | 156        |
| IV-4 SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE.....  | 158        |
| <b>CHAPITRE V: ROTOMOULAGE .....</b>   | <b>159</b> |
| V-1 INTRODUCTION .....   | 159        |
| V-2 MODELE THERMIQUE .....   | 160        |
| V-2.1 Géométrie .....  | 160        |
| V-2.2 Equations et conditions limites .....  | 160        |
| V-2.3 Théorie couche par couche et changement d'état .....                         | 161        |
| V-2.4 Discrétisation des équations.....  | 163        |
| V-2.5 Résolution matricielle .....   | 163        |
| V-2.6 Paramètres du modèle .....   | 165        |
| V-2.6.1 Paramètres de simulation .....   | 165        |
| V-2.6.1.1 Pas spatial.....   | 165        |
| V-2.6.1.2 Pas temporel.....  | 165        |
| V-2.6.2 Paramètres du procédé .....  | 165        |
| V-2.6.3 Paramètres du polymère.....  | 166        |
| V-2.6.4 Compilation des paramètres du modèle .....                                 | 167        |
| V-3 RESULTATS EXPERIMENTAUX -ÉTUDE DU REFROIDISSEMENT .....                        | 168        |
| V-3.1 Condition de mise en œuvre .....   | 168        |
| V-3.1.1 Paramètres de chauffe .....  | 168        |
| V-3.1.2 Paramètres de refroidissement .....  | 169        |
| V-3.2 Analyses de pièces rotomoulées .....   | 170        |
| V-3.2.1 Evaluation de la dégradation thermique.....                                | 171        |
| V-3.2.2 Analyse de la microstructure.....  | 172        |
| V-4 ÉTUDE NUMÉRIQUE POUR DIFFÉRENTES VITESSES DE REFROIDISSEMENT .....             | 175        |
| V-4.1 Modélisation de la dégradation en condition de mise en œuvre .....           | 175        |
| V-4.1.1 Validation du modèle .....   | 175        |
| V-4.1.2 Prise en compte de la dégradation dans le modèle thermique .....           | 176        |
| V-4.2 Modélisation du diagramme t-T.....   | 176        |
| V-4.2.1 Paramètres du modèle .....   | 176        |
| V-4.2.1.1 Paramètres intrinsèques.....   | 176        |
| V-4.2.1.2 Détermination du $C_p$ apparent de chauffe .....                         | 177        |
| V-4.2.1.3 Détermination des coefficients de convection.....                        | 177        |
| V-4.2.1.3 a) Influence de $h_{pa}$ .....   | 180        |
| V-4.2.1.3 b) Influence de $h_{amc}$ .....  | 181        |
| V-4.2.1.3 c) Influence de $h_{amr}$ .....  | 182        |
| V-4.2.1.4 Détermination des $C_p$ apparent de refroidissement .....                | 183        |
| V-4.2.1.4 a) Mesure de la capacité thermique .....                                 | 183        |
| V-4.2.1.4 b) Modélisation du changement d'état .....                               | 183        |
| V-4.2.2 Application de la simulation aux différents type de refroidissements ..... | 187        |
| V-5 AUTRES EXEMPLES D'APPLICATION -ÉTUDE PARAMÉTRIQUE- .....                       | 188        |
| V-5.1 Influence de la température de consigne .....                                | 189        |
| V-5.2 Influence du temps de chauffe .....  | 190        |
| V-5.3 Influence du type de moule.....  | 191        |
| V-5.4 Influence du type de polymère.....   | 192        |
| V-5.5 Influence de l'épaisseur .....   | 193        |

|   |            |
|---|------------|
| V-5.6 Synthèse de l'étude paramétrique .....  | 194        |
| V-6 SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE .....   | 195        |
| <b>CONCLUSION &amp; PERSPECTIVES.....</b>   | <b>197</b> |
| <b>ANNEXES .....</b>  | <b>201</b> |
| A. COMPILATION DE VALEURS DE $T_f^0$ .....  | 201        |
| B. COMPILATION DES PARAMÈTRES D'HOFFMAN ET LAURITZEN .....  | 202        |
| C. COMPILATION DES PARAMÈTRES DE CRISTALLISATION ISOTHERME POUR LE MODÈLE D'AVRAMI .....            | 203        |
| D. COMPILATION DES PARAMÈTRES DE CRISTALLISATION NON-ISOTHERME POUR DIFFÉRENTS MODÈLES GLOBAUX..... | 205        |
| E. DÉTAIL DU CALCUL DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES PAR LA MÉTHODE DES MOMENTS. ....                  | 206        |
| F. COMPARAISON MODÈLE-EXPÉRIENCE POUR MN45000, MN32000, MN19000.....                                | 209        |
| G. PARAMÈTRE DU MOULE EN ACIER .....  | 211        |
| H. PARAMÈTRE DU MOULE EN ALUMINIUM .....  | 211        |
| I. PARAMÈTRE DU PLA (NW30).....   | 212        |
| J. PARAMÈTRE DU PP.....   | 212        |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>   | <b>213</b> |

# Introduction générale

## Contexte général

Ce travail de thèse intitulé "Etude et modélisation de la cristallisation du PLA en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage" est une collaboration entre Scharly Designer Studio et Arts et Métiers ParisTech, au travers du laboratoire PIMM. Cette collaboration a pour but de pouvoir développer à courts termes des produits fiables, rotomoulés à partir de polymères biosourcés, tel que le Poly(acide lactique) (PLA).

Scharly Designer Studio travaille au design et la conception de produits à base de matériaux plasturgiques innovants. L'entreprise s'est spécialisée dans le rotomoulage au travers de plusieurs projets, notamment dans le domaine du mobilier contemporain (Figure I-1).

On peut citer par exemple :

- Le développement d'une peau polyuréthane rotomoulée associée à une mousse polyuréthane à mémoire de forme, utilisée dans la conception d'une pièce de mobilier [1].
- L'introduction d'additifs d'aspects (paillettes, nacres) [1] ou encore le développement d'additifs olfactifs [2] pour la fabrication de pièces rotomoulées.



Figure I-1. Création Scharly designer studio (dans l'ordre, Frankfort Factory, Cathédrale et Qube)

Sous l'impulsion des designers et des rotomouleurs, de plus en plus de pièces de mobilier sont arrivées sur le marché. Elles ont d'ailleurs connu un franc succès auprès du grand public comme des professionnels (hôtels, restaurants, espaces publics...).

L'engouement commercial pour ce type de produits et la demande grandissante de matériaux plus écologiques ont amené "Scharly Designer Studio" à s'intéresser aux polymères biosourcés et à s'inscrire dans une démarche de développement durable.

Pour cela, le studio s'appuie sur les principes "Cradle to Cradle" dans ses phases de conception [3], ainsi le choix du PLA est apparu évident. En effet, outre son caractère biodégradable, les récents développements du recyclage chimique du PLA en font un polymère potentiellement réutilisable à l'infini [4]. De ce fait, il est parfaitement adapté au développement des produits de demain, basés sur des modèles économiques visant à valoriser leur fin de vie.

De son côté, le laboratoire PIMM travaille depuis de nombreuses années dans le domaine du rotomoulage. Son expertise s'est construite sur de multiples projets industriels, tels que le développement de réservoirs multicouches permettant, par exemple de contenir du gaz naturel ou encore la fabrication de pièces techniques telles que des pâles d'éolienne ou des rotors.

En parallèle, une grande partie de ces travaux visent à optimiser le procédé de rotomoulage et à le faire sortir d'un certain empirisme, qui faciliterait l'introduction de nouveaux matériaux et le développement de pièces complexes. Pour cela, le laboratoire s'appuie sur des moyens analytiques et numériques importants.

Les différentes études réalisées ont d'ailleurs, à ce jour, permis de mettre en place des modèles pouvant prédire le comportement de la matière à différentes étapes du procédé. Néanmoins, dans l'optique de

proposer un outil de simulation performant certaines étapes nécessitent de plus amples investigations (notamment la phase de refroidissement qui n'a jusque là pas été traitée dans sa globalité).

## Contexte industriel et scientifique

L'utilisation du PLA en rotomoulage présente plusieurs problèmes d'ordre technique. S'il apparaît comme un candidat sérieux pour remplacer certains polymères issus de la pétrochimie dans la fabrication d'objets de grande consommation, le développement du PLA a longtemps été freiné par ses propriétés thermomécaniques. Si de nombreux efforts ont été réalisés par les fabricants de matière au cours des dernières années, il n'en reste pas moins un polymère versatile.

En effet, il présente une faible résistance thermique aux températures de mise en œuvre [5, 6], donnant lieu à une forte dégradation. De plus, il est également caractérisé par une cinétique de cristallisation lente et il est souvent observé sur les procédés de mise en œuvre classique (extrusion, injection) qu'une pièce n'ait pas totalement cristallisé à la fin de sa mise en œuvre. Ce phénomène est fortement problématique car il peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés thermiques et mécaniques de la pièce [6, 7].

Le rotomoulage est un procédé qui présente l'inconvénient majeur d'avoir un temps de cycle relativement long en comparaison d'autres techniques de mise en œuvre. Lors de sa transformation, le polymère est porté à l'état fondu durant plusieurs dizaines de minutes et exposé à l'air ambiant. Ainsi, la stabilité thermique limitée du PLA peut devenir un obstacle à sa bonne mise en œuvre.

Inversement, lors du refroidissement la longueur du temps de cycle qui va dépendre du type de refroidissement appliqué, peut être un avantage pour un matériau qui présente une cinétique de cristallisation lente. Par conséquent, on peut penser que le PLA sera mieux adapté au procédé de rotomoulage en phase de refroidissement.

Dans ce contexte, nous nous sommes attachés à développer deux axes de recherche principaux. D'une part, nous avons choisi d'étudier la thermodégradation du PLA afin de déterminer sa rotomoulabilité et de prédire sa stabilité thermique en présence d'oxygène. D'autre part, nous nous sommes intéressés à la cristallisation du PLA et au développement de sa microstructure en condition de rotomoulage. Les phénomènes de dégradation pouvant influencer les propriétés cristallines d'un polymère, notamment au travers de la masse moléculaire, nous tiendrons compte de ce paramètre dans notre étude. L'objectif étant de proposer un modèle de cristallisation simple, pouvant être étendu à d'autres matériaux et s'intégrer dans un code de calcul visant à simuler le procédé de rotomoulage dans sa globalité.

Nos travaux se positionneront donc à la suite de deux études précédentes :

- Celle de Sarrabi [8], qui s'est intéressé à la modélisation des phénomènes de dégradation thermo-oxidative au cours de la mise en œuvre et à la modélisation des transferts thermiques, en particulier lors de la phase de chauffage.
- Celle d'Asgharpour [9], qui a modélisé les phénomènes de coalescence et de densification se déroulant à l'état fondu.

Ce travail s'organisera en cinq chapitres:

Le premier chapitre concernera l'étude bibliographique. Il sera divisé en trois parties dans lesquels nous retrouverons : une présentation du procédé de rotomoulage ainsi que les principaux travaux réalisés sur le sujet, un état de l'art sur la cristallisation des polymères permettant de mettre en place les principales théories et modèles qui seront utilisés, une partie consacrée au PLA, qui synthétise l'ensemble des travaux et des informations nécessaires à la bonne compréhension des problématiques concernant ce matériau.

Le deuxième chapitre sera consacré à la caractérisation initiale du matériau et à la présentation des méthodes expérimentales utilisées pour le développement de nos travaux. On y retrouvera également les protocoles détaillés pour chaque type d'analyse.

Le troisième chapitre sera dédié à l'étude de la thermodégradation du PLA. Nous y présenterons une série de résultats expérimentaux, sur lesquels nous nous appuierons afin de proposer un mécanisme de dégradation et un modèle décrivant la thermodégradation en condition isotherme.

Le quatrième chapitre traitera de la cristallisation du PLA. Il s'organisera en deux parties. Une première partie sera consacrée à la caractérisation de la phase cristalline et une deuxième partie sera dédiée au développement de la cinétique de cristallisation.

Le cinquième chapitre abordera l'étude du procédé de rotomoulage. Tout d'abord, nous y présenterons un modèle permettant de décrire les transferts thermiques impliqués lors d'un cycle de rotomoulage. Puis, à l'aide de ce modèle thermique et au travers d'une série d'essais réalisés sur le PLA nous validerons les modèles de thermodégradation et de cristallisation précédemment développés. Enfin, nous réaliserons une brève étude paramétrique visant à observer l'évolution de certains paramètres du modèle selon diverses conditions expérimentales.



# Chapitre I: Etude Bibliographique

## I-1 Rotomoulage

Le rotomoulage est une méthode de mise en œuvre des polymères permettant la fabrication de pièces creuses, de petites ou de grandes dimensions, plus ou moins complexes, sans reprises ni soudures. C'est un procédé simple et relativement propre en comparaison d'autres techniques de transformation des matériaux plastiques.

Les premières machines de rotomoulage ont vu le jour dans les années 1930, mais les premières applications plasturgiques apparaissent dans les années 1940 avec l'introduction des plastisols (PVC) par la société Union Carbide, puis dans les années 1950 et 1960 avec l'apparition des premiers grades thermoplastiques tel que le polyéthylène [10].

A cette période, l'industrie du jouet devient le plus grand acteur dans le domaine du rotomoulage attiré par les propriétés avantageuses des PVC et des polyéthylènes.

De leur côté les fabricants de matière pense que la conquête de nouveaux marchés passe par l'introduction de nouveaux matériaux ou de nouvelles fonctionnalités. Ainsi, parallèlement au développement de l'industrie plasturgique et de la chimie des polymères, de nouveaux grades de polymères adaptés au rotomoulage sont développés. On trouve aujourd'hui sur le marché des matériaux tels que le polyamide, l'ABS, le polycarbonate, le polystyrène, les acétals, le polypropylène, l'EVOH, mais aussi des résines modifiées tels que des polyéthylènes réticulés ou greffés. On note également le développement de pièces moussées et/ou multicouches, permettant de fabriquer des applications plus techniques.

Néanmoins, malgré une constante évolution du marché jusqu'à nos jours, notamment avec l'apparition de nouveaux secteurs d'activités tels que les cuves et réservoirs (eau, fuel..), les articles de voirie (égouts, poubelles, jardinières..), les articles sportifs (tels que les kayaks, les barques...), l'automobile, ou encore les articles de décoration (meubles extérieurs/intérieurs), le polyéthylène et ses dérivés restent le matériau majoritairement utilisé dans l'industrie. On considère aujourd'hui que 90% des pièces rotomoulées sont en polyéthylène.

D'un point de vue global, au début des années 2000, on transformait environ 160 000 tonnes de matière par rotomoulage avec une croissance annuelle de 10 à 12% [11]. Ces chiffres en font l'un des secteurs de la plasturgie ayant la marge de développement la plus importante.



## I-1.1 Description du procédé

### I-1.1.1 Principes

Le procédé de rotomoulage est caractérisé par deux méthodes principales :

- Le **rotomoulage de poudres** qui est basé sur la fusion de résines *thermoplastiques* (PE, PP, PC, PA...). C'est le procédé le plus répandu.
- Le **rotomoulage réactif** qui est plus particulièrement utilisé pour la mise en œuvre de polymères *thermodurcissables*. Ici, on introduit dans le moule des produits réactifs qui vont réagir entre eux (polyuréthane, époxy..).

Au cours de nos travaux nous nous intéresserons plus particulièrement au rotomoulage de poudre. Celui-ci se déroule en quatre étapes comme l'illustre la Figure I-1 :

- Le **chargement** : on introduit la poudre de polymère dans le moule
- Le **chauffage** : le moule chargé est introduit en rotation dans le four, réglé à une température bien supérieure à la température de fusion du polymère.
- Le **refroidissement** : le moule en rotation est extrait du four et refroidi.
- Le **démoulage** : lorsque la pièce a dépassé sa température de solidification et devient suffisamment froide pour être extraite du moule sans déformation.

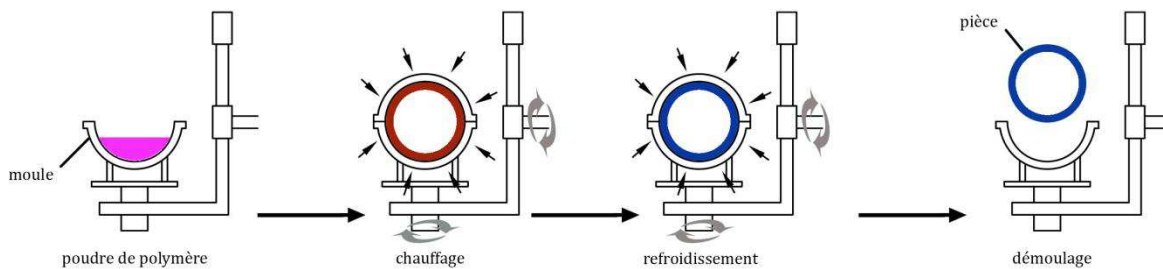


Figure I-1. Les différentes étapes du rotomoulage de poudres

La rotation du moule s'effectue sur deux axes dénommés axe mineur et axe majeur. La vitesse de chacun de ces axes peut être choisie en fonction du type de pièce mis en œuvre.

La masse de polymère introduite dans le moule est calculée en fonction de l'épaisseur souhaitée pour la pièce finale selon l'Équation I-1.

$$m = \rho S e \quad \text{Équation I-1}$$

Avec  $m$  la masse de poudre polymère,  $\rho$  est la masse volumique du polymère,  $S$  la surface interne du moule et  $e$  l'épaisseur.

### I-1.1.2 Diagramme temps-Température

Le procédé de rotomoulage est caractérisé par le diagramme temps-Température. Il représente l'évolution de la température de l'air à l'intérieur du moule (air interne) en fonction du temps de mise en œuvre (Figure I-2).

En d'autres mots, il caractérise le suivi thermodynamique. En effet, il permet d'observer les différentes étapes de transformation du polymère, et notamment, les changements d'état de la matière.

L'obtention du diagramme temps-Température se fait par l'utilisation d'équipements embarqués sur le moule. La température du four, du moule, de la matière, ou encore de l'air interne peut être mesurée à l'aide de thermocouple.

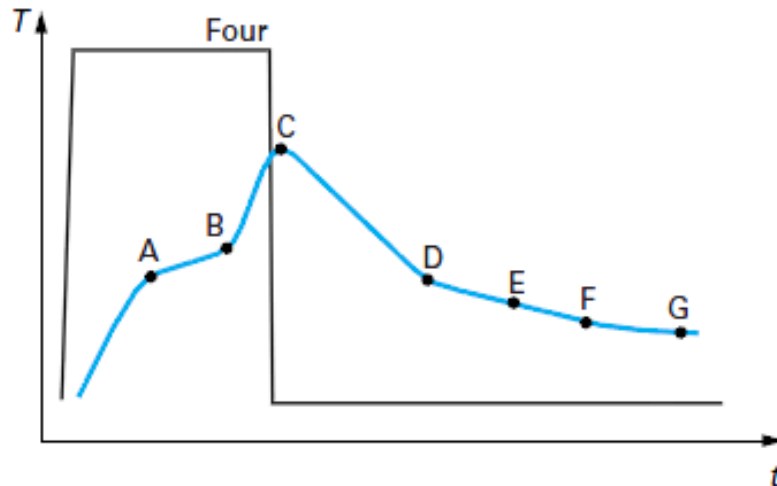


Figure I-2. Diagramme temps-Température[11]

Le diagramme temps-Température peut être décrit de la manière suivante :

De 0 au point A, le moule est chauffé par le four. La température de la paroi interne du moule n'a pas atteint le point de fusion du polymère. Les grains en contact avec la paroi sont donc toujours à l'état solide.

Au point A, la paroi interne du moule atteint le point de **fusion** du polymère. Les grains, en contact avec la paroi débutent leur fusion et entament ce que l'on appelle le processus de **coalescence**. Ainsi, une première couche de polymère fondu se forme. La progression de la température de l'air interne ralentit à partir de ce point en raison du caractère endothermique de la fusion.

*La coalescence est définie comme la formation d'une goutte homogène à partir de la fusion de deux grains de poudre sous l'effet de la tension superficielle.*

Du point A au point B, la température de l'air interne progresse plus lentement que précédemment. Ceci est dû à la chaleur latente de fusion. La chaleur fournie au système est absorbée par le polymère afin de fondre la phase cristalline.

Au point B, toute la poudre est fondue. La température de l'air interne progresse de nouveau plus rapidement jusqu'au point C. Dans cette étape, le polymère fondu s'homogénéise par un mécanisme que l'on appelle la **densification**. La température maximale est judicieusement choisie afin de laisser suffisamment de temps au polymère en fusion pour s'homogénéiser sans générer une dégradation thermique trop importante.

*La densification est définie comme l'étape d'homogénéisation du système polymère/air. Lors de la coalescence, une partie de l'air logé entre les grains est emprisonnée dans la matière en fusion. La viscosité élevée des polymères ralentit la diffusion de l'air dans la matière et donc l'expulsion des bulles formées. Cette étape consiste à diminuer la viscosité sous l'effet de la température afin de permettre aux bulles d'air de migrer vers la surface du polymère et de s'en extraire.*

Au point C, le chauffage est stoppé. On appelle ce point le PIAT (Peak Internal Air Temperature). Le moule en rotation est extrait du four et refroidi. Le refroidissement peut se faire plus ou moins vite selon la méthode utilisée (eau, air pulsé, mixte...). La température de l'air interne diminue jusqu'au point D.

Au point D, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, celui-ci commence à cristalliser. La diminution de la température de l'air interne ralentit sous l'effet exothermique de la cristallisation. Le point E représente la fin de la **cristallisation**.

Au point F, la température de la pièce est suffisamment faible pour démouler.

### I-1.1.3 Avantages et inconvénients

Le Tableau I-1 rassemble les avantages et les inconvénients associés à la mise en œuvre par rotomoulage.

Tableau I-1 Avantages et inconvénients du rotomoulage

| <i>Avantages</i>  | <i>Inconvénients</i>  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Les moules sont peu coûteux et adaptables à différentes machines.</li> <li>- Le procédé est bien adapté à la fabrication de grosses pièces.</li> <li>- L'épaisseur est relativement uniforme et peut être adaptée sans changer de moule.</li> <li>- Les pièces formées ne nécessitent ni reprises, ni soudures</li> <li>- Des inserts ou autres accessoires peuvent facilement être intégrés aux pièces.</li> <li>- Possibilité de créer des pièces multicouches.</li> <li>- Possibilité de fabriquer des pièces moussées.</li> <li>- Possibilité de rotomouler des composites.</li> <li>- Les plans de joint peuvent facilement être dissimulés.</li> <li>- Les détails de surfaces sont facilement reproductibles.</li> <li>- Génère peu de déchet.</li> <li>- Les pièces obtenues n'ont aucune contrainte résiduelle et sont donc stables.</li> <li>- Adapté aux petites et moyennes séries.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de cycles important, particulièrement pour les multicouches.</li> <li>- Peu de diversité dans les matériaux.</li> <li>- Prix des matières élevé, lié aux multiples transformations, compoundage + micronisation.</li> <li>- Surface internes des pièces difficilement contrôlable (influence sur les propriétés mécaniques)</li> </ul> |

## I-1.2 Paramètres importants

Plusieurs paramètres vont influencer sur le bon déroulement de la mise en œuvre. On peut considérer d'une part, les paramètres liés directement au polymère et d'autres part les paramètres liés au procédé.

### I-1.2.1 Choix du polymère

Si l'on part du principe que tous les polymères thermoplastiques peuvent être transformés à l'état fondu, tous ne sont pas nécessairement adaptés au rotomoulage.

#### I-1.2.1.1 Propriétés intrinsèques

Certaines propriétés intrinsèques au matériau, telles que sa masse moléculaire ou sa stabilité thermique à l'état fondu doivent être prises en compte lors de la sélection.

Les diagrammes Figure I-3 représentent la température en fonction de la masse moléculaire pour un polymère amorphe a), et semi-cristallin b). Ce diagramme permet de distinguer les différents états physiques observés lors de la transformation d'un thermoplastique. On repère quatre zones :

- La **zone I** représente l'état solide.
- La **zone II** représente l'état caoutchoutique.
- La **zone III** représente l'état liquide/visqueux.
- La **zone IV** représente la zone de dégradation.

Ces zones sont délimitées par les températures de transition correspondantes aux différents changements d'état mais aussi, par les masses moléculaires que l'on peut y associer.

Pour les températures on retrouve :

- $T_g$  la température de transition vitreuse.
- $T_{CL}$  la température de transition entre l'état caoutchoutique et l'état liquide.
- $T_f$  la température de fusion (pour les polymères semi-cristallins).
- $T_D$  la température de début de dégradation.

Pour les masses moléculaires on retrouve :

- $M_C$  masse moléculaire critique.
- $M_L$  est la masse moléculaire à partir de laquelle le matériau peut passer directement de l'état solide à l'état liquide.
- $M_D$  la masse moléculaire à laquelle la fusion ne peut pas être atteinte sans entrer dans la zone de dégradation.

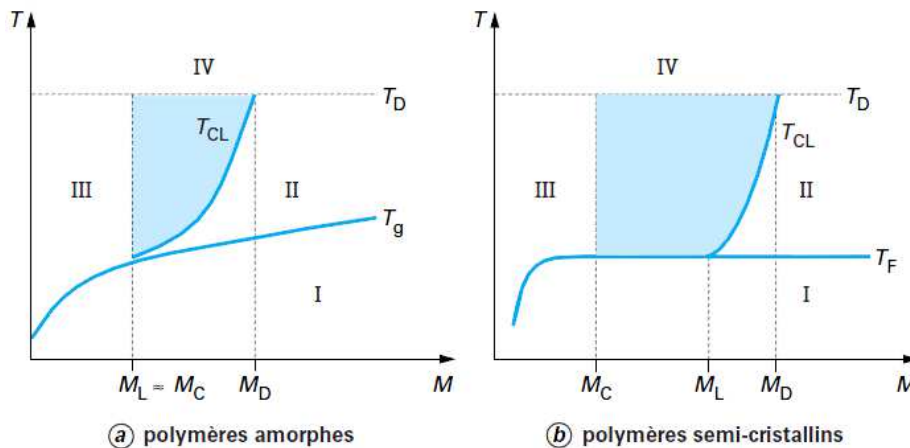


Figure I-3. Diagramme Température-Masse moléculaire [11]

Pour être rotomoulable dans de bonnes conditions, le polymère choisi doit se trouver dans la zone bleue qui représente la zone de rotomoulabilité.

A titre d'exemple, un polymère amorphe tel que le PMMA qui aurait une masse moléculaire très élevée, ne serait donc pas rotomoulable, car sa forte viscosité ne permettrait pas d'atteindre l'état liquide sans dégradation importante du polymère. Le même principe s'applique aux polymères semi-cristallins (comme le PTFE-Teflon®).

Le choix de la masse moléculaire doit donc se situer dans l'intervalle  $M_C < M < M_D$ .

Concernant la dégradation, plus un polymère est stable, plus sa fenêtre de mise en œuvre sera large. Cependant, il est important de considérer que la température n'est pas le seul facteur déterminant pour la dégradation thermique d'un polymère. Le temps d'exposition va également jouer un rôle important.

De manière générale, on considère que la dégradation au cours du rotomoulage est principalement liée à l'oxydation, conséquence de la mise à pression atmosphérique.

En pratique, il existe deux méthodes afin d'éviter une dégradation trop importante du matériau et ainsi d'éviter la fragilisation de la pièce :

- La mise en œuvre sous atmosphère inerte (coûteuses)
- L'utilisation d'antioxydants (nécessite une phase de formulation)

### I-1.2.1.2 Granulométrie

La granulométrie de la poudre est également un facteur important pour une bonne mise en œuvre.

En effet, les grains qui forment la poudre doivent être suffisamment fins, de manière à faciliter leur fusion et leur coalescence, mais ils doivent présenter une distribution suffisamment large permettant une répartition homogène. Une bonne répartition permet de piéger le minimum d'air entre les grains de poudre et ainsi de limiter la formation de bulles lors de la phase de chauffe.

On considère généralement qu'une distribution granulométrique optimum s'étend jusqu'à 500 $\mu$ m avec un pic entre 200 et 300 $\mu$ m.

### I-1.2.2 Paramètre du procédé

On peut identifier plusieurs paramètres liés au procédé :

- La nature du moule (matériau, épaisseur, géométrie...)
- La température du four
- Le temps de chauffe
- La vitesse de refroidissement
- Les vitesses de rotation des axes

Les trois premiers facteurs sont intimement liés. En effet, le matériau qui compose le moule est défini par sa conductivité et son épaisseur. Plus la conductivité du matériau est importante et la paroi du moule fine, plus l'apport de chaleur vers le polymère sera facilité. En conséquence, la température du four et le temps de chauffe peuvent être ajustés en fonction. Pour autant, si la température ou le temps de chauffe ne sont pas suffisants, la densification sera incomplète et la pièce obtenue sera fragilisée par la présence de multiples bulles ou imperfections. De manière opposée, un temps de chauffe trop important peut engendrer une dégradation du polymère et donc également une fragilisation de la pièce. L'ajustement de ces trois paramètres peut donc nécessiter la réalisation de multiples essais.

La vitesse de refroidissement va définir la microstructure de la pièce et donc ses propriétés thermiques et mécaniques. Cependant, elle est plus difficilement contrôlable car le moule est généralement refroidi de l'extérieur par de l'eau pulvérisée ou de l'air pulsé. Cette méthode de refroidissement génère un gradient thermique dans l'épaisseur de la pièce qui peut entraîner une hétérogénéité de la microstructure.

On peut citer de récents développements visant à accélérer ou à contrôler le refroidissement, soit par injection d'eau ou d'air à l'intérieur du moule, soit en utilisant des moules à doubles parois dans lesquels circulent un fluide permettant de chauffer et de refroidir le moule de manière contrôlée (Notons que cette méthode s'applique à un type de machine bien spécifique [12] qui nécessite l'utilisation de moule coûteux).

Enfin, la vitesse de rotation des axes a une influence directe sur la répartition de la matière dans le moule et donc sur l'uniformité de la pièce et de son épaisseur [10].

Les rapports de vitesse entre l'axe mineur et l'axe majeur recommandés selon la géométrie du moule sont présentés Tableau I-2.

Tableau I-2 Rapport de vitesse recommandée [10]

| Rapport de vitesse | Géométrie du moule  |
|--------------------|---|
| <b>8:1</b>         | Formes longues: tubes droits, oblongs                       |
| <b>5:1</b>         | Tuyaux  |
| <b>3:1</b>         | Formes régulières: cubes, sphères, parallélépipèdes...      |
| <b>2:1</b>         | Formes plates: anneaux, mannequins...                       |
| <b>1:2</b>         | Pièces ayant des variations d'épaisseur avec un rapport 2:1 |
| <b>1:3</b>         | Rectangles plats  |
| <b>1:4</b>         | Pièces ayant des variations d'épaisseur avec un rapport 3:1 |
| <b>1:5</b>         | Formes longues montées suivant l'axe mineur                 |

### I-1.3 Modélisation et optimisation

Depuis de nombreuses années, il est considéré qu'une simulation efficace permettrait de faire sortir le procédé d'un certain empirisme, d'étendre les domaines d'application en évitant de lourdes campagnes d'ajustement et de faciliter l'introduction de nouveaux matériaux.

Nous avons établi qu'il existe de nombreux paramètres pouvant influencer la bonne mise en œuvre d'un polymère par rotomoulage. Néanmoins, la température et le temps apparaissent comme les deux variables principales de la mise en œuvre. D'une part, elles influent sur les transformations physiques subies par la matière : changement de phases (coalescence-densification) et changement d'état (fusion, cristallisation).

D'autre part, elles jouent un rôle primordial sur les transformations chimiques de la matière, comme par exemple la dégradation thermique. Enfin, elles permettent un suivi du procédé au travers du diagramme t-T.

On trouve dans la littérature de nombreuses études concernant la modélisation des phénomènes thermiques et chimiques impliqués lors de la mise en œuvre.

### ***1-1.3.1 Modélisation thermique***

La modélisation thermique du procédé consiste à calculer à tout moment la température de la poudre, de la couche fondue et de la couche solidifiée. La tâche est d'autant plus difficile que les mesures directes de ces différentes températures ne peuvent pas être effectuées de façon précise. On se réfère de manière générale à la température de l'air interne qui est considérée proportionnelle à la température du polymère [13]. La modélisation thermique consiste donc à simuler le diagramme temps-Température correspondant à l'air interne.

Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte une variété de phénomènes physiques, tels que le comportement de la poudre lors de la rotation (écoulement ou statique), le type de transfert thermique impliqué dans le chauffage, le refroidissement (convection ou conduction), ou encore les changements d'états liés au caractère semi-cristallin de certains polymères (fusion et cristallisation).

Au travers de la littérature, on trouve de nombreux modèles visant à décrire les transferts thermiques impliqués au cours d'un cycle de rotomoulage.

Les premières tentatives de modélisation remontent aux années 70. Rao et Throne [14] introduisent la mécanique des fluides afin de modéliser le comportement du bain de poudre en rotation. Les transferts thermiques sont tout d'abord considérés par simple convection entre le four et le bain de poudre en mouvement. Les premiers résultats sont peu concluants et amènent les auteurs à modifier certaines hypothèses. Ils proposent un nouveau modèle [15] dans lequel le bain de poudre est cette fois statique, ce qui simplifie énormément le calcul. Ils introduisent également le contact polymère/moule, considérant ainsi la conduction. Ils obtiennent avec cette version de meilleurs résultats. Cependant ne tenant compte d'aucun changement d'état, ces premiers travaux restent limités.

Au début des années 90, Crawford et Nugent [16] développent un logiciel commercial ROTOSIM<sup>®</sup>, permettant de simuler le procédé de rotomoulage. Dans ce contexte, le moule est représenté en 3D. Une méthode cinématique est utilisée pour analyser le contact poudre/moule. Les transferts thermiques sont principalement basés sur la conduction et sont calculés localement. Cependant, l'utilisation de ce programme est complexe et limité aux géométries simples.

Suite à des mesures in-situ de la température, Crawford et Sun [17, 18] proposent un nouveau mécanisme de chauffe. Ils considèrent la poudre comme un lit de fluides chauffés à la fois par le four via le moule (conduction), et à la fois par l'air interne (convection). Cette hypothèse semble cohérente sachant que l'air interne est plus chauffé que le polymère avant qu'il entre en fusion et ne recouvre pas les parois du moule. Cette analyse rigoureuse du transfert thermique conduit les auteurs vers une bonne prédiction des cycles thermiques.

Quelques années plus tard, ce modèle a été revisité par Gogos et al. [19, 20] qui considèrent le bain de poudre comme étant bien mélangé avec l'air interne en choisissant des vitesses de rotation élevées (de l'ordre de 10 à 20 tr/min). Ils émettent donc l'hypothèse de la conduction monodirectionnelle entre la surface interne du moule et le bain de poudre. Ils incluent également un paramètre de changement d'état sous la forme d'une chaleur latente à température constante. Dans cette révision, l'intégralité du système moule/polymère/air interne a été modélisée par une approche numérique (calcul par éléments finis), ce qui leur permet également de connaître l'évolution de la fusion dans l'épaisseur. Néanmoins, les résultats obtenus sont peu convaincants car dans le cas des polymères, la variation d'enthalpie liée au changement d'état ne se situe pas dans un domaine de température restreint.

Ces premières tentatives de modélisation sont majoritairement basées sur la représentation du bain de poudre et ne tiennent pas réellement compte de la physique du matériau et notamment des changements d'état. Seule la variation de la masse volumique est utilisée pour décrire le passage de l'état solide à l'état liquide. Ils ont pour seul but de déterminer l'instant où le polymère est totalement fondu et totalement solidifié. De plus, leur mise en œuvre est complexe et numériquement lourde.

Les études les plus récentes se sont orientées vers une modélisation plus proche de la réalité, en intégrant une description plus détaillée des changements d'état, lors du passage de la fusion et de la cristallisation, notamment grâce à l'utilisation de la méthode enthalpique [21].

On peut tout d'abord citer les travaux de Greco et Maffezzoli [22]. Ils ont proposé un modèle permettant de décrire le palier de fusion et de cristallisation. Dans leur modèle monodirectionnel, ils considèrent un bain de poudre statique chauffé par convection et décrivent par la suite, la fusion et la solidification en utilisant une méthode enthalpique. Cette méthode permet de considérer les changements d'état de manière plus réaliste en prenant en compte la totalité du phénomène. La cinétique de cristallisation est traitée par une équation d'Avrami modifiée. Grâce à cette méthode, ils obtiennent des résultats proches de leurs observations expérimentales.

Par la suite Pérot [23] et Muller [24] proposent un nouveau modèle monodirectionnel. Ils considèrent un bain statique chauffé par conduction. Ils tentent de tenir compte d'un maximum de paramètres, en couplant un modèle de coalescence à un modèle thermique afin de représenter la densification. Une méthode enthalpique est également utilisée pour simuler les changements d'état et une cinétique de cristallisation basée sur l'équation de Nakamura est introduite. Les résultats observés sont satisfaisants.

De même, Sarrabi [8] sur les travaux de Tcharkhtchi et al. [25] propose une modélisation unidirectionnelle considérant un bain statique chauffé par conduction. La méthode proposée ici à la particularité de considérer la fusion de la poudre selon une théorie couche par couche. Lorsque la température de la surface interne du moule atteint la température de fusion du polymère, les grains en contact avec le moule fondent. Ils forment alors une première couche liquide. Lorsque la température de la première couche atteint la température de fusion du polymère, les grains en contact avec cette couche peuvent fusionner à leur tour. L'opération se répète jusqu'à ce que la totalité du polymère soit fusionnée. Cette méthode permet de modéliser de manière réaliste la physique du changement d'état à l'échelle du grain. Ainsi, les couches entrent en fusion les unes après les autres à température constante et en absorbant une chaleur latente. Les résultats obtenus leur permettent de décrire le palier de fusion avec précision. Néanmoins, la cristallisation n'a pas été traitée dans sa globalité et la description de la phase de refroidissement reste purement qualitative.

Enfin, on peut citer les travaux de Xu et Bellehumeur [26]. Ils utilisent également un modèle monodirectionnel, considérant un bain statique chauffé par conduction. Dans cette étude, l'auteur s'intéresse plus particulièrement à la cristallisation en incluant un modèle de champs de phase construit à partir de l'équation de Gibbs-Thomson. Les résultats de modélisation décrivent avec précision l'expérience pour différents types de refroidissement. Le modèle de cristallisation permet de fournir une représentation 2D, de l'évolution de la microstructure dans l'épaisseur.

### ***1-1.3.2 Modélisation chimique***

On trouve beaucoup moins de travaux concernant la stabilité thermique des matériaux et sa modélisation lors du cycle de rotomoulage.

Les premiers à proposer une étude sont Cramez et al., qui se sont intéressés à la dégradation thermique d'un Polyéthylène stabilisé à l'état fondu [27]. Dans cette étude, ils effectuent un suivi de la consommation d'antioxydants à la surface interne de pièces rotomoulées pour différentes températures, par suivi du temps d'induction à l'oxydation.

Ils considèrent que le polymère ne contient qu'un seul stabilisant ou antioxydant. Sa consommation se déroule donc selon une seule réaction. Ils appliquent alors une cinétique d'ordre 0. L'évolution de la température est modélisée de manière linéaire et seule la phase de chauffe est considérée.

Cette étude contient de nombreuses approximations, notamment le fait de ne considérer qu'un seul antioxydant ou de ne pas étendre l'étude au début de la phase de refroidissement dans laquelle le polymère est toujours à l'état fondu. Cependant, elle permet de souligner l'importance de la thermo-oxydation lors du rotomoulage et la nécessité de suivre sa cinétique.

Plus récemment, Sarrabi et al. [8, 28] ont proposé une étude complète sur la thermo-oxydation du Polypropylène lors du cycle de rotomoulage. Pour cela, ils étudient l'oxydation sur des films minces et sur des pièces rotomoulées exposées à des températures comprises entre 170 et 230°C. Leur analyse par TIO, IRFT et spectrométrie de masse leur permet de déterminer et de suivre l'évolution des différents produits de dégradation en fonction du temps.

Sur cette base, ils considèrent une approche mécanistique de l'oxydation d'un PP stabilisé à l'état fondu et modélisent le mécanisme. Par la suite, ils couplent un modèle thermique au modèle chimique afin de déterminer l'évolution de la dégradation d'un PP au cours d'un cycle rotomoulage.



## I-2 Cristallisation

La cristallisation est un phénomène majoritairement thermodynamique. Elle est caractérisée par le passage d'une structure désordonnée (amorphe) à l'état visqueux à une structure plus ordonnée (cristalline) à l'état vitreux (Figure I-4). Dans le cas des polymères, cette transition se déroule à l'état caoutchoutique et s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelé "chaleur latente". L'état caoutchoutique étant un état intermédiaire lié à la mobilité de la phase amorphe d'un polymère.

De ce fait, la cristallisation a également un caractère cinétique lié au phénomène de diffusion des chaînes macromoléculaires à l'état caoutchoutique.

Le caractère semi-cristallin d'un polymère est donc lié à la structure même qui définit une chaîne macromoléculaire ou un groupement de chaînes, que ce soit par les atomes qui les composent, la longueur des chaînes (distribution moléculaire) ou encore leur organisation appelé "tacticité" (régularité de la chaîne macromoléculaire).

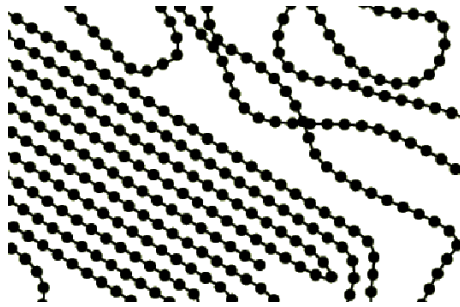


Figure I-4. Représentation schématique de l'organisation cristalline

### I-2.1 Phase cristalline

La phase cristalline d'un polymère se définit à différentes échelles (Figure I-5):

- A l'échelle **moléculaire** : le type d'atome et leur organisation (tacticité) dans la chaîne macromoléculaire définissent la géométrie des cristallites (maille cristalline).
- A l'échelle **macromoléculaire** : l'alignement de segments appartenant à une même chaînes ou différentes chaînes, vont former des lamelles cristallines.
- A l'échelle **microscopique** : les lamelles cristallines vont s'empiler et interagir pour donner naissance à des superstructures, tels que les sphérolites, qui vont croître selon une cinétique bien particulière.

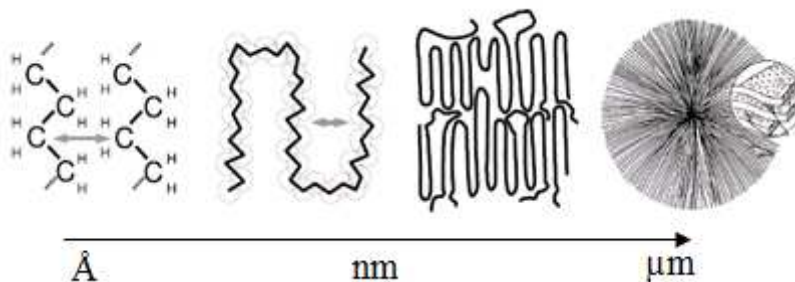


Figure I-5. Echelle d'observation des phénomènes de cristallisation

### I-2.1.1 Tacticité

La tacticité est une propriété commune à toutes les chaînes macromoléculaires, qui est évaluée selon la position des groupements portés par les carbones asymétriques, qui composent l'unité principale de la chaîne. Elle est basée sur le principe de stéréoisomérisie et correspond au degré et à la forme de régularité contenu dans la chaîne macromoléculaire Figure I-6.

- **Isotactique** tous les groupements sont positionnés de manière uniforme dans le plan, la chaîne macromoléculaire possède une symétrie élevée.
- **Syndiotactique** les groupements sont répartis de manière alternée dans le plan, la chaîne macromoléculaire possède également une forte symétrie.
- **Atactique** les groupements sont répartis de manière aléatoire dans le plan, la chaîne macromoléculaire possède une symétrie très faible.

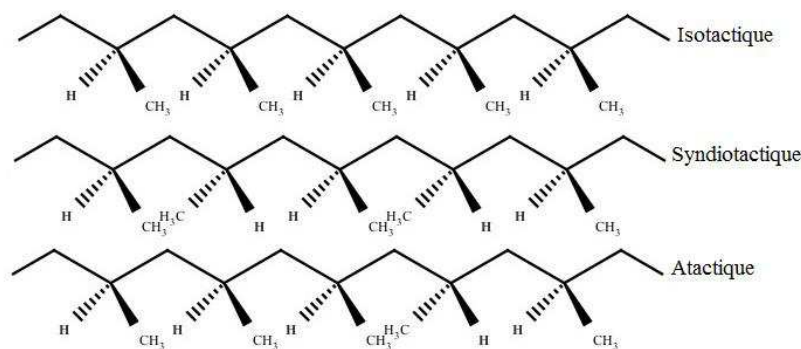


Figure I-6 Tacticité: exemple du polypropylène

En règle générale, seules les formes régulières (cas isotactique et syndiotactique), ont la possibilité de cristalliser. En effet, leur forte symétrie facilite l'organisation des chaînes macromoléculaires, les unes par rapport aux autres, le plus souvent par des liaisons de type Van der Waals. Lorsque qu'aucune symétrie n'est présente (cas atactique), l'organisation devient très difficile voire impossible, on est alors en présence d'un polymère amorphe.

### I-2.1.2 Maille cristalline

La maille cristalline est un assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière. Elles sont liées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou des ponts hydrogènes (Figure I-7). Pour les polymères, le motif de la maille correspond à l'unité répétitive de la chaîne. De ce fait, la tacticité ou la présence d'imperfections dans la chaîne macromoléculaire vont engendrer l'exclusion de certaines parties de celle-ci de la maille cristalline, ce qui confère en partie aux polymères leur caractère semi-cristallin.

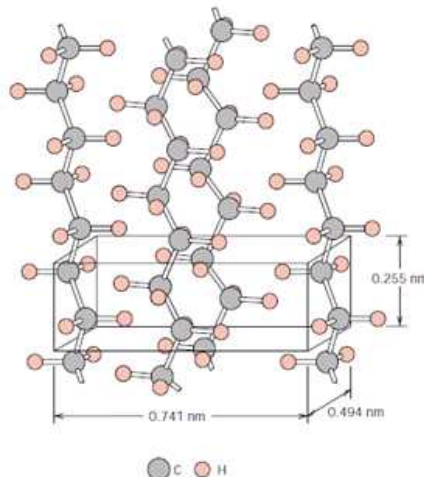


Figure I-7. Arrangement moléculaire dans la structure cristalline du polyéthylène [29]

### I-2.1.3 Lamelles cristallines

Le mécanisme de cristallisation est caractérisé par la formation de lamelles cristallines (ou cristallites). Les lamelles cristallines sont des entités formées par l'alignement de segments de chaînes macromoléculaires entre elles ou par repliement sur elles mêmes.

Il existe deux modèles principaux décrivant le repliement des chaînes macromoléculaires. Le premier nommé "*random reentry model*" ou repliement aléatoire a été proposé par Flory [30], le second dit "*adjacent reentry model*" ou repliement serré a été proposé par Hoffman et Lauritzen [31] (Figure I-8).

Les lamelles cristallines ont en règle générale une épaisseur comprise entre 5 et 50 nm. Elles vont s'empiler les unes sur les autres formant des agglomérats (Figure I-9) qui vont donner naissance à un sphérolite (Figure I-10).

L'empilement des lamelles se fait de manière périodique et selon un mécanisme de repliement *trans*-macromoléculaire ou *inter*-macromoléculaire. Par conséquent, une même chaîne macromoléculaire peut participer à plusieurs lamelles et ainsi, faire partie simultanément de la phase cristalline et de la phase amorphe.

La Figure I-9 montre l'empilement des lamelles où l'on identifie  $L$  comme la longue période correspondant à  $l_a + l_c$  et respectivement l'épaisseur d'une lamelle cristalline ainsi que l'épaisseur de la zone amorphe.



Figure I-8. Modèle de formation des lamelles a) Repliement aléatoire, b) Repliement adjacent

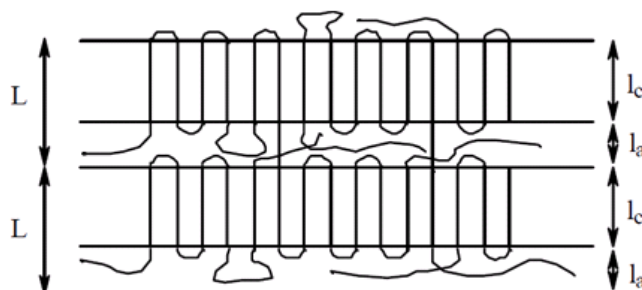


Figure I-9. Représentation 2D de l'empilement des lamelles cristallines

### I-2.1.4 Morphologie cristalline : le sphérolite

Un sphérolite est donc issu d'un empilement de lamelles cristallines que l'on appelle noyaux ou germes (Figure I-10). Les lamelles continuent à croître de façon linéaire tout en s'empilant les unes sur les autres jusqu'à former ce que l'on appelle une axialite. A partir de là, la structure de l'entité formée tend vers une forme sphérique par courbure des lamelles pour former le sphérolite. Entre chaque lamelle, il existe une zone interlamellaire désorganisée soit amorphe, ce qui explique le caractère semi-cristallin des polymères.

La croissance d'un sphérolite s'arrête lorsque celui entre en contact avec une autre entité (sphérolites, charges, impuretés...), ou lors du passage à l'état vitreux.

Un sphérolite (Figure I-11) est donc composé en partie de la phase amorphe et en partie de la phase cristalline. La phase amorphe contenue dans le sphérolite est généralement appelée phase amorphe rigide, due à la participation des chaînes macromoléculaires qui la compose à une partie de la phase cristalline. En comparaison à la phase amorphe mobile qui se trouve, elle, autour des sphérolites, et se compose de chaînes macromoléculaires partiellement ou totalement libres.

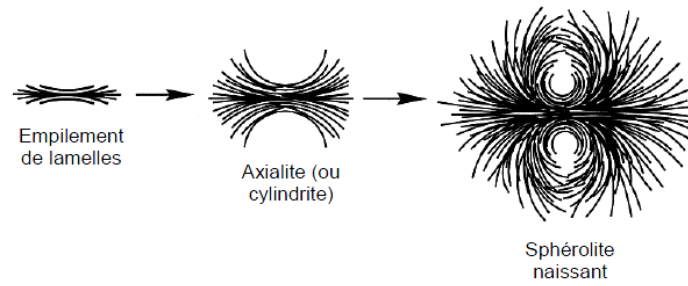


Figure I-10. Formation d'un sphérolite

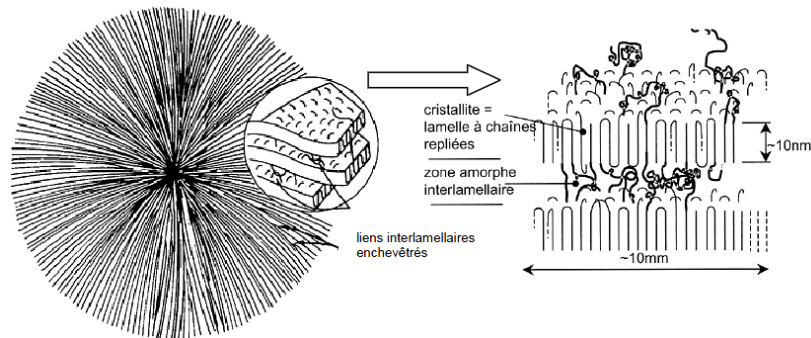


Figure I-11. Composition d'un sphérolite

### I-2.1.5 Notion de surfusion et température de fusion thermodynamique

En règle générale dans un système thermodynamique, le changement de phase solide-liquide d'un composé se déroule toujours à la même température ou température de fusion ( $T_f$ ). Inversement, le changement de phase liquide-solide de ce même composé n'a presque jamais lieu à  $T_f$ . En effet, en refroidissant un liquide sa cristallisation est observée à des températures bien inférieures à  $T_f$ . Le liquide se trouve alors dans un état métastable que l'on appelle surfusion. Cet état peut être maintenu pendant de longue période. Cette métastabilité peut être rompue spontanément, en atteignant une température suffisamment faible provoquée par un choc, par l'ajout d'un corps étranger ou par d'autres perturbations du système. Le degré de surfusion ( $\Delta T$ ) est défini par l'Équation I-2.

$$\Delta T = T_f - T \quad \text{Équation I-2}$$

Cette notion de surfusion s'applique également au polymère. Cependant, étant une entité semi-cristalline, un polymère (solide réel) va avoir une température de fusion variable selon le degré de perfection des cristaux qui le composent. De ce fait, on introduit la notion de température de fusion thermodynamique ( $T_f^0$ ) qui est une valeur fictive et qui correspondrait à la température de fusion d'un polymère à 100% cristallin.

D'un point de vue thermodynamique,  $T_f^0$  correspond à l'intersection des droites d'enthalpie libre du solide et d'enthalpie libre du liquide (Figure I-12) en fonction de la température. Le degré de surfusion (Équation I-3) étant dans ce cas là l'écart entre  $T_f^0$  et la température du système à l'instant considéré.

$$\Delta T = T_f^0 - T \quad \text{Équation I-3}$$

D'un point de vue statistique, certaines portions cristallines au sein du polymère peuvent avoir un fort degré de perfection. Elles peuvent donc exister au-delà de la température de fusion du polymère  $T_f$  et ce possiblement jusqu'à  $T_f^0$ . Ceci peut engendrer la présence de reliquat cristallin lorsque la fusion du polymère n'est pas menée au-delà de  $T_f^0$  [32].

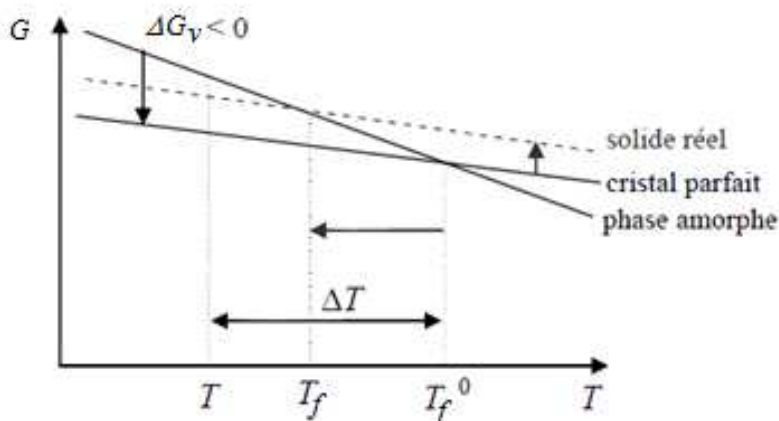


Figure I-12. Diagramme d'enthalpie libre d'un polymère semi-cristallin

### I-2.1.6 Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité d'un polymère est défini par la fraction de motif unitaire entrant dans la composition des lamelles cristallines. Il peut être mesuré de plusieurs manières. Les méthodes les plus courantes sont la mesure du volume de la phase cristalline par diffraction des Rayon X (WAXS) et la mesure de l'enthalpie par calorimétrie (DSC).

La méthode volumique selon l'Équation I-4.

$$X_c = \frac{V_a - V}{V_a - V_c} \quad \text{Équation I-4}$$

Où  $V_a$  est le volume de la phase amorphe dans la zone de diffusion,  $V$  est le volume total, et  $V_c$  le volume de la phase cristalline dans les zones de diffraction.

La méthode enthalpique selon l'Équation I-5.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{Équation I-5}$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion du composé mesurée par DSC, et  $\Delta H_f^0$  est l'enthalpie de fusion thermodynamique (ou enthalpie de fusion d'un pseudo cristal parfait) du même composé.

Du fait de l'accessibilité de la DSC, la méthode enthalpique est la plus utilisée. Cependant, elle nécessite la détermination de  $\Delta H_f^0$ .

De manière générale, il existe plusieurs méthodes pour déterminer ce paramètre, parmi lesquelles :

- L'obtention d'un polymère au taux de cristallinité très élevé, mesuré par WAXD par exemple, dont on va par la suite mesurer l'enthalpie de fusion [33].
- L'utilisation de modèles micromoléculaires, dont la structure cristalline est proche de celle du polymère étudié [33].
- Par extrapolation des enthalpies de fusion en fonction des variations de capacité thermique pour différentes températures de cristallisation [34, 35]

#### I-2.1.6.1 Equation de Gibbs-Thomson

La température ayant un lien direct avec la formation de lamelles cristallines, l'équation de Gibbs-Thomson a été développée afin d'exprimer la diminution de la température de fusion par rapport à la température de fusion thermodynamique, en fonction de l'épaisseur des lamelles formées à différents degrés de surfusion, selon l'Équation I-6 [36].

$$T_f = T_f^0 \left[ 1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f^0 l_c} \right] \quad \text{Équation I-6}$$

Avec  $T_f$  la température de fusion,  $l_c$  l'épaisseur lamellaire,  $\sigma_e$  l'énergie de surface lamellaire,  $T_f^0$  la température de fusion thermodynamique,  $\Delta H_f^0$  l'enthalpie de fusion massique d'un pseudo cristal parfait et  $\rho_c$  la densité de la phase cristalline.

A partir de cette relation, si l'on mesure l'épaisseur des lamelles cristallines, par exemple par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et les températures de fusion par DSC, on peut ainsi déterminer la valeur de  $T_f^0$ .

### I-2.1.6.2 Construction d'Hoffman-Weeks

La construction d'Hoffman et Weeks [37] est une méthode d'extrapolation qui permet de déterminer  $T_f^0$  à partir des  $T_f$  mesurées en condition isotherme. La construction se fait par extrapolation de  $T_f = f(T_c)$  et  $T_f^0$  se lit à l'intersection de  $T_f = f(T_c)$  et  $T_f = T_c$ .

Il existe deux formes de l'extrapolation d'Hoffman-Weeks:

- La forme linéaire qui est obtenue par régression linéaire (Équation I-7).

$$T_f = \frac{T_c}{\gamma} + T_f^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \quad \text{Équation I-7}$$

- La forme non-linéaire qui est obtenue à partir de l'équation de Gibbs- Thompson (Équation I-8).

$$\frac{T_f^0}{T_f^0 - T_f} = \gamma \left( \frac{T_f^0}{T_f^0 - T_c} + \alpha \right) \quad \text{Équation I-8}$$

La construction d'Hoffman-Weeks est certainement la méthode la plus utilisée pour la détermination de  $T_f^0$ . Cependant, elle n'est pas la plus précise. En effet, l'alignement des  $T_f$  peut être perturbé par de nombreux facteurs. Par exemple, à faible degré de surfusion, il est fréquent d'observer un épaississement des lamelles cristallines dû à ce que l'on appelle la cristallisation secondaire. A la suite de quoi, les valeurs de  $T_f$  augmentent (en accord avec l'équation de Gibbs-Thomson) et ne sont plus lié directement à  $T_c$ . Lorsque le degré de surfusion est élevé, la cristallisation peut débuter avant d'atteindre la température de cristallisation souhaitée, ce qui peut engendrer la formation de lamelles cristallines de différentes tailles.

## I-2.2 Théorie de germination-croissance

### I-2.2.1 Germination

La germination est la première étape de la cristallisation. Elle est également appelée "nucléation". Cette étape consiste à la formation de germes cristallins à partir desquels vont pourvoir se développer les sphérolites.

La germination s'explique d'un point de vue énergétique (Figure I-13) par l'Équation I-9 ou  $\Delta G^*$  est l'enthalpie libre du système,  $\Delta G_s$  est l'enthalpie libre associé à l'interface entre le cristal et le fondu, et  $\Delta G_v$  l'enthalpie libre associée à la transformation d'un volume de fondu en cristal [38].

Lorsque les macromolécules en mouvement forment un germe dont la valeur d'enthalpie libre et la taille sont égales aux valeurs limites de la formation d'un germe stable, cette entité cristallisera.

$$\Delta G^* = \Delta G_s + \Delta G_v \quad \text{Équation I-9}$$

Si un germe formé a un diamètre inférieur au diamètre critique ( $r < r^*$ ), il aura tendance à se dissocier et à diminuer l'énergie du système. Par contre si un germe formé a un diamètre supérieur au diamètre critique ( $r > r^*$ ), il aura tendance à croître de manière à diminuer l'énergie du système (Figure I-13). Par ailleurs, plus le degré de surfusion est élevé plus le diamètre critique diminue et donc plus la germination est favorisée.

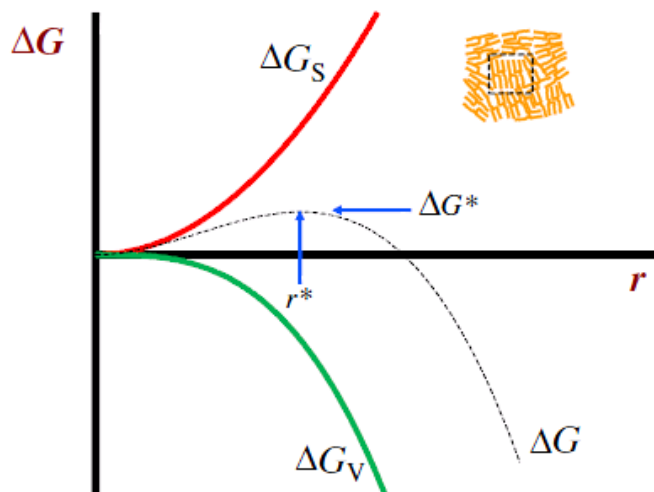


Figure I-13 Diagramme des variations d'énergie libre en fonction du diamètre d'un noyau pour un polymère en surfusion [39]

Il existe deux types de germination, **homogène** et **hétérogène**.

- La **germination homogène** correspond à la formation d'un germe stable à partir d'une organisation des chaînes macromoléculaires entre elles, à un degré de surfusion donné.
- La **germination hétérogène** correspond à la formation d'un germe stable sur un corps étranger (résidus cristallins, impuretés, résidus catalytiques, charges...).

Ces deux types de germination donnent lieu à trois types de géométrie de germes (Figure I-14):

- Le germe *primaire*, qui correspond à la création d'un germe stable, soit à partir des macromolécules elles-mêmes, la germination est donc **homogène**, soit après dépôt d'un segment sur un substrat existant dans le fondu (corps étranger ou entité cristalline préexistante), la germination est donc **hétérogène**. Il est le point de départ de toute formation d'une entité cristalline.
- Le germe *secondaire*, qui correspond au dépôt d'un segment sur la surface d'une entité cristalline pour la formation d'une nouvelle couche. La germination est **hétérogène**.
- Le germe *tertiaire*, qui correspond au dépôt d'un segment aux creux d'une marche formée par un substrat et/ou un germe secondaire ou tertiaire, complétion d'une couche. La germination est **hétérogène**.

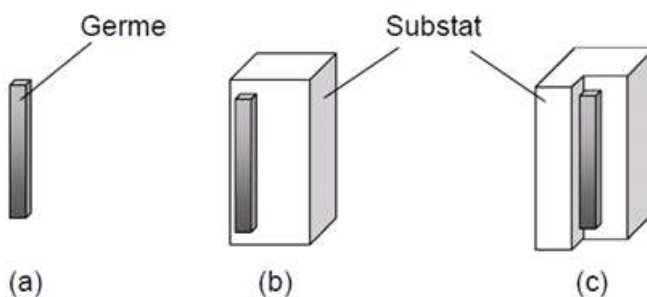


Figure I-14 Différents types de germination, a) germination primaire, b) germination secondaire, c) germination tertiaire

La formation de germes est donc fortement liée à la capacité de mouvement des macromolécules dans le polymère en surfusion. On appelle ce phénomène **diffusion**.

Dans un polymère la germination prend place entre  $T_\infty$  (Équation I-10), qui représente la température à laquelle tout mouvement Brownien est rendu impossible (la diffusion est nulle et les macromolécules sont figées) et  $\Delta T^*$  qui est le degré de surfusion critique pour la formation d'un germe primaire que l'on considère de manière générale égal à  $T_f^0$  (Équation I-3).

$$T_\infty = T_g - 30 \quad \text{Équation I-10}$$

La germination va donc être directement influencée par le degré de surfusion. Si l'on considère que les effets de diffusion sont intimement liés à la température (Figure I-15), la formation de germes stables à des températures proches de la température de fusion est très faible. Ceci est du à une forte agitation macromoléculaire. La formation de germes s'intensifie lorsque le degré de surfusion augmente, car inversement l'agitation macromoléculaire diminue. Enfin à une certaine température, l'augmentation de la viscosité dans le fondu réduit la diffusion jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur nulle (à  $T_\infty$ ), où il n'y a plus d'agitation macromoléculaire possible.

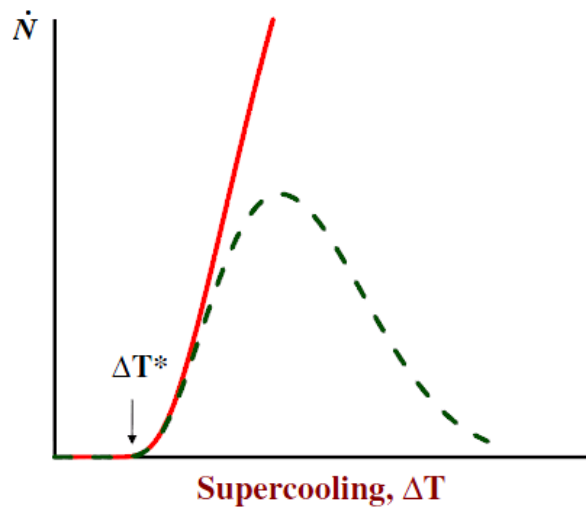


Figure I-15. Diagramme représentant la vitesse de formation de noyaux stables en fonction du degré de surfusion. Le trait plein représente la prédiction sans considérer la diffusion. Le trait en pointillé représente la prédiction considérant la diffusion [39].

De manière générale, le taux de germination ( $\dot{N}$ ) peut être exprimé selon l'Équation I-11, d'après la théorie de germination.

$$\dot{N} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-11}$$

Avec  $N_0$  un facteur pré-exponentiel,  $\Delta G^*$  est l'énergie d'activation d'un germe stable,  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Si l'on considère les phénomènes de diffusion associés au mouvement des macromolécules dans le cas de polymères,  $N_0$  peut être défini par l'Équation I-12, proposé par Turnbull et Fischer [40].

$$N_0 = n \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{diff}^*}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-12}$$

Avec  $n$  le nombre de macromolécules dans le volume considéré, et  $\Delta G_{diff}^*$  l'énergie d'activation associée à la diffusion des macromolécules dans l'interface solide-liquide

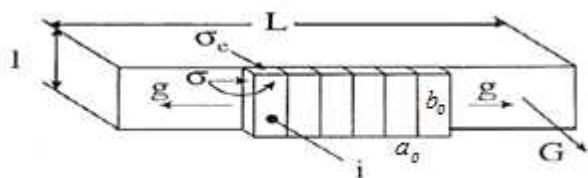
### I-2.2.2 Croissance: Théorie d'Hoffman-Lauritzen

Le terme de croissance caractérise l'accroissement d'une lamelle cristalline. La croissance se fait par dépôt de nouveaux germes secondaires à la surface de la lamelle en croissance puis par dépôt de germes tertiaires sur toute la largeur de la lamelle.



Figure I-16 illustre la croissance d'une lamelle cristalline selon la théorie de nucléation secondaire proposée par Hoffman et Lauritzen.

Développée dans les années soixante, elle a fait l'objet de nombreuses révisions dont la dernière en date par Hoffman et Miller [41]. Elle est encore aujourd'hui la théorie dominante utilisée pour décrire le phénomène de croissance. Elle permet de calculer la vitesse de croissance sphérolitique linéaire  $G$ , habituellement observée par l'expérience, en fonction du degré de surfusion.



- $i$  la vitesse de dépôt de germes secondaires.
- $j$  la vitesse de complétion de la couche.
- $L$  la largeur de la lamelle cristalline
- $l$  l'épaisseur de la lamelle cristalline
- $\sigma_e$  l'énergie libre de repliement du cristal
- $\sigma$  l'énergie libre d'interface cristal/fondu
- $g$  est la vitesse de croissance latérale
- $G$  est la vitesse de croissance de la lamelle
- $a_0$  est la largeur d'un segment
- $b_0$  est l'épaisseur d'un segment

Figure I-16. Lamelle en croissance selon la théorie d'Hoffman et Lauritzen

Si l'on considère que la croissance s'effectue selon un mécanisme de nucléation secondaire, il existe alors trois régimes qui régissent la vitesse de croissance selon le degré de surfusion considéré (Figure I-17).

- Régime 1, ou  $j \gg iL^2$

Le régime 1 est observé à faible surfusion où la germination est très difficile. On parle de mononucléation. Dans cette situation, la vitesse de dépôt de germe secondaire  $i$  est très faible en comparaison de la complétion des couches  $j$ . Chaque couche est complétée avant le dépôt d'un nouveau germe secondaire. De ce fait,  $G$  est limité par la vitesse de dépôt de germes secondaires.  $G \propto i$ .

- Régime 2, ou  $j \approx iL^2$

Le régime 2 est observé à surfusion modérée. La vitesse de dépôt de germe  $i$  et la vitesse de complétion de couches  $j$  sont équivalentes. La croissance des lamelles se fait simultanément dans le sens de la largeur et dans le sens de la longueur.  $G \propto (ij)^{1/2}$

- Régime 3, ou  $j \ll iL^2$

Le régime 3 est observé à surfusion élevée. La vitesse de dépôt des germes secondaires  $i$  est très élevée et la croissance des lamelles se fait par plusieurs dépôts de germes secondaires sur une même couche cristalline. Dans ce  $G$  est régi par la germination secondaire.  $G \propto i$

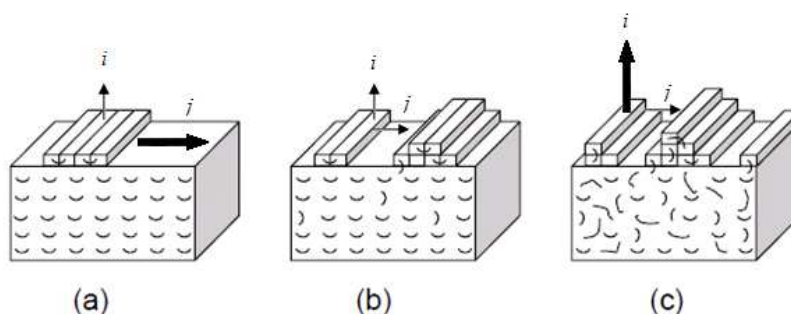


Figure I-17. Régimes de croissance, a) Régime I, b) Régime II, c) Régime III

La mise en équation de la théorie de nucléation secondaire est basée, d'une part sur le transport des chaînes macromoléculaires dans le fondu (diffusion) et d'autre part, sur la vitesse de dépôt des germes à la surface de la lamelle en croissance selon l'Équation I-13.

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_t}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \quad \text{Équation I-13}$$

La première exponentielle représente le terme de diffusion des chaînes macromoléculaires. En effet, pour qu'un segment de chaîne puisse se déposer sur la lamelle en croissance, il faut que toute la chaîne se déplace vers la surface de la lamelle. Le contenu de la première exponentielle peut donc être défini comme un facteur de "retard". Il traduit la réduction de mobilité des chaînes lorsque la température diminue.

$\Delta G_t$  est l'énergie d'activation gouvernant le transport de la chaîne vers la surface du cristal, qui s'exprime selon la loi empirique présentée Équation I-14.

$$\Delta G_t = \frac{U^* T}{T - T_\infty} \quad \text{Équation I-14}$$

Avec  $U^*$  l'énergie d'activation apparente du mouvement des macromolécules qui est de manière générale fixée à 1500cal/mol correspondant à 6284J/mol pour tous les polymères et  $T_\infty$  la température à laquelle tout mouvement moléculaire cesse.

La deuxième exponentielle caractérise la déposition des germes à la surface de la lamelle. Ou  $\Delta G^*$  représente la variation d'enthalpie libre liée au dépôt d'un germe à la surface d'une lamelle.

$\Delta G^*$  s'exprime selon l'Équation I-15.

$$\Delta G^* = \frac{j b_0 \sigma \sigma_e}{\Delta G} \quad \text{Équation I-15}$$

Avec  $j$  caractéristiques du type de régime de croissance qui prend une valeur de  $j=4$  dans le cas des Régime I et du Régime III, et une valeur de  $j=2$  dans le cas du Régime II.

$\Delta G$  correspond à la variation d'énergie libre de transition selon l'Équation I-16.

$$\Delta G = \frac{\Delta h^0 \Delta T}{T_f^0} \quad \text{Équation I-16}$$

Avec  $\Delta h^0$  l'enthalpie de fusion thermodynamique par unité de volume.

Si l'on remplace dans l'Équation I-13  $\Delta G_t$  et  $\Delta G^*$  par les lois présentées Équation I-14, Équation I-15 et Équation I-16, on obtient une première version de l'équation d'Hoffman et Lauritzen.

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{j b_0 \sigma \sigma_e T_f^0}{\Delta h^0 k_B}\right) \quad \text{Équation I-17}$$

Pour simplifier son utilisation on introduit la constante  $K_g$  correspondant à l'Équation I-18.

$$K_g = \frac{j b_0 \sigma \sigma_e T_f^0}{\Delta h^0 k_B} \quad \text{Équation I-18}$$

On obtient ainsi la version classique de l'équation d'Hoffman et Lauritzen (Équation I-19).

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T \Delta T \cdot f}\right) \quad \text{Équation I-19}$$

Avec  $f$  le facteur permettant de corriger la variation d'enthalpie de fusion en fonction de la température (Équation I-20).

$$f = \frac{2T}{T_f^0 + T} \quad \text{Équation I-20}$$

Expérimentalement, l'expression d'Hoffman et Lauritzen permet donc de modéliser la gaussienne de cristallisation souvent observée, en mesurant la vitesse de croissance des sphérolites (Figure I-18). Comme précédemment exprimée, la cristallisation prend place entre  $T_f^0$  et  $T_\infty$ .

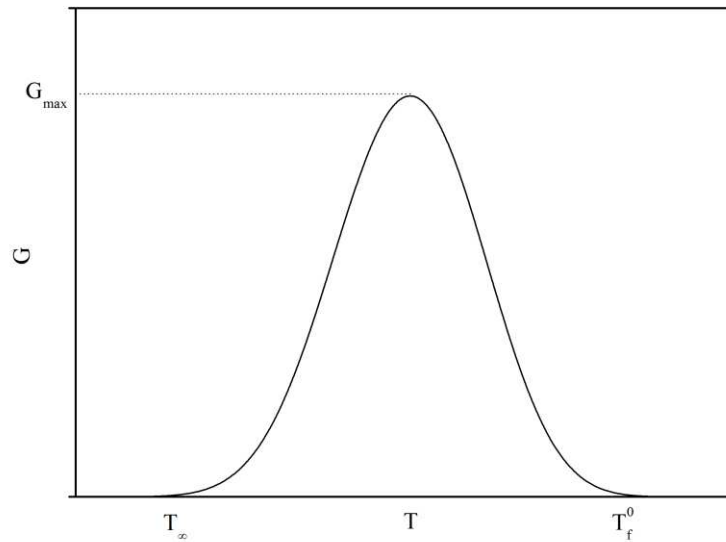


Figure I-18. Vitesse de croissance sphérolitique

La linéarisation de l'équation d'Hoffman et Lauritzen permet d'observer les changements de régime de cristallisation, comme présenté sur la Figure I-19. On peut observer un changement de pente d'ordre 2 au passage de chaque régime correspondant à  $j$  dans l'Équation I-18.

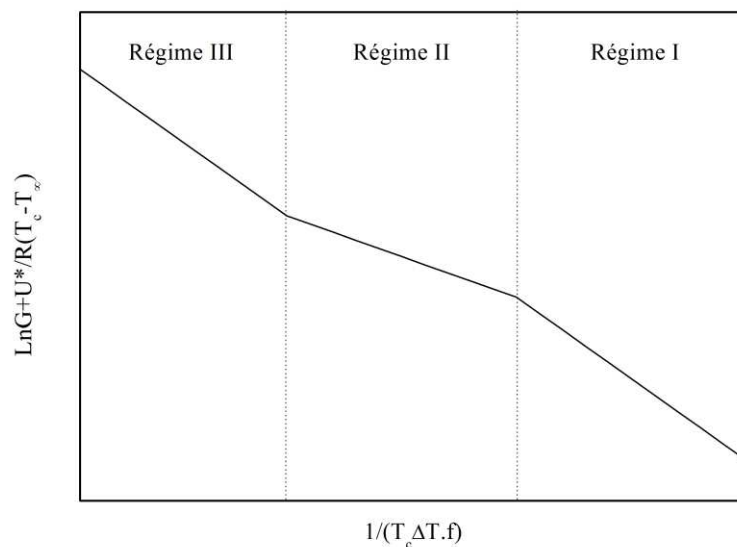


Figure I-19. Régime de croissance sphérolitique

La valeur de  $Kg$  prend donc la signification suivante :

Pour les Régimes I et III (Équation I-21).

$$Kg = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m^0}{\Delta h^0 k_b} \quad \text{Équation I-21}$$

Pour le Régime II (Équation I-22).

$$Kg = \frac{2b_0\sigma\sigma_e T_m^0}{\Delta h^0 k_b} \quad \text{Équation I-22}$$

Où d'après la relation de Thomas-Stavely (Équation I-23).

$$\sigma = \alpha' \cdot \Delta H^0 \cdot \sqrt{a_0 b_0} \quad \text{Équation I-23}$$

Avec  $\alpha'$  qui est une constante empirique comprise entre 0,1 et 0,3.

### I-2.3 Modèles globaux de cristallisation

La majorité des modèles globaux de cristallisation, que ce soit dans des conditions isothermes ou non-isothermes, sont basés sur des travaux menés entre les années trente et quarante parallèlement par Kolmogorov, Avrami et Evans [42-46].

Ces modèles permettent de déterminer le taux de transformation relatif  $\alpha$  qui correspond à la fraction d'un volume considéré, transformé en volume cristallin en fonction du temps ou de la température selon l'Équation I-24.

$$\alpha = \frac{v_c(t, T)}{v_{tot}} = \frac{X_c}{\Delta h^0} \quad \text{Équation I-24}$$

La théorie de Kolmogorov-Avrami-Evans permet d'obtenir une forme mathématique du problème illustré Figure I-20.

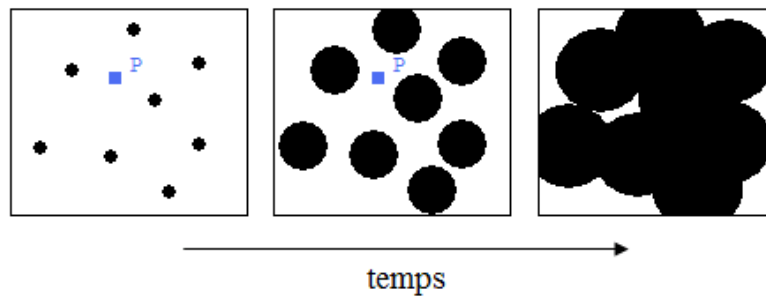


Figure I-20. Illustration de la croissance sphéroïtite, dans le cas de l'équation d'Avrami

Le problème est posé de la façon suivante, la cristallisation débute par l'apparition de germes de manière aléatoire qui se propagent de façon circulaire jusqu'à l'occupation totale de l'espace. Les fondements mathématiques pour résoudre ce problème utilisent une approche probabiliste basée sur le processus ponctuel de Poisson. Cette problématique est souvent comparée à la chute de gouttes de pluie sur un lac, créant des ondes circulaires qui s'accroissent. Le problème peut-être posé de la manière suivante : quelle est la probabilité que le nombre d'ondes qui passent par un point arbitraire P jusqu'à un temps  $t$  soit exactement  $c$ ?

Ce problème, résolu pour la première fois par Poisson en 1837, est connu sous le nom de distribution de Poisson (Équation I-25).

$$p(c) = \frac{\exp(-E)E^c}{c!} \quad \text{Équation I-25}$$

Avec  $E$  le nombre moyen d'ondes qui sont passées par P.

Inversement, la probabilité qu'aucune onde ne passe par P s'écrit suivant l'Équation I-26.

$$p(0) = \exp(-E) \quad \text{Équation I-26}$$

Dans le cas de cristallisation, les hypothèses suivantes sont prises en compte pour définir les limites du problème :

- Les germes sont répartis de manière aléatoire dans le volume
- Il n'y a pas de temps d'induction, les germes débutent leur croissance dès leur formation.
- Les germes formés ne peuvent disparaître si et seulement si ils sont absorbés par une entité en croissance.
- La géométrie des entités en croissance est imposée selon la dimension considérée : bâtonnets pour une croissance 1D, disques pour une croissance 2D, sphères pour une croissance 3D.
- La cristallisation secondaire n'est pas prise en compte. Ce qui implique que l'on considère les entités formées comme étant totalement cristallines.

Dans ce contexte,  $p(0)$  représente donc les points qui se situent dans la phase amorphe et donc non transformée. Si  $\alpha$  est la fraction cristalline (ou transformée) alors  $p(0)$  correspond à  $1-\alpha$ , on obtient ainsi l'Équation I-27 .

$$1 - \alpha = p(0) = \exp(-E) \quad \text{Équation I-27}$$

Avec  $E$  une fonction purement géométrique, qui est liée à la croissance des sphérolites dans le temps. C'est-à-dire qu'elle ne tient pas compte de réalité physique tel que le phénomène de compactage lorsque les sphérolites se rencontrent. Les sphérolites selon  $E$  peuvent donc se recouvrir les uns sur les autres.  $E$  est la fonction de la croissance virtuelle des sphérolites selon l'Équation I-28.

$$E(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left[ \int_{t'}^t G(v) dv \right]^3 dt' \quad \text{Équation I-28}$$

Avec  $\dot{N}$  le taux de germination par unité de volume et de temps (avec  $\dot{N}=qN$ , ou  $q$  est la fréquence d'activation des germes et  $N$  le nombre de germes par unité de volume) et  $G$  la vitesse de croissance des sphérolites.

La combinaison de l'Équation I-27 et l'Équation I-28 donne la forme générale de l'Equation de Kolmogorov-Avrami-Evans. Cette forme décrite par l'Équation I-29 permet de tenir compte du compactage des sphérolites.

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left[ \int_{t'}^t G(v) dv \right]^3 dt' \right\} \quad \text{Équation I-29}$$

### I-2.3.1 Cas isotherme: Théorie d'Avrami

L'équation d'Avrami [43-45] obtenue à partir de l'Équation I-29 est applicable de façon générale à tout type de cristallisation. Sa simplicité d'application en fait encore aujourd'hui la méthode la plus utilisée pour obtenir des informations quantitatives sur la cinétique de cristallisation des polymères. Cependant, les résultats obtenus par cette méthode sont souvent mal interprétés car les hypothèses et limites qu'elle impose ne sont pas ou peu considérées. Les étapes utilisées dans la construction de l'équation d'Avrami permettent de souligner l'influence des différents paramètres.

La détermination de l'équation d'Avrami consiste à trouver la forme de la fonction  $E$  dans l'Équation I-27 selon la géométrie ou les conditions de germination considérées.

En conditions isothermes, on estime que la vitesse de croissance des sphérolites  $G$  est constante.

Si l'on se place dans un cas de germination simple où tous les germes sont formés instantanément à  $t=0$ , soit une germination **hétérogène ou instantanée**.

On a  $q=1$  et donc  $\dot{N}=N$

Pour une géométrie en 2D, formation de disque,  $E$  est s'écrit selon l'Équation I-30.

$$E = \pi G^2 N t^2 \tag{Équation I-30}$$

Avec  $N$  en nombre de germes/m<sup>2</sup>

Pour une géométrie en 3D, formation de sphère,  $E$  s'écrit selon l'Équation I-31.

$$E = \frac{4\pi}{3} G^3 N t^3 \tag{Équation I-31}$$

Avec  $N$  en nombre de germes/m<sup>3</sup>

Si l'on se place maintenant dans un cas de germination complexe, où le nombre de germes est formé à une vitesse constante  $\dot{N}$  au cours de la transformation, soit une germination **homogène ou sporadique**.

Pour une géométrie en 2D, formation de disque,  $E$  s'écrit selon l'Équation I-32.

$$E = \frac{\pi}{3} G^2 \dot{N} t^3 \tag{Équation I-32}$$

Avec  $\dot{N}$  en nombre de germes/m<sup>2</sup>.s

Pour une géométrie en 3D, formation de sphère,  $E$  s'écrit selon l'Équation I-33.

$$E = \frac{\pi}{3} G^3 \dot{N} t^4 \tag{Équation I-33}$$

Avec  $\dot{N}$  en nombre de germes/m<sup>3</sup>.s

On peut extraire une forme générale de l'équation selon l'Équation I-34.

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_A t^n) \tag{Équation I-34}$$

Avec  $k_A$  la constante d'Avrami et  $n$  l'exposant d'Avrami.

Les Tableau I-3 et Tableau I-4 récapitulent les valeurs d'exposant  $n$  et les formes prises par la constante  $k_A$ , pour les cas considérés.

Tableau I-3 Exposant d'Avrami

| Géométrie de croissance | Germination hétérogène | Germination homogène |
|-------------------------|------------------------|----------------------|
| <b>3D (sphères)</b>     | 3                      | 4                    |
| <b>2D (disques)</b>     | 2                      | 3                    |
| <b>1D (bâtonnets)</b>   | 1                      | 2                    |

Tableau I-4 Constante d'Avrami

| Géométrie de croissance | Germination hétérogène | Germination homogène        |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>3D (sphères)</b>     | $\frac{4\pi N G^3}{3}$ | $\frac{\pi \dot{N} G^3}{3}$ |
| <b>2D (disques)</b>     | $\pi G^2 N$            | $\frac{\pi \dot{N} G^2}{3}$ |
| <b>1D (bâtonnets)</b>   | $NG$                   | $\frac{1}{2} \dot{N} G$     |

La démonstration de l'équation d'Avrami montre que l'exposant  $n$  est seulement dépendant du type de germination et de la géométrie considérée, mais en aucun cas du taux de germination. Par contre, la constante  $k_A$  est, elle, dépendante de la forme des entités cristallines formées, du type de germination, mais aussi du taux de germination.

Dans les cas présentés, la vitesse de croissance  $G$  est considérée constante. Par conséquent, la germination à la surface des entités en croissance est le seul facteur qui maintient la croissance  $G$ .

L'équation d'Hoffman et Lauritzen montre que la croissance n'est pas seulement gouvernée par le dépôt de germe à la surface d'une entité en croissance, mais aussi par la diffusion des chaînes macromoléculaires dans le fondu. Il existe plusieurs cas où le facteur de diffusion peut influencer sur la vitesse de croissance et donc faire varier  $G$  au cours du temps. Par exemple, des gradients de température dans le fondu peuvent influencer sur le paramètre de diffusion. Un exemple bien connu est la transcristallisation.

Afin de résoudre ces problèmes, on utilise généralement l'Équation I-35.

$$G = \left[ \frac{2\kappa}{t} \right]^{1/2} \quad \text{Équation I-35}$$

Où  $\kappa$  est la constante de diffusion.

En conséquence, l'exposant d'Avrami  $n$  va varier d'un facteur de  $1/2$ . Le Tableau I-5 représente les valeurs prises par l'exposant selon différentes configurations.

Tableau I-5 Autres valeurs prises par l'exposant d'Avrami

| Exposant d'Avrami | Géométrie de croissance | Type de germination | Terme gouvernant |
|-------------------|-------------------------|---------------------|------------------|
| 0,5               | Bâtonnet                | Hétérogène          | Diffusion        |
| 1                 | Bâtonnet                | Hétérogène          | Germination      |
| 1,5               | Bâtonnet                | Homogène            | Diffusion        |
| 2                 | Bâtonnet                | Homogène            | Germination      |
| 1                 | Disques                 | Hétérogène          | Diffusion        |
| 2                 | Disques                 | Hétérogène          | Germination      |
| 2                 | Disques                 | Homogène            | Diffusion        |
| 3                 | Disques                 | Homogène            | Germination      |
| 1,5               | Sphères                 | Hétérogène          | Diffusion        |
| 2,5               | Sphères                 | Homogène            | Diffusion        |
| 3                 | Sphères                 | Hétérogène          | Germination      |
| 4                 | Sphères                 | Homogène            | Germination      |

### I-2.3.2 Cas non-isotherme à vitesse de refroidissement constante: Théorie d'Ozawa

La théorie d'Ozawa [47] décrit la cinétique de cristallisation pour un refroidissement à vitesse constante. Dans ce cas la température diminue, donc la vitesse de croissance  $G$  et la fréquence d'activation des germes  $q$  varient. La théorie d'Ozawa émet l'hypothèse supplémentaire que  $G$  et  $q$  vont évoluer de la même manière (hypothèse isocinétique), soit  $G(T)/\dot{N}(T) = cte$ .

Le modèle d'Ozawa s'écrit alors selon l'Équation I-36.

$$\alpha(T) = 1 - \exp \left( - \frac{k_o}{\phi^m} \right) \quad \text{Équation I-36}$$

Avec  $m$  et  $k_o$  l'exposant et la constante d'Ozawa, et  $\phi$  la vitesse de refroidissement linéaire.

### I-2.3.3 Cas non-isotherme à vitesse de refroidissement quelconque: Théorie de Nakamura

La théorie de Nakamura [48, 49] permet de décrire la cinétique de cristallisation lors de refroidissements complexes. Elle est également basée sur l'hypothèse isocinétique et s'écrit selon l'Équation I-37.

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left( - \int_0^t k_N (T) dt \right)^n \quad \text{Équation I-37}$$

Avec  $k_N$  la constante de Nakamura et  $n$  l'exposant d'Avrami.

La constante de Nakamura étant directement liée à la constante d'Avrami par l'Équation I-38.

$$k_N = k_A^{1/n} \quad \text{Équation I-38}$$

### I-2.3.4 Autres modèles

Il existe de nombreuses autres variantes issues de l'application de l'équation de Kolmogorov-Avrami-Evans à l'étude de la cristallisation.

Dans le **cas isotherme**, on trouve :

Le modèle proposé par Tobin [50-52] qui est basé sur une plus grande considération des phénomènes liés au compactage des sphérolites (Équation I-39).

$$\alpha(t) = \frac{k_T t^{n_T}}{1 + k_T t^{n_T}} \quad \text{Équation I-39}$$

Avec  $n_T$  et  $k_T$ , l'exposant et constante de Tobin.

Dans le **cas non-isotherme**, on trouve :

L'approche proposée par Jeziorny [53], qui applique l'équation d'Avrami au cas non-isotherme. Il tient compte de la vitesse de refroidissement dans le calcul de la constante de vitesse selon l'Équation I-40.

$$\ln k_J = \frac{k_A}{\phi} \quad \text{Équation I-40}$$

On peut également citer, le modèle proposé par Liu et Mo [54] qui ont combiné l'équation d'Avrami et l'équation d'Ozawa (Équation I-41).

$$\left( \frac{k_O}{k_A} \right)^{1/n_A} = \phi t^m \quad \text{Équation I-41}$$



## I-3 Le Polylactide (PLA)

### I-3.1 Généralités

Le polyacide lactique (PLA) est souvent présenté comme un nouveau polymère. Il a été synthétisé pour la première fois en 1845 par Théophile-Jules Pelouze suite à la condensation de l'acide lactique [6]. En 1932, W.H. Carothers et al. ont développé une méthode de polymérisation de l'acide lactique [55]. Elle fut brevetée par DuPont™ en 1954. Le prix élevé de ce PLA de première génération a limité son utilisation au domaine biomédical. Du fait de sa biocompatibilité, il fut utilisé pour le développement de fil de suture, d'implants, ou de dispositif de relargage médicamenteux.

Le tournant majeur arrive dans les années 90. Cargill Inc. développe une méthode de polymérisation du PLA par réaction d'ouverture de cycle à partir du dimère lactide [56, 57], permettant l'obtention de haute masse moléculaire. Cette méthode a l'avantage d'être bien adaptée à un développement commercial. De ce fait, en 1997 Cargill Inc. et Dow Chemical company forment une joint-venture Cargill-Dow LLC afin de produire du PLA en grande quantité, sous le nom commercial NatureWorks™. Cette nouvelle disponibilité du PLA associée à l'augmentation de la demande pour des produits plus "verts" et moins dépendants des ressources pétrolières engendre un engouement de la recherche pour ce matériau. Il connaît dès le début des années 2000 un essor considérable.

Aujourd'hui, le PLA est considéré comme l'alternative biosourcée et biodégradable la plus crédible pour remplacer les polymères classiques dans de nombreuses applications. Cependant, de nombreux verrous scientifiques en termes de formulation et de mise en œuvre doivent encore être levés afin d'obtenir les propriétés nécessaires à l'élargissement de son domaine d'applications. Les études les plus optimistes montrent que le PLA et ses dérivés, peuvent être utilisés pour des produits non-durables (films et emballages), des produits semi-durables et durables (bouteilles, textiles, tuyauterie, ou biens de consommation courante) ou encore des produits de hautes performances (Automobiles, électronique...) [58].

### I-3.2 Synthèse

Il existe plusieurs méthodes d'obtention de PLA de masses moléculaires élevées (Figure I-21). Soit par polycondensation directe de l'acide lactique comme originellement effectuée par Carothers [55] associée à l'utilisation d'allongeur de chaînes, soit par polycondensation associée à une distillation azéotrope de l'eau formée lors de la réaction [59, 60], soit par polymérisation avec ouverture de cycle à partir de lactide (ROP pour "Ring Opening Polymerization").

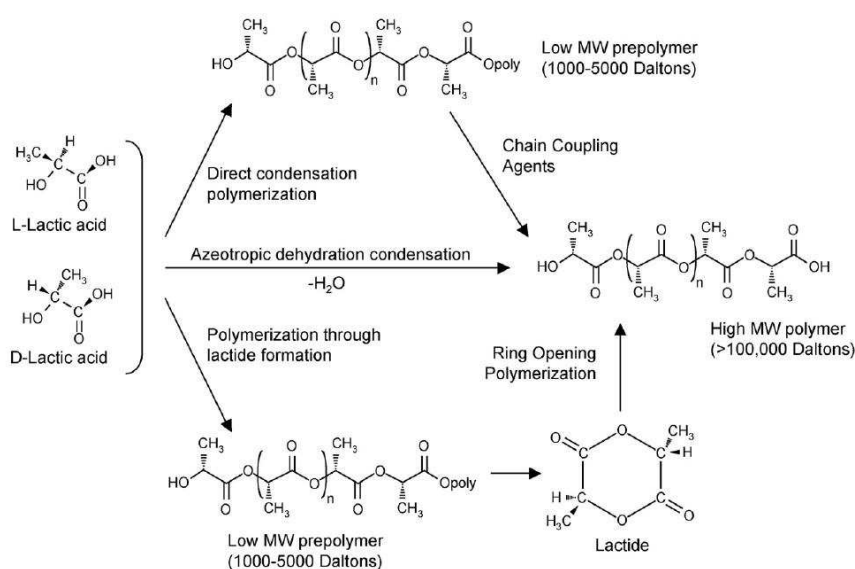


Figure I-21. Voies de synthèse du PLA [61]

### I-3.2.1 Polycondensation de l'acide lactique

La synthèse du polyacide lactique s'effectue par estérification (Figure I-22). Néanmoins, celle-ci nécessite de forts taux de conversion afin d'obtenir des masses moléculaires élevées.

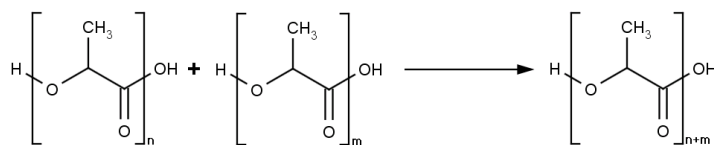


Figure I-22. Formation de PLA par estérification

L'acide lactique est une molécule chirale composée d'un carbone asymétrique. Il présente donc deux formes énantiomériques [5]: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I-23). L'acide lactique est généralement obtenu par fermentation bactériennes, directement à partir de sucre ou d'amidon, et génère 99,5% d'énantiomère L. Il peut également être obtenu par voie chimique. Sa synthèse produit un mélange racémique composé de 50% de chaque énantiomère.

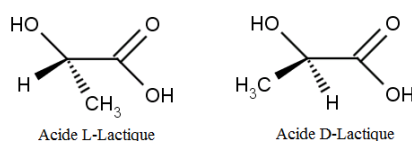


Figure I-23. Enantiomère d'acide lactique

La polycondensation du PLA est un équilibre chimique qui engendre le dégagement d'une molécule d'eau pour chaque monomère réagissant. Le PLA est également fortement hydrolysable, ceci est dû à la présence d'une liaison C-O dans sa chaîne. De ce fait, la production d'eau va limiter l'augmentation de la masse moléculaire au fur et à mesure que la réaction avance par un mécanisme de dépolymérisation-recombinaison et ce, jusqu'à l'état d'équilibre. De plus, des impuretés telles que l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation des sucres lors de la formation de l'acide lactique peuvent également accélérer la dépolymérisation.

Afin d'atteindre des masses moléculaires élevées, il existe plusieurs méthodes. Tout d'abord on peut considérer l'utilisation d'allongeur de chaîne comme par exemple le diisocyanate [62]. Il permet après avoir atteint l'équilibre réactionnel de combiner entre elles toutes les chaînes de prépolymère contenues dans le milieu réactionnel.

Une autre méthode brevetée par Mitsui Chemicals Inc. [63] consiste à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation par distillation azeotropique afin de faire tendre l'équilibre réactionnel vers la formation de PLA.

### I-3.2.2 Polymérisation par ouverture de cycle de lactide -ROP-

La polymérisation par ouverture de cycle est à ce jour la meilleure méthode de synthèse du PLA et la plus utilisée. Elle permet de contrôler de manière précise la masse moléculaire et donc d'ajuster certaines propriétés [6]. Néanmoins, elle nécessite plusieurs étapes. Il faut préalablement former le dimère lactide qui va jouer le rôle de monomère, mais aussi intégrer diverses étapes de purification dans la chaîne de fabrication.

Le lactide est un produit dont la commercialisation est déjà largement développée dans l'industrie chimique et alimentaire. Il ne nécessite donc pas de circuit de fabrication particulier, et ne présente aucun handicap au développement de cette technique en milieu industriel.

Il est le dimère cyclique de l'acide lactique et est naturellement composé de deux molécules d'acide lactique. Il est obtenu par dépolymérisation de PLA de faibles masses moléculaires après polycondensation directe de l'acide lactique.

Il présente donc de la même manière que son monomère une chiralité puisqu'il contient deux carbones asymétriques. Il est donc possible d'obtenir trois formes énantiomériques du lactide (Figure I-24), le LL-lactide, le DD-lactide et le LD-lactide également appelé *méso*-lactide.

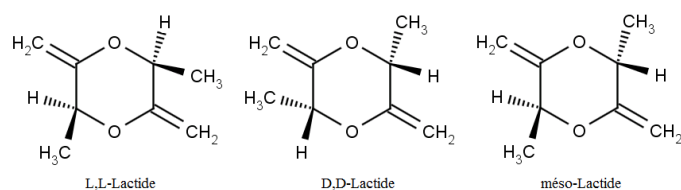


Figure I-24. Enantiomère de Lactide

Lors de la dépolymérisation, les trois formes de lactides sont obtenues dans des proportions prédictibles. D'après les premières études fournies par Cargill Inc. qui a développé cette méthode, si l'on considère  $w_L$  la fraction massique issue d'acide lactique L et  $w_D$  la fraction massique issue d'acide lactique D dans le polymère initial et après dépolymérisation, on devrait obtenir :  $w_L^2$  de L,  $w_D^2$  de D et  $2 w_L w_D$  de méso [64].

La ROP peut se dérouler sous différentes formes : (i) à l'état fondu, (ii) en solution, ou (iii) en masse. Selon différents mécanismes en fonction du type de catalyseur utilisé : (i) polymérisation cationique, (ii) polymérisation anionique, (iii) par mécanisme d'insertion-coordination [65]. Les catalyseurs les plus souvent utilisés sont des acides de Lewis, sous forme de sels organométalliques, à base d'étain, de zinc ou encore d'aluminium pour les plus cités [55, 66-70]. On trouve également les alcoolates métalliques [66, 71, 72] ou encore des acides simples [73].

L'octanoate d'étain ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) est le catalyseur le plus utilisé pour la synthèse du PLA par ROP, via le mécanisme d'insertion-coordination (Figure I-25).

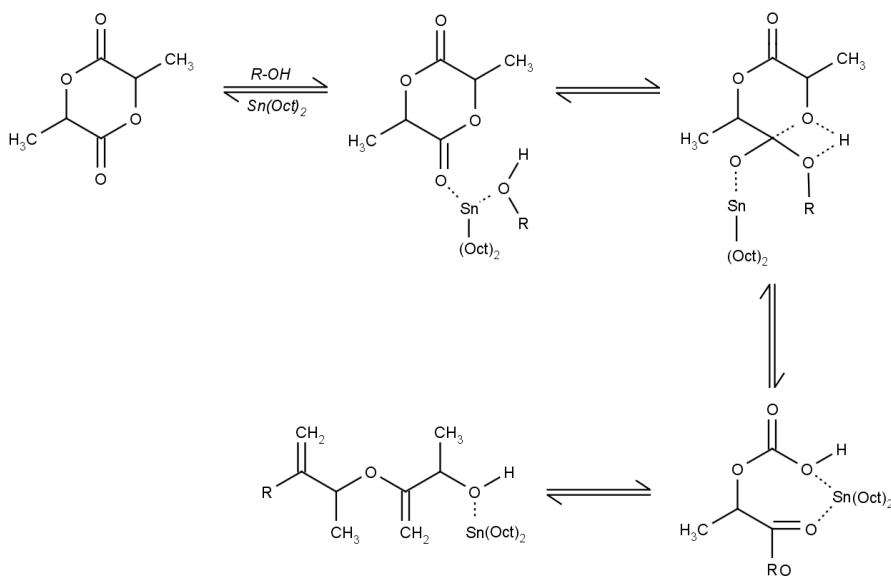


Figure I-25. Mécanisme insertion-coordination par ROP

Il est important d'être attentif au fait que la réaction d'ouverture de cycle est également une réaction réversible. Elle engendre un phénomène de dépolymérisation causé par les réactions de *Trans*-estérifications inter-moléculaires et intra-moléculaires, appelées "backbiting" (Figure I-26). Ces réactions sont néfastes à la formation du polymère. Si elles ne vont pas modifier de manière importante les nombres de chaînes polymères formées, elles vont avoir un rôle majeur sur leur longueur et donc sur la distribution des masses moléculaires. Elles sont donc un facteur limitatif à l'élévation de la masse moléculaire, mais également, à la stabilité thermique du polymère comme nous le verrons plus tard.

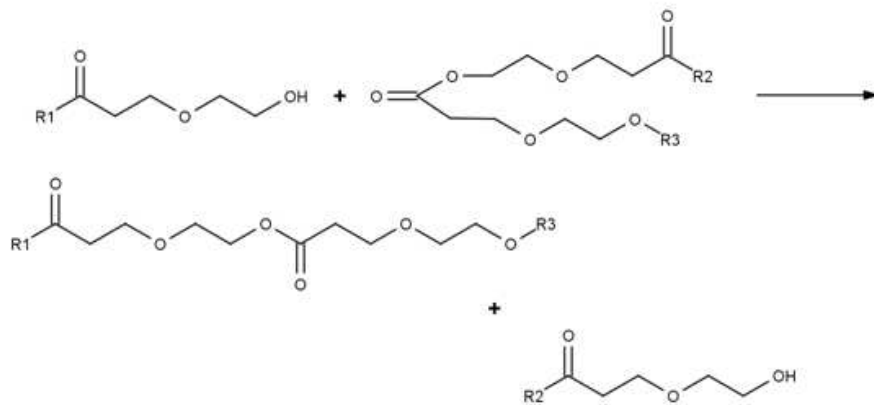
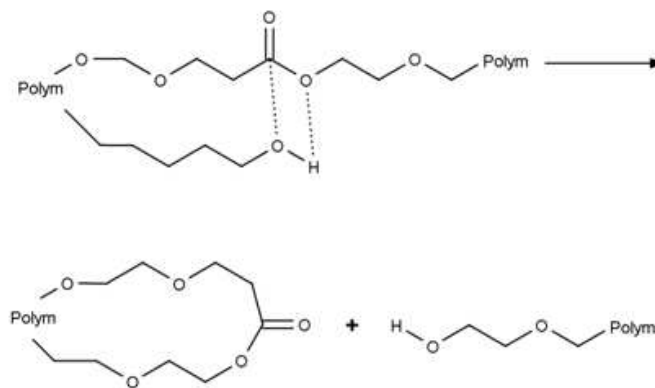
**Transestérification intermoléculaire****Transestérification intramoléculaire (back-biting)**

Figure I-26. Réaction de Trans-estérifications

**I-3.3 Stéréoisomérisation**

Dans le cas du PLA, deux paramètres essentiels conditionnent les propriétés de la chaîne macromoléculaire synthétisée. D'une part sa longueur au travers de sa masse moléculaire, elle peut être ajustée par le choix du mode de synthèse et/ou par le type catalyseur utilisé et d'autre part, par sa formulation énantiomérique. En effet, la quantité d'énantiomère L et D va jouer un rôle important sur sa structure, sa morphologie et ses propriétés.

Nous avons vu précédemment qu'il existe deux formes énantiomériques de l'acide lactique: la forme L et la forme D. La synthèse d'un PLA issu d'une quantité de monomères correspondant à 100% à l'énantiomère L ou à 100% de l'énantiomère D engendre la formation d'un *homopolymère* PLLA ou PDLA. Ils sont considérés comme étant identiques en terme de comportement [74]. En outre, si l'on considère un mélange contenant une certaine quantité de chaque forme énantiomérique, on obtiendra un *copolymère statistique* nommé PDLLA.

Les mêmes observations sont valables lors de la polymérisation par ROP à partir du lactide. Chacun des trois énantiomères peut-être intégrés au mélange. On obtiendra donc soit un PLLA, soit un PDLA, soit un PDLLA, soit P(D,L)LLA (ou P-*méso*-LLA) pour la version méso.

Les formes les plus communes sur le marché sont synthétisées à partir de mélanges composés majoritairement de L-lactide avec de faibles quantités de D-lactide et/ou de méso-lactide. L'énantiomère L étant la forme naturelle et donc la plus disponible, les copolymères de PLA sont toujours formés majoritairement à partir de forme L.

Le contenu de D-lactide ou de méso-lactide dans un mélange de lactide dépend du type de purification employé après dépolymérisation. La purification par recristallisation permet de récupérer le L-lactide et le

D-lactide seulement. Elle élimine la forme méso, qui reste dans le solvant. La purification par distillation permet de récupérer majoritairement la forme L-lactide et méso-lactide [64].

Afin de déterminer la quantité de forme D dans un échantillon, on parle de pureté optique (PO). Elle est définie comme le taux de forme L dans l'échantillon considéré. La PO peut-être estimé selon l'Équation I-42.

$$PO = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \quad \text{Équation I-42}$$

Les crochets représentent les concentrations molaires de chaque forme énantiomère.

De manière générale, on considère la formation de copolymères statistiques par ROP. Le PLLA est la forme la plus régulière pour une chaîne PLA, elle est donc isotactique. La forme isotactique étant la seule capable de cristalliser. Le PLLA sera, en conséquence, la forme la plus cristalline du PLA.

L'introduction d'énantiomère D va engendrer la formation de défaut le long de la chaîne. Ces irrégularités peuvent se trouver sous différentes formes due à une certaine stéréosélectivité. Celle-ci s'opère en fonction du type de catalyseur utilisé ou de la température de synthèse [75]. On peut donc trouver des segments atactiques ou syndiotactiques le long de la chaîne [76, 77]. Eventuellement, si la quantité d'énantiomères D devient trop importante, le temps de cristallisation devient tellement long, que l'on considère que le polymère n'est plus en capacité de cristalliser. Il est donc amorphe [78]. On observe en principe ce phénomène pour  $PO < 0,75$ .

De la même manière, un PLA synthétisé à partir de méso-lactide seul, ou un PLA synthétisé à partir d'une quantité équimolaire de L-lactide et de D-lactide, que l'on appelle PLA racémique (P-*rac*-LA), sont totalement atactiques et donc amorphes.

On trouve également le PLA syndiotactique obtenu par ROP de *méso*-lactide en utilisant un catalyseur à base d'aluminium qui permet la sélectivité [79].

Enfin, il existe une dernière famille que l'on peut appeler des blends énantiomériques ou stéréocomplexes. Ils correspondent à un alliage de PLLA et PDLA homopolymères permettant d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de manière considérable, du fait d'une structure cristalline plus compacte [80]. Cependant, ce matériau n'existe pas en tant que tel sur le marché du fait de la rareté de la forme D et de son coup plus élevé.

### I-3.4 Morphologie et comportement de la forme semi-cristalline

#### I-3.4.1 Structures cristallines

Comme beaucoup de polymères semi-cristallins, le PLA est ce l'on appelle un polymorphe. C'est-à-dire qu'il peut exister sous différentes formes cristallines, selon les conditions de cristallisations appliquées. On dénombre quatre formes cristallines majeures,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ (ou  $\delta$ ),  $\beta$ ,  $\gamma$ .

##### I-3.4.1.1 La forme $\alpha$

La forme  $\alpha$  est la forme la plus commune des structures cristallines du PLA. Elle est généralement formée dans des conditions normales de cristallisation, depuis l'état liquide, l'état solide ou en solution.

La structure cristalline de la forme  $\alpha$  a été étudiée par de nombreux auteurs [81-91], et identifiée comme une forme cristalline orthorhombique ou pseudo-orthorhombique. Elle est de conformation hélicoïdale  $10_3$  très régulière [81, 84] ou  $10_3$  distordue, permettant des interactions entre les groupes méthyles [85, 90] selon les auteurs.

Les paramètres de mailles ( $a, b, c$ ) mesurés par les différents auteurs sont présentés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 Compilation des données disponibles sur la structure cristalline de la forme  $\alpha$ .

| Auteurs                  | Structure cristalline | a (nm) | b (nm) | c (nm) | Conformation                         |
|--------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| De Santis & Kovacs [81]  | Pseudo-orthorhombique | 1,070  | 0,645  | 2,780  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub>          |
| Kalb & Pennings [82]     | Pseudo-orthorhombique | 1,034  | 0,597  | -      | -                                    |
| Hoogsteen et al. [83]    | Pseudo-orthorhombique | 1,060  | 0,610  | 2,880  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub> distordu |
| Kobayashi et al. [85]    | Orthorhombique        | 1,050  | 0,610  | 2,880  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub>          |
| Brizzolara et al. [86]   | Orthorhombique        | 1,060  | 0,605  | 2,880  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub> distordu |
| Miyata & Masuko [87]     | Orthorhombique        | 1,078  | 0,604  | 2,870  | -                                    |
| Iwata & Doi [88]         | Orthorhombique        | 1,070  | 0,615  | -      | -                                    |
| Sasaki & Asakura [90]    | Orthorhombique        | 1,066  | 0,616  | -      | hélicoïdale 10 <sub>3</sub> distordu |
| Kawai et al. [91]        | Orthorhombique        | 1,060  | 0,600  | 2,780  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub> distordu |
| Wasanasuk & Tashiro [92] | Orthorhombique        | 1,086  | 0,620  | 2,886  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub> distordu |

#### I-3.4.1.2 La forme $\alpha'$ ou $\delta$

La démonstration de la forme  $\alpha'$ , ou nouvellement nommée forme  $\delta$ , dans la littérature est relativement récente. Zhang et al. [93] sont les premiers à émettre l'idée qu'il puisse exister une autre phase cristalline que les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , ou  $\gamma$  déjà connues et se développant dans des conditions normales de cristallisation.

Suite à une première publication présentant une analyse de la cinétique de cristallisation par suivi IRFT [94], ils repèrent certaines anomalies sur les spectres. Notamment des variations qui pourraient être attribuées à des changements structuraux de la phase cristalline, pour des échantillons cristallisés à des températures inférieures à 120°C. Une caractérisation plus détaillée combinant des résultats obtenus par DSC, IRFT, Raman spectroscopie, WAXS, SAXS, mais particulièrement par des essais de DSC couplés WAXS, leur permettent de confirmer d'une part, l'existence de cette nouvelle phase et d'autre part, que cette nouvelle forme cristalline se transforme en forme  $\alpha$  au cours de la fusion. Suite à ces observations et ne distinguant aucune différence conformationnelle par IRFT, mais un simple déplacement des pics caractéristiques de la forme  $\alpha$  en WAXS, ils concluent qu'ils s'agit d'une forme désordonnée de la forme  $\alpha$  et la nomme "forme  $\alpha'$ " [95, 96]. Ils identifient les températures d'apparition et de modification de cette nouvelle forme comme présenté Figure I-27.

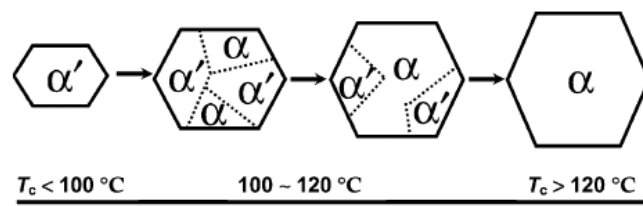


Figure I-27. Diagramme des formes cristalline du PLA [95]

Ce sujet a attiré beaucoup d'attention, et de nombreux auteurs se sont, par la suite, intéressés au phénomène et particulièrement à sa thermique [91, 92, 95-105]. D'un point de vue structurel, certains auteurs ont tenté de caractériser cette phase cristalline. D'une part, Kawai et al. [91] ont identifié les paramètres de mailles par WAXD, pour des échantillons cristallisés à  $T_c=90^\circ\text{C}$  et  $T_c=140^\circ\text{C}$ . D'autre part Wasanasuk & Tashiro [92] ont combiné des mesures WAXD sur des échantillons cristallisés à  $T_c=100^\circ\text{C}$  et  $T_c=150^\circ\text{C}$ , à des simulations basées sur des modèles cristallographiques. Ils proposent également de distinguer les deux formes comme étant indépendantes l'une de l'autre et d'attribuer le nom de forme  $\delta$  à la structure cristalline formée à basse température.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I-7.

Tableau I-7 Compilation des données disponibles sur la structure cristalline de la forme  $\alpha'$ .

| Auteurs                  | Structure cristalline | a (nm) | b (nm) | c (nm) | Conformation                         |
|--------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| Kawai et al. [81]        | Pseudo-hexagonal      | 1,074  | 0,620  | 2,780  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub> distordu |
| Wasanasuk & Tashiro [82] | Orthorhombique        | 1,080  | 0,620  | 2,880  | hélicoïdale 10 <sub>3</sub> distordu |

#### I-3.4.1.3 Forme $\beta$

La forme  $\beta$  est proposée pour la première fois par Eling et al. [106] qui l'observent sur des fibres étirées à haute température et à grande vitesse. Pour la majorité des polymères la forme  $\beta$  est obtenue par étirage à vitesse élevée de la forme régulière  $\alpha$ . Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer la structure de cette forme. On relève dans la littérature deux propositions de structure, orthorhombique [83] et trigonal [107].

#### I-3.4.1.4 Forme $\gamma$

La forme  $\gamma$  est également une forme cristalline particulière du PLA. Elle a été obtenue par Lotz et al. [108] par cristallisation épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylbenzène. Cette forme est caractérisée comme étant également une structure orthorhombique.

#### I-3.4.1.5 Autres formes : Cas des stéréocomplexes

Comme évoqué précédemment, un mélange de PLLA et PDLA permet d'obtenir ce que l'on appelle un stéréocomplexe qui présente des propriétés thermiques beaucoup plus élevées qu'un PLLA classique. Ceci est dû à une structure cristalline plus compacte. Dans la littérature, les stéréocomplexes sont définis comme ayant une structure triclinique ou trigonale [109].

### I-3.4.2 Propriétés thermiques

#### I-3.4.2.1 Transition vitreuse

De manière générale, la température de transition vitreuse du PLA est évaluée à  $T_g \approx 60^\circ\text{C}$ . Cependant certains paramètres tels que la masse moléculaire ou la pureté optique peuvent influencer sa valeur.

La masse moléculaire est connue pour influencer la température de transition vitreuse et sa variation peut-être représentée par l'équation de Flory-Fox [110] (Équation I-43).

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad \text{Équation I-43}$$

Avec  $T_g^\infty$  la température de transition vitreuse pour une molécule hypothétique de masse moléculaire infinie,  $K$  une constante et  $M_n$  la masse moléculaire en nombre.

Le taux d'énantiomères  $D$  va également jouer un rôle perturbateur sur la température de transition vitreuse. En effet, la  $T_g$  d'un polymère étant lié au mouvement moléculaire, l'ajout d'imperfections (segments d'énantiomère  $D$ ) le long de la chaîne peut perturber la dynamique moléculaire.

Très récemment, Saeidlou et al. [111] ont publié une vue d'ensemble des données disponibles dans la littérature. Ils ont proposé une relation empirique (Équation I-44) permettant d'estimer avec une certaine confiance  $T_g^\infty$  et  $K$  en fonction de  $X_D$  taux d'énantiomère  $D$ .

$$T_g^\infty = \frac{13,36 + 1371,68X_D}{0,22 + 24,3X_D + 0,42X_D^2} \quad \text{Équation I-44}$$

avec

$$K = 52,23 + 791X_D$$

Cette relation empirique permet de montrer qu'à faible taux de  $D$ , les variations de  $T_g$  sont faibles et que la masse moléculaire est le facteur principal régulant la  $T_g$  pour un PLA non formulé.

### I-3.4.2.2 Température de fusion

La température de fusion d'un PLA semi-cristallin (sans considérer les stéréocomplexes) peut se situer entre  $120^{\circ}\text{C} < T_f < 180^{\circ}\text{C}$  selon sa masse moléculaire et le taux d'énantiomère D qu'il contient [64, 112].

Comme nous l'avons exprimé précédemment, la pureté optique de l'échantillon considéré va jouer un rôle important sur la structure lamellaire lors de la cristallisation. Pour une masse moléculaire donnée la diminution de la pureté optique va engendrer une chute de la température de fusion.

Plusieurs auteurs [113, 114] ont suivi l'influence de l'augmentation du taux de D dans la composition de copolymère PDLLA afin de comprendre ce phénomène.

De façon générale, la température de fusion des polymères semi-cristallins évolue en fonction de l'épaisseur lamellaire par la relation de Gibbs-Thomson (Équation I-6). Le PDLLA étant un copolymère, il suit également de manière logique la relation de Flory (Équation I-45) selon laquelle la température de fusion d'un copolymère statistique ( $T_f^c$ ) est directement liée au taux de l'unité majoritaire  $X$  et à ces paramètres intrinsèques  $T_f^0$  et  $\Delta H_f^0$ .

$$\frac{1}{T_f^c} = \frac{1}{T_f^0} - \frac{k}{\Delta H_f^0} \ln X \quad \text{Équation I-45}$$

Au travers de cette étude, les différents auteurs ont ainsi pu démontrer que l'énergie de surface lamellaire diminue avec l'augmentation du taux d'énantiomère D. Ils attribuent cette diminution à l'accroissement du nombre de défauts à la surface des lamelles lié à l'augmentation de motif D dans la chaîne qui se retrouvent exclus de la structure cristalline.

Ils ont également observé un écart entre  $T_f^0$  mesurée, en utilisant les valeurs d'épaisseur de lamelles collectées, et  $T_f^0$  théorique, obtenue par l'équation de Flory, qui est trouvée plus élevée. Ils attribuent ce phénomène à l'éventualité qu'une certaine proportion de l'énantiomère D se trouve incluse dans le cristal et interfère avec la valeur de  $T_f^0$  mesurée. En effet, si des segments contenant en partie des énantiomères D viennent se glisser dans la maille cristalline, ils vont y intégrer des défauts, générant ainsi des cristaux de plus en plus imparfaits. En conséquence, plus la quantité d'énantiomères D augmente plus la valeur de température de fusion thermodynamique diminue. Une compilation des valeurs de  $T_f^0$  proposée dans la littérature est présentée en 201 A.

Comme pour tout autre polymère semi cristallin, la masse moléculaire est également un facteur influant sur la température de fusion. Cependant, et de manière opposée à la  $T_g$ , l'effet de la masse moléculaire est moins important que celui de la pureté optique sur  $T_f$ .

En effet, la température de fusion diminue généralement de manière importante, uniquement dans le cas où la masse moléculaire chute en-dessous des 20000 g/mol. Toujours d'après l'étude bibliographique par Saeidlou et al.[111], qui ont compilé une série de températures de fusion rapportée dans la littérature pour des échantillons contenant le même taux d'énantiomères D ( $PO \approx 98,75$ ), l'évolution de  $T_f$  peut être décrite par une relation empirique selon l'Équation I-46.

$$T_m = T_m^{\infty} - \frac{A}{M_n} \quad \text{Équation I-46}$$

Avec  $T_m^{\infty} = 181,3^{\circ}\text{C}$  correspondant à la valeur plateau pour un polymère hypothétique de masse moléculaire infinie, et  $A = 1,02 \times 10^5 \text{ g} \cdot ^{\circ}\text{C/mol}$ .

### I-3.4.3 Comportement à la fusion

Une autre particularité du PLA est son comportement lors de la fusion. De nombreux travaux [49, 50, 63-68] ont montré l'existence de multiples phénomènes de fusion et de recristallisation lors du passage de l'état solide à l'état liquide. Cela concerne des échantillons cristallisés dans des conditions normales de cristallisation.

Par le passé, plusieurs explications ont été évoquées pour expliquer les multiples pics observés. Pour certains, ces pics correspondraient à la formation d'une structure cristalline différente et suggèrent la possibilité de création de forme  $\beta$  malgré l'absence de sollicitations mécaniques sur les échantillons. Pour d'autres, ce serait des cristaux imparfaits qui entreraient en fusion de manière prématurée.



La proposition de Zhang et al. détaillée précédemment, d'une nouvelle forme cristalline  $\alpha'$  obtenue à basse température de cristallisation, correspondant en réalité à une structure désordonnée de la forme  $\alpha$  obtenue à haute température, apporte des éléments de réponse plausibles aux phénomènes observés. En outre, les études qui ont suivies, qui montrent que la forme  $\alpha'$ , se transforme également en forme  $\alpha$  lors de recuit à des températures supérieures à 120°C, ont amené de nouveaux éléments de confirmation.

Suite à ces observations, la majorité des auteurs s'accordent à dire que les multiples phénomènes de fusion et de recristallisation observés sont dus à l'existence de ces deux formes cristallines.

#### I-3.4.4 Taux de cristallinité

De manière générale, on considère qu'un homopolymère PLLA (forme la plus cristalline) peut atteindre jusqu'à 70% de cristallinité. L'ajout d'énantiomère D lors de la formation de copolymère PDLLA, engendre la chute du taux de cristallinité jusqu'à sa disparition complète observé pour  $PO < 0,75$ . On considère être alors en présence d'un PLA amorphe.

Comme nous avons vu précédemment, le PLA présente plusieurs formes cristallines, notamment la forme  $\alpha$  et la forme  $\alpha'$ , formée en condition normale de cristallisation.

De manière générale on trouve dans la littérature une valeur d'enthalpie proposée par Fischer et al.  $\Delta H_f^0 = 93,1$  J/g [115], valeur la plus utilisée. D'autres auteurs ont également calculé différentes valeurs qui sont rassemblées dans le Tableau I-8.

Tableau I-8 Enthalpie de fusion d'un cristal parfait de PLLA

| Auteurs              | $\Delta H_f^0$ (J/g) |
|----------------------|----------------------|
| Fischer et al. [115] | 81 et 93,1           |
| Miyata et al. [116]  | 135                  |
| Loomis et al. [117]  | 140                  |
| Huang et al. [113]   | 100                  |
| Kalish et al. [97]   | 96                   |
| Rathi et al. [105]   | 89,2                 |

Le cas de la forme  $\alpha'$  est difficile à traiter en raison du peu d'informations que l'on possède sur sa structure exacte et du fait que son enthalpie de fusion ne peut être mesurée directement à cause de sa transformation en forme  $\alpha$ , lors de la fusion.

Kalish et al. ont cependant calculé une valeur d'enthalpie de  $\Delta H_f^0 = 57$  J/g [97] pour un PLLA. Pour cela, ils ont utilisé une méthode proposée par Pyda et Wunderlich [118] consistant à extrapoler les écarts de flux de chaleur au niveau de la  $T_g$  pour des échantillons cristallisés à différents temps et à basse température, contenant donc des quantités différentes de forme  $\alpha'$ .

En utilisant une nouvelle méthode, plus directe, basée sur l'extrapolation des valeurs d'enthalpie mesurées pour des oligomères de PDLA cristallisés à basse température, Rathi et al. calculent eux, une valeur d'enthalpie  $\Delta H_f^0 = 60$  J/g [105].

Malgré l'approche discutable des méthodes utilisées, les auteurs obtiennent une cohérence dans les valeurs calculées et confirment par la même occasion, l'équivalence suggérée entre PLLA et PDLA.

L'existence de la forme  $\alpha'$  pose également un autre problème. Est-il réellement judicieux d'utiliser le pic de fusion afin de calculer le taux de cristallinité? La forme  $\alpha'$  se transformant en forme  $\alpha$ , les valeurs mesurées lorsque la cristallisation est effectuée à basse température ne correspondent donc pas à la forme à caractériser. Ce point n'a jamais été abordé dans la littérature, sachant que ces travaux sont très récents. Il n'existe aucune étude à ce jour, qui utilise ces valeurs pour estimer le taux de cristallinité de la forme  $\alpha'$ .

### I-3.5 Cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation fait certainement partie des sujets les plus traités en ce qui concerne le PLA. La littérature disponible est donc très dense.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique de cristallisation du PLA. On relève dans la littérature : la masse moléculaire [119-121], le taux d'énantiomère D [64, 121], le type de forme cristalline [102], la quantité d'impuretés ou d'additifs [64, 122-128], le traitement thermique ou le mode de mise en œuvre [120, 129] ou encore le type de terminaisons des chaînes macromoléculaires [112].

Le PLA est un polymère caractérisé par une cinétique de cristallisation lente. En comparaison avec d'autres polymères semi cristallins, il présente un faible taux de nucléation, mais également une vitesse de croissance des sphérolites lente.

De ce fait, en condition isotherme, on peut observer la cristallisation du PLA sur une large plage de températures, allant de  $70^{\circ}\text{C} < T_c < 150^{\circ}\text{C}$  selon les masses moléculaires étudiées [64, 102, 119, 121, 130]. A contrario, lorsque l'on s'intéresse aux conditions non-isothermes, la cristallisation semble disparaître pour des vitesses de refroidissement supérieures à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [124, 125, 131, 132].

En plus d'avoir une cristallisation lente, le PLA se caractérise également par certaines singularités. Il est fréquemment observé que l'évolution du temps de demi-cristallisation avec la température de cristallisation ( $T_c$ ) présente une discontinuité entre  $110^{\circ}\text{C}$  et  $120^{\circ}\text{C}$  [130, 133]. On retrouve également cette observation lorsque l'on suit l'évolution du pic de cristallisation ( $t_p$ ) sur les thermogrammes isothermes [102, 134], ou lorsque l'on mesure directement la vitesse de croissance des sphérolites en condition isotherme ou non-isotherme [102, 113, 133-137]. Elle se présente sous la forme d'une transition brutale qui vient perturber la gaussienne de cristallisation généralement observée pour les polymères semi-cristallins. La Figure I-28 présente plusieurs exemples pertinents que l'on peut trouver dans la littérature.

Cette discontinuité de la cinétique de cristallisation a longtemps été attribuée à un changement de régime de cristallisation : Régime III à Régime II [91, 121, 130, 133, 135, 136, 138] après application de la théorie d'Hoffman-Lauritzen au temps de demi-cristallisation ou à la vitesse de croissance des sphérolites. En effet, le rapport des  $K_g$  à l'approche de cette transition est proche de 2.

Suite à la proposition de Zhang et al. quant à l'existence d'une forme cristalline  $\alpha'$ , pour des températures  $T_c < 120^{\circ}\text{C}$  [95], il apparaît raisonnable pour certains des auteurs de considérer que cette discontinuité est en fait due au polymorphisme du PLA, ainsi qu'à une variation des paramètres cinétiques de cette nouvelle forme [102]. Il n'existe, néanmoins à ce jour, aucune étude cinétique ayant abordée de manière séparée ces deux formes cristallines.

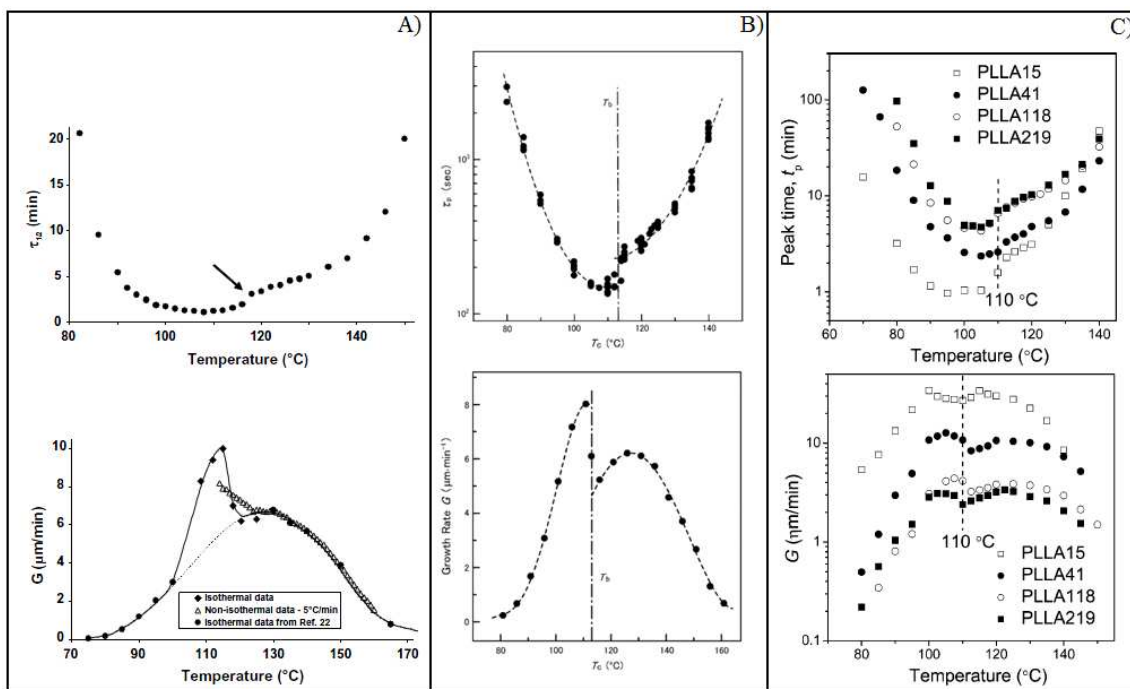


Figure I-28 A) Suivi de  $t_{1/2}$  et  $G$  d'après Di Lorenzo[133]; B) Suivi de  $t_p$  et  $G$  d'après Yasuniwa et al.[134]; C) Suivi de  $t_p$  et  $G$  proposé pour différentes masses moléculaires d'après Pan et al.[102]

### I-3.5.1 Germination

On trouve peu d'informations dans la littérature concernant la nucléation du PLA. Néanmoins, Saeidlou et al. [111] ont collecté plusieurs valeurs auprès de différents auteurs, qui sont présentés sur la Figure I-29, pour des températures de cristallisation comprises entre  $95^{\circ}\text{C} < T_c < 140^{\circ}\text{C}$ .

On peut constater alors que le taux de nucléation diminue avec la température de cristallisation et que le taux d'apparition de noyaux semble ralentir lorsque l'on diminue la température.

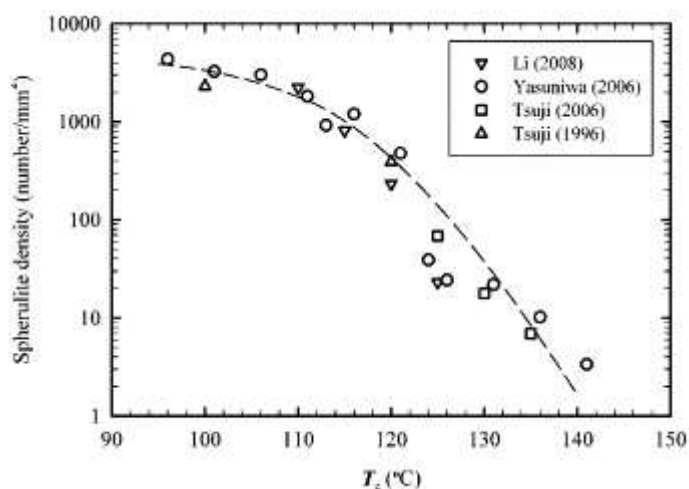


Figure I-29. Densité de nucléation en fonction de la température de cristallisation [111]

### I-3.5.2 Croissance: Application de la théorie d'Hoffman et Lauritzen

La croissance sphérolitique se mesure par l'observation de l'évolution de la taille des sphérolites au cours du temps, et permet de déterminer la vitesse de croissance  $G$  (Figure I-28). Différentes techniques microscopiques ont été utilisées pour effectuer cette mesure : la Microscopie Optique Polariscée (POM) [102, 121, 133, 134, 138], ou la Microscopie à Force Atomique (AFM) [139, 140].

La théorie d'Hoffman et Lauritzen peut être appliquée aux données de temps de demi-cristallisation ou aux vitesses de croissances sphérolitiques mesurées. Elle permet d'obtenir les paramètres  $Kg$  et  $(t_{1/2})_0$  ou  $G_0$ , caractéristiques de la cinétique de croissance des sphérolites.

Nous avons compilé un certain nombre de valeurs pour de  $Kg$  et  $G_0$  pouvant être trouvés dans la littérature. De manière générale, une valeur de  $U^*=6270\text{J/mol}$  est utilisée dans l'équation d'Hoffman et Lauritzen. Les données compilées sont présentées en Annexe B.

Les valeurs de  $Kg_I$ ,  $Kg_{II}$ , et  $Kg_{III}$ , représentent les constantes de nucléations obtenues pour les différents régimes considérés. La transition entre régime I et II est observée par Vasanthakumari et Pennings [141] à  $163^\circ\text{C}$  et par Abe et al. [137] à  $147^\circ\text{C}$ . Concernant la transition entre les régimes II et III, elle est donnée à  $120^\circ\text{C}$  pour tous les auteurs qui la soulignent.

On remarque que les valeurs obtenues dans la littérature sont assez disparates, que se soit pour  $G_0$  ou pour  $Kg$ . Néanmoins, un certain rapprochement pourrait être fait sur les valeurs de  $Kg$ . On pourrait y trouver une certaine consistance entre les différents auteurs. Il est cependant important avant de sur-analyser les données de prendre en considération les paramètres utilisés lors de ces différentes études. Ceci concerne particulièrement les valeurs de  $T_f^0$  (qui ont pu être choisies à partir de données bibliographiques ou mesurées pour chaque échantillon de masse moléculaire ou PO différentes), les variables utilisées ( $G$  ou  $t_{1/2}$ ) ou encore la valeur de  $U^*$  considérée. Chacun de ces paramètres pouvant jouer de manière importante sur les valeurs de  $Kg$  et  $G_0$ .

La constante de nucléation secondaire  $Kg$ , est généralement utilisée afin de calculer le produit de l'énergie libre de repliement du cristal ainsi que l'énergie libre d'interface cristal-fondu, selon l'Équation I-18. Ces deux valeurs d'énergie sont des paramètres intrinsèques du matériau et permettent une application directe de l'équation d'Hoffman et Lauritzen avec  $b_0$ ,  $T_f^0$ ,  $U^*$ ,  $T_g$  et  $\Delta H_f^0$ , ainsi que  $k$  et  $R$  qui sont des constantes bien connues. La disparité des valeurs de  $Kg$ , ne permet pas de donner des valeurs standards à  $\sigma$  et  $\sigma_e$ . Le Tableau I-9 présente les valeurs typiquement considérées dans la littérature. Elles sont majoritairement issues des travaux de Vasanthakumari et Pennings, de Kalb et Pennings, et de Cartier et al.

Tableau I-9. Paramètres de l'équation d'Hoffman et Lauritzen pour un PLLA

| Paramètres     | Description  | Valeurs                                   |
|----------------|--|---|
| $U^*$          | Energie d'activation apparente du mouvement des macromolécules | $6,27 \times 10^3 \text{J/mol}$ [141]     |
| $b_0$          | Epaisseur d'un germe cristallin                                | $5,17 \times 10^{-10} \text{m}$ [82]      |
| $\sigma$       | Energie libre de repliement du cristal                         | $12,03 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ [141] |
| $\sigma_e$     | Energie libre d'interface cristal-fondu                        | $60,89 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ [141] |
| $T_g$          | Température de transition vitreuse                             | $60^\circ\text{C}$                        |
| $T_f^0$        | Température de fusion thermodynamique                          | $207^\circ\text{C}$ [141]                 |
| $\Delta H_f^0$ | Enthalpie de fusion d'un cristal parfait                       | $93 \text{J/g}$ [115]                     |

### I-3.5.3 Application des modèles globaux de cristallisation au cas du PLA

Dans un premier temps, on peut suivre le phénomène de cristallisation de manière isotherme ou non-isotherme.

Par la suite, les données obtenues peuvent être traitées par l'application des modèles de cristallisation globaux, basée sur la théorie d'Avrami-Kolmogorov. L'utilisation de ces modèles est de manière générale très pratique lorsque l'on souhaite comparer des polymères, des formulations ou encore observer certaines caractéristiques d'un polymère (Masse moléculaire et PO par exemple, dans le cas du PLA).

Les modèles d'Avrami ou Tobin sont utilisés pour le cas isotherme. Les modèles d'Avrami, Ozawa, Liu et Mo, pour le cas non-isotherme linéaire ou encore Nakamura pour des cas de refroidissement plus complexes.

Nous avons compilé un certain nombre de paramètres issus de la littérature correspondant à l'application des modèles d'Avrami, Ozawa ou encore Liu et Mo à des PLA non formulés et étudiés dans des conditions isothermes en Annexe C ou dans des non-isothermes en Annexe D.

### I-3.6 Thermostabilité

La stabilité thermique des polyesters aliphatiques et en particulier du PLA est en règle générale limitée. Ce principe d'instabilité est lié à la liaison C-O très réactive sur sa chaîne principale. Cette même liaison responsable de son instabilité lui confère également ses propriétés de biodégradabilité. En effet, lors de dégradation hydrolytique ou enzymatique, elle sera également le centre d'attaque privilégiée permettant le fractionnement de la chaîne avant assimilation.

Du point de vue de la mise en œuvre, cette instabilité est problématique pour l'utilisation du PLA dans les procédés plasturgiques classiques.

Depuis le milieu des années 90, les fabricants de biopolymères ont travaillé à sa formulation afin de fournir des grades utilisables dans la majorité des procédés classiques [56, 57]. Cependant, dans le cas particulier du rotomoulage, il est important de considérer les longs temps de séjour de la matière à l'état fondu pouvant aller au delà de 30min pour certaines applications.

De nombreuses études ont été répertoriées concernant la stabilité thermique du PLA [6, 142-147]. Les différents auteurs présentent la dégradation comme un phénomène complexe dont le mécanisme fait intervenir plusieurs réactions.

Cependant la plupart des études répertoriées ont été menées sur de larges plages de températures, allant jusqu'à la pyrolyse complète du matériau. Peu d'auteurs se sont réellement intéressés à la stabilité thermique dans la fenêtre de températures spécifiques à la mise en œuvre.

Les conditions standards de mise en œuvre du PLA se situant entre 180°C et 230°C : on identifie trois types de dégradation possibles : hydrolytique, thermique et oxydative.

#### I-3.6.1 Types de dégradation

##### I-3.6.1.1 Dégradation hydrolytique

Le PLA peut absorber jusqu'à 1% d'eau en condition normale de stockage. Il est sujet à l'hydrolyse due à la présence dans sa chaîne d'une liaison C-O polaire capable de réagir avec une molécule d'eau (Figure I-30). Cependant, la chaîne de PLA contient également un groupement méthyle qui la rend plus hydrophobe. Dans des conditions normales, le PLA est donc relativement stable et sujet à de faible dégradation.

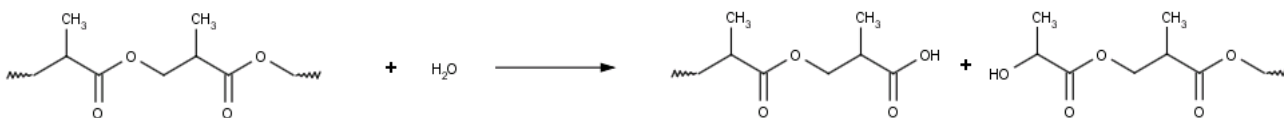


Figure I-30 Hydrolyse du PLA

Néanmoins, lorsque celui-ci est chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse, l'augmentation du volume libre facilite l'accès des molécules d'eau à la chaîne macromoléculaire et à la liaison C-O. Elle peut être hydrolysée et générer de forte dégradation. Par exemple en condition d'extrusion Taubner et Shishoo [148] ont montré que lors d'une étape d'extrusion à 210°C la masse moléculaire ( $M_n$ ) pour un PLLA séché diminue d'environ environ 15-20%, alors que pour la même résine saturée en eau, les pertes sont de plus de 50% après seulement 1min 45s d'exposition à la chaleur.

Toutefois, leur étude montre que les problèmes liés à la présence d'eau peuvent être éliminés en utilisant une bonne méthode de séchage Tableau I-10.

Tableau I-10. Températures et temps de séchage [149]

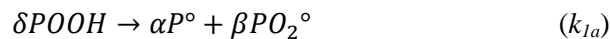
| Température de séchage | Temps de séchage |
|------------------------|------------------|
| 40°C                   | 9h               |
| 50°C                   | 8h               |
| 60°C                   | 6h30             |
| 70°C                   | 4h               |
| 80°C                   | 2h30             |
| 100°C                  | 1h               |

### I-3.6.1.2 Dégradation oxydative

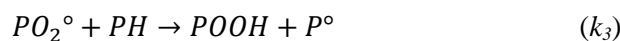
De manière générale, la thermo-oxydation des polymères est caractérisée par la formation d'hydropéroxydes qui, en se décomposant engendre une scission de la chaîne macromoléculaire et la formation de radicaux qui participent à la propagation de l'oxydation.

Le mécanisme standard de thermo-oxydation peut être décrit en trois étapes :

Amorçage



Propagation



Terminaison

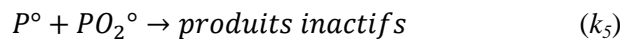
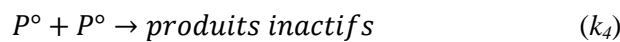


Figure I-31. Mécanisme standard de thermo-oxydation

L'étape d'amorçage correspond à la décomposition des hydroperoxydes et peut se dérouler selon un mode unimoléculaire ( $\delta=1$ ,  $\alpha=2$ ,  $\beta=0$ ), ou biomoléculaire ( $\delta=2$ ,  $\alpha=1$ ,  $\beta=1$ ). Les étapes de propagation consistent en la création de nouveaux hydroperoxydes permettant de propager et d'accélérer la réaction. Enfin les étapes de terminaison permettent de stopper la propagation de la réaction par recombinaison de radicaux. Le schéma réactionnel est souvent représenté par une boucle fermée [150, 151], comme présenté Figure I-32, schématisant le caractère auto-accélééré du phénomène d'oxydation.

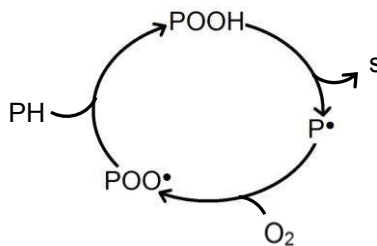


Figure I-32. Schématisation du mécanisme d'oxydation

Le mécanisme initial de formation des hydroperoxydes n'est jamais explicitement donné et on estime qu'une multitude de facteurs, tel que les résidus catalytiques, la température, ou encore la lumière, peuvent engendrer la formation de radicaux qui vont former les premiers hydroperoxydes [152].

On considère que la formation des hydroperoxydes et leur propagation s'effectuent par arrachement d'hydrogène (Figure I-32) qui est l'étape qui gouverne pour la plus grande partie la vitesse globale du processus.

L'oxydabilité d'un polymère va donc dépendre de sa capacité à perdre un hydrogène [152]. Les nombreuses études effectuées sur différents polymères ont permis d'établir que les structures les plus à même de perdre un hydrogène sont les  $-CH$  tertiaires et les  $-CH$  en  $\alpha$  d'un hétéroatome (par exemple N ou O).

Dans le cas particulier du PLA on trouve peu d'études qui traitent de l'influence de l'oxygène au cours de la dégradation thermique.

Gupta et Deshmukh [153] sont probablement les seuls à avoir proposé une étude complète de la thermo-oxydation du PLA. Ils ont conclu qu'il existe des zones plus fragiles sur la chaîne macromoléculaire qui, par homolyse ou attaques intermoléculaires, (dégradation thermique), engendrent la création de sites réactifs. Leur argumentation est basée sur leur démonstration expérimentale que la liaison  $-CO-O-$  est le site le plus approprié pour une coupure de chaîne après formation d'hydroperoxyde. Une rupture de la liaison  $-CO-O-$  entraîne, en présence d'oxygène, la formation de terminaison  $-COOH$  et de ce fait, augmente la possibilité de réaction de *Trans*-estérification intra ou inter-moléculaire. Ils observent une diminution de la masse moléculaire ainsi qu'une diminution de la masse de l'échantillon liée aux produits volatiles formés.

On peut également noter les travaux de Liu et al. [154], qui se sont intéressés à la thermo-oxydation du PDLA en comparant des données obtenues par dégradation sous air et sous azote, entre 160°C et 200°C. Ils ont conclu que la dégradation se déroule en trois étapes. Une première étape au cours de laquelle, l'oxygène n'a aucun effet sur la dégradation dominée par la formation d'oligomères. Une seconde étape débute lorsque la totalité des oligomères formés ont disparu ou ont été consommés. Dès lors, ils observent une influence de l'oxygène qu'ils attribuent à la thermo-oxydation. Ils proposent également une troisième étape pour les températures supérieures à 200°C, qu'ils attribuent à l'apparition de réaction de *Cis*-élimination.

Enfin, on trouve les travaux de Södergard et Näsman [155]. Ils se sont eux intéressés à la stabilisation thermique du PLLA en condition de mise en œuvre entre 180°C et 220°C. Ils ont observé un effet de stabilisation de l'oxygène. En effet, ils ont démontré que dans les premières minutes d'exposition, la diminution de viscosité du PLLA en présence d'oxygène était moins rapide que sous atmosphère inerte. Ils ont attribué ce comportement au fait que l'oxygène permet d'annihiler l'effet des résidus catalytiques sur la dégradation. Ils ont répété l'opération en introduisant dans le polymère différentes quantités d'un agent oxydant : le peroxyde de benzoyle. Ils ont observé un effet de stabilisation du polymère à l'état fondu, entraînant même à certain dosage, une augmentation de la masse moléculaire.

### I-3.6.1.3 Dégradation thermique

Les études les plus complètes concernant les mécanismes impliqués dans la dégradation thermique du PLA sont certainement celles proposées par McNeill and Leiper [145, 146] ainsi que par Kopinke et al. [147], venus compléter leur travail.

Dans ces études, les auteurs se sont intéressés à la dégradation thermique du PLA sous atmosphère inerte. Ils ont procédé à des analyses chromatographiques et spectrométriques poussées, notamment sur les produits volatiles issus de la dégradation. Ils ont ainsi pu identifier ces produits, les quantifier et en déduire le mécanisme de dégradation le plus probable, dans les conditions expérimentales considérées.

Ils observent en majorité la formation des produits suivants :

- Lactides
- Oligomères cycliques
- Acétaldéhydes
- Monoxydes de carbone
- Dioxydes de carbone
- Acides acrylique

Les premiers produits cités sont caractéristiques des réactions de *Trans*-estérifications avec formation de monomères, dimères ou oligomères. L'acide acrylique, lui, est caractéristique de la *cis*-élimination.

L'analyse quantitative a permis aux auteurs d'arriver à la conclusion selon laquelle les réactions majoritaires sont les réactions *Trans*-estérification intra-moléculaire et inter-moléculaire (Figure I-26). En effet, le taux d'acide acrylique observé par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse a permis de quantifier à moins de 5% la participation de la *cis*-élimination dans le mécanisme global de dégradation.

En ce qui concerne la *Trans*-estérification, ils ont identifié deux voies pour la réaction :

- Une voie **non-radicalaire** (Figure I-33), par attaque de la fonction -OH en fin de chaîne, soit hydroxyle soit carbonyle sur la liaison -CH-O-.
- Une voie **radicalaire** (Figure I-34) où, sous l'effet de la chaleur, il y a homolyse de la chaîne macromoléculaire au niveau des liaisons -CH-CO- et -CO-O- avec formation de terminaisons alkyloxy ou acyloxy réactives.

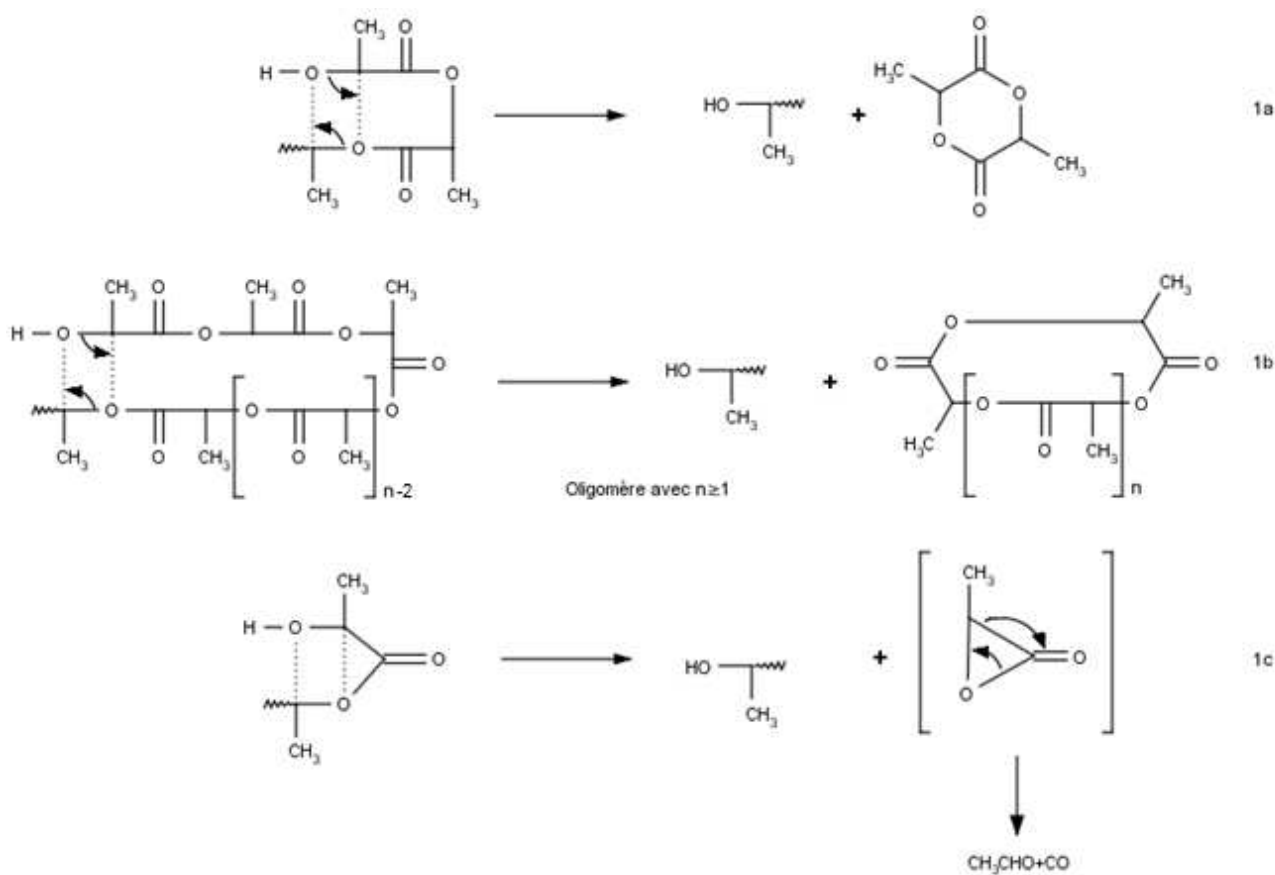


Figure I-33 Schéma de la voie non radicalaire





## I-4 Synthèse de l'étude bibliographique

L'étude bibliographique nous a permis de mettre en place les notions nécessaires afin d'étudier à partir du PLA, la phase de refroidissement du procédé de rotomoulage.

Pour cela, nous avons décrit le procédé et présenté un état de l'art de la modélisation. Puis, nous avons introduit les notions nécessaires à la compréhension du phénomène de cristallisation qui est indissociable du refroidissement des polymères semi-cristallins. Enfin, nous avons introduit de manière détaillée le PLA, en s'intéressant plus particulièrement à son comportement thermique.

A la suite de cette étude bibliographique, il apparaît que le procédé de rotomoulage présente l'inconvénient majeur d'engendrer une exposition prolongée du polymère fondu à l'oxygène. Une telle exposition peut donner lieu à des modifications irréversibles de la structure du matériau, notamment à cause de la dégradation thermo-oxydative à laquelle, la plupart des polymères sont sensibles. Par conséquent, il a souvent été suggéré que la simulation thermique du procédé nécessite de considérer l'évolution des propriétés intrinsèques du matériau, induites par les conditions thermiques de mise en œuvre.

Ceci apparaît fondamental si l'on considère d'une part, un polymère tel que le PLA dont la faible stabilité thermique est connue, même en l'absence d'oxygène et d'autre part lorsque l'on s'intéresse à la cristallisation qui présente une dépendance importante à la longueur de la chaîne macromoléculaire.

A partir de ce postulat, nous avons choisi d'étudier d'une part, la dégradation thermique du PLA en conditions proche de celle de la mise en œuvre et d'autre part, de s'intéresser à la cristallisation du PLA en considérant l'influence de la masse moléculaire sur ses propriétés cristallines et sa cinétique de cristallisation.

En outre, il a récemment été démontré que le PLA présente un polymorphisme non négligeable du fait de sa cinétique de cristallisation lente. Dès lors, une étude approfondie de sa phase cristalline est également nécessaire si l'on souhaite mettre au point une modélisation précise.

La stratégie adoptée dans cette étude visera donc à modéliser la dégradation thermique du PLA, afin de prédire le degré de dégradation du matériau à l'approche de la cristallisation et ainsi, d'estimer les paramètres correspondants à l'état du matériau à cet instant, afin de pouvoir décrire sa cristallisation par un modèle que nous aurons également mis en place.

Par la suite, ces deux modèles seront associés à un modèle thermique afin de s'assurer de leur validité à prédire le comportement de la matière en condition de mise en œuvre.



# Chapitre II: Matériaux et méthodes

## II-1 Matériaux

### II-1.1 Choix du polymère

Pour cette étude notre choix s'est porté sur un grade de PLA Natureworks Ingeo Serie 3000 fourni sous forme de poudre par la société ICO Polymers. Le grade utilisé a pour référence NW 30.

Peu d'informations nous ont été fournies par la société ICO Polymers quand aux références exactes des grades Ingeo qu'ils proposent. La série Ingeo 3000 de chez Natureworks est composée de différents grades qui peuvent avoir subi certaines modifications afin d'améliorer leur processabilité ou leurs propriétés thermomécaniques.

En conséquence, il apparaît nécessaire d'effectuer une caractérisation initiale du grade NW 30 afin d'obtenir des informations générales sur la résine utilisée.

### II-1.2 Séchage

Le PLA étant un matériau fortement hydrolysable. Avant toute utilisation, il est donc nécessaire d'effectuer un séchage adapté afin d'éliminer au maximum les traces d'eau et ainsi, éviter une hydrolyse trop importante lorsque celui-ci sera chauffé.

Les conditions de séchage du PLA sont très bien documentées par le fabricant qui préconise un séchage d'environ 2h30 à 80°C sous air sec, pour les résines semi-cristallines [149]. Pour cette étude nous avons choisi d'étendre le temps de séchage jusqu'à 10h afin, d'une part, d'éliminer au maximum l'eau résiduelle et d'autre part, d'obtenir un matériau thermiquement stable.

En effet une exposition prolongée à une température supérieure à la Tg du matériau ( $\approx 60^\circ\text{C}$  pour le PLA) permet d'éliminer les contraintes résiduelles liées à la mise en œuvre de la résine (lors de l'extrusion des granulés par le fabricant), mais également de compléter la cristallisation du PLA et ainsi, éliminer les effets de recristallisations qui, par exemple, peuvent perturber une mesure de capacité thermique.

## II-2 Caractérisation initiale

### II-2.1 Granulométrie

Un tamiseur vibrant mécanique composé de plusieurs tamis de tailles différentes a été utilisé afin de déterminer la distribution granulométrique de la résine NW30. La Figure II-1 présente les résultats obtenus. On peut voir que la résine NW30 est composée de grains compris entre 40 et 500 $\mu\text{m}$  et que sa distribution présente un maximum à environ 200-250 $\mu\text{m}$ .

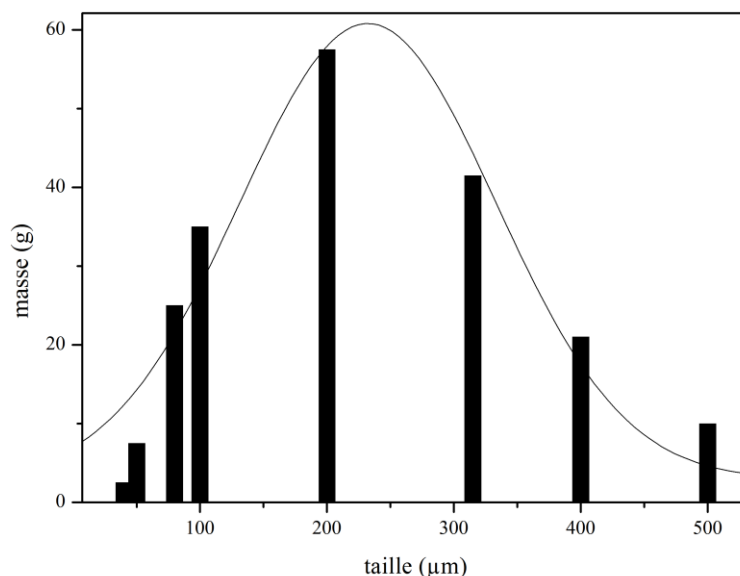


Figure II-1. Distribution granulométrique de la résine NW30

## II-2.2 Détermination du taux d'énantiomère D

La méthode la plus commune pour la détermination du taux d'énantiomère D contenu dans une chaîne de PLA est la mesure du pouvoir rotatoire par polarimétrie.

Le pouvoir rotatoire est une propriété spécifique aux molécules chirales. Il se traduit par la déviation du plan de polarisation d'une lumière polarisée traversant une solution contenant des molécules chirales. Cette déviation répond à la loi de Biot selon l'Équation II-1.

$$\alpha = [\alpha]_S \cdot l \cdot c \quad \text{Équation II-1}$$

Où  $\alpha$  est l'angle de rotation observé,  $l$  la longueur de la cuve et  $c$  la concentration de la solution.  $[\alpha]_S$  est le pouvoir rotatoire spécifique défini pour une température (généralement 20°C) et une longueur d'onde donnée.

Pour cette étude, nous avons utilisé un polarimètre *Jasco P2000*. Les mesures du pouvoir rotatoire ont été réalisées avec une lampe émettant la raie D du sodium ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). Le PLA a été mise en solution dans le chloroforme et nous avons testé deux concentrations différentes. La valeur retenue correspondant à la moyenne des deux valeurs expérimentales.

Nous avons mesuré un pouvoir rotatoire moyen de  $([\alpha]_D^{20})_{NW30} = -141^\circ$ .

Le calcul du taux de D [158] s'effectue suivant l'Équation II-2, et nécessite de connaître le pouvoir rotatoire d'une molécule de PLLA pur. Nous avons utilisé  $([\alpha]_D^{20})_{PLLA} = -152,1^\circ$ , valeur obtenue dans la littérature [131].

$$D\% = \frac{([\alpha]_D^{20})_{PLLA} - ([\alpha]_D^{20})_{NW30}}{2([\alpha]_D^{20})_{PLLA}} \times 100\% \quad \text{Équation II-2}$$

Ainsi, on obtient un taux de D de 3,6%.

## II-2.3 Structure chimique

Une analyse de la structure moléculaire de la résine NW30 a été réalisée par spectrométrie infrarouge (IRFT) sur un film de NW30 pressé à 200°C sous 75 bars durant 200s. Le spectre présenté Figure II-2 a été réalisé sur un appareil *Perkin Elmer Frontier* en transmission.

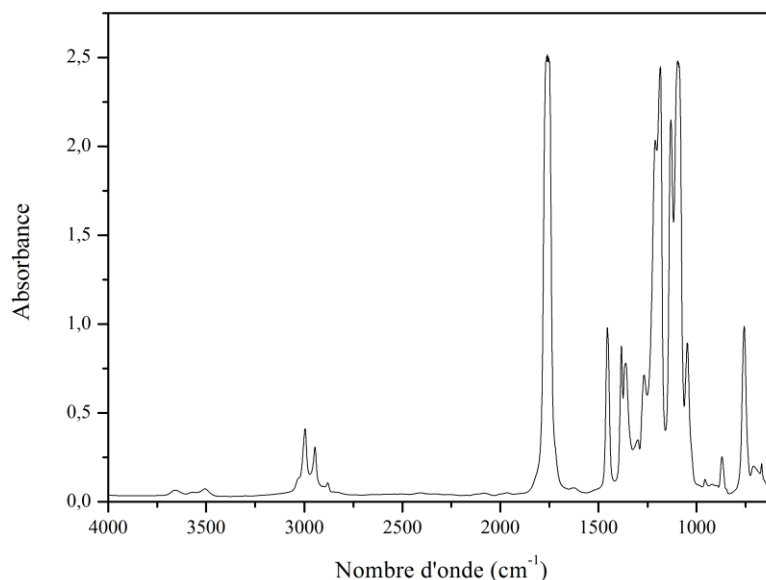


Figure II-2. Spectre Infrarouge obtenu par ATR

Sur le spectre présenté les pics suivants peuvent être identifiés:

- $\nu$  -OH à 3500  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{as}}-\text{CH}_3$  à 2996  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s}}-\text{CH}_3$  à 2945  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu$  -CH à 2881  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu$  -C=O à 1755  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{as}}-\text{CH}_3$  à 1453  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s}}-\text{CH}_3$  à 1382  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta_1-\text{CH} + \delta_{\text{s}}-\text{CH}_3$  à 1355  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta_2-\text{CH}$  à 1300  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta$  -CH +  $\nu$  -COC à 1265  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{as}}-\text{COC} + \gamma_{\text{as}}-\text{CH}_3$ ,  
2 pics entre 1197-1180  $\text{cm}^{-1}$
- $\gamma_{\text{as}}-\text{CH}_3$  à 1128  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu$  -COC à 1095  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta$  C-OH à 1047  $\text{cm}^{-1}$
- $\gamma$  -CH3 +  $\nu$  -CC à 955  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu$  C-COO à 867  $\text{cm}^{-1}$ , représente la phase amorphe P(D,L)LA.

Avec  $\nu$  les étirements,  $\delta$  les cisaillements et  $\gamma$  les torsions.

La totalité des pics relevés sont caractéristiques du PLA. On peut donc penser que la résine NW30 n'a, à priori, pas subi de modifications structurales et qu'aucun produit particulier n'ait été ajouté en quantité non négligeable.

## II-2.4 Recherche de stabilisant

Une analyse par spectrométrie UV-Visible a été réalisée sur une solution de NW30-chloroforme à l'aide d'un appareil *Perkin Elmer Lambda 35*. Le spectre UV présenté sur la Figure II-3 ne montre aucune variation de pente pouvant traduire par exemple la présence de composés organiques fortement conjugués, caractéristiques des antioxydants.

On peut donc penser que la résine NW30, n'a pas été préalablement stabilisée par des antioxydants classiques.

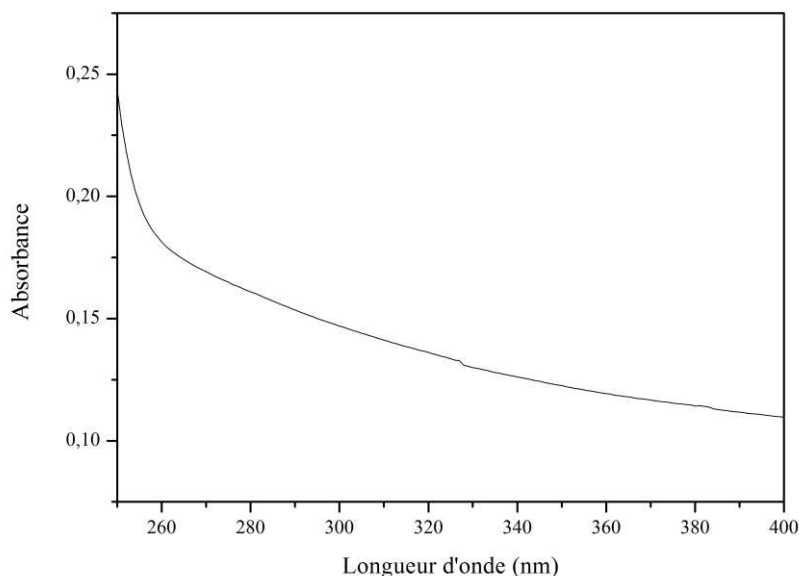


Figure II-3. Spectre UV du PLA initial

## II-2.5 Analyse des résidus d'extraction

Dans l'optique de déterminer une possible formulation de la résine NW30, nous avons utilisé une méthode de purification du PLA et analysé les résidus de purification par chromatographie d'exclusion stérique (GPC).

Pour ce faire, la résine NW30 a été dissoute dans du chloroforme. La solution obtenue a ensuite été mise sous agitation. Du cyclohexane a été ajouté au goutte à goutte, entraînant la précipitation sélective du PLA. Ainsi, les additifs, résidus catalytiques ou même monomériques ne sont pas précipités et se retrouvent dans le mélange binaire Chloroforme/Cyclohexane. Le mélange a ensuite été filtré afin d'éliminer le PLA précipité, puis évaporé dans un évaporateur rotatif sous vide. Une fois la totalité du mélange de solvants évaporé, nous avons observé un résidu gras sur les parois du ballon. Afin de dissoudre ce résidu nous avons ajouté une faible quantité de THF dans le ballon. La solution a ensuite été filtrée sur un microfiltre puis injectée dans le chromatographe (détaillé §1.4.2), monté avec une colonne *Styragel HR 0,5* (7,8x300), qui permet d'analyser des composés de faible masse moléculaire de gamme  $0 < M_p < 1000$ g/mol (avec  $M_p$  la masse au pic). Nous avons utilisé comme standard une série d'antioxydants phénoliques de faible masse moléculaire.

Le chromatogramme obtenu est présenté Figure II-4. Nous avons identifié trois composés de masse 148g/mol, 188g/mol et 723g/mol. Il est important de noter que les valeurs obtenues représentent seulement une tendance. Elles ne peuvent en aucun cas être considérées, comme réelles.

Les deux premiers composés semblent pouvoir être attribués aux dimères et trimères d'acide lactique qui sont des résidus de synthèse [159]. Le composé de masse 723g/mol qui présente un signal fort est lui, plus complexe à justifier.

Néanmoins, si l'on se rapporte à la documentation obtenue auprès de l'entreprise Natureworks LLC, les séries 3000 sont des résines d'injection dont certaines contiennent des lubrifiants afin de faciliter la mise en œuvre [160]. L'ordre de grandeur de la masse moléculaire mesurée pourrait correspondre à ce type de produit. En l'absence d'observation particulière lors des analyses IRFT et UV, on peut penser que le produit observé est un aide à la mise en œuvre.

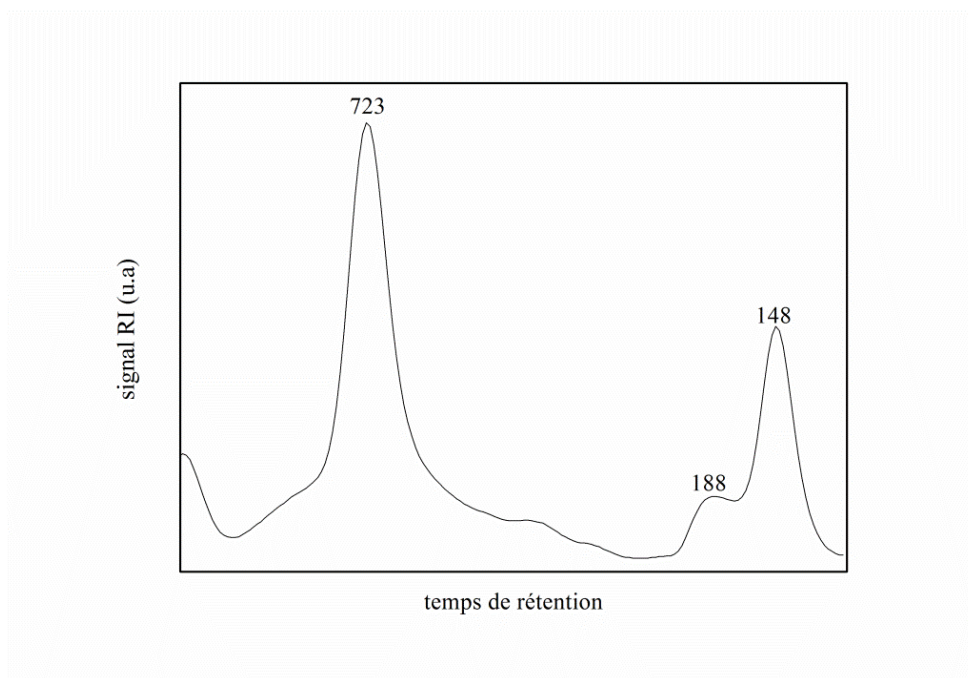


Figure II-4. Analyse GPC des résidus de purification

## II-2.6 Propriété mécanique

Nous avons effectué une série d'essais de traction à 5mm/min sur *Instron 5881* sur des éprouvettes suivant la norme ISO 527-2, à partir de plaques de NW30 injectées, de 1mm d'épaisseur. Les profils obtenus sont présentés Figure II-5.

On obtient les paramètres moyens suivants :

- Contrainte à la rupture : 59MPa
- Déformation à la rupture : 4.6%
- Module de Young : 1,3 GPa

Les valeurs obtenues sont représentatives du comportement d'un PLA semi-cristallin classique.

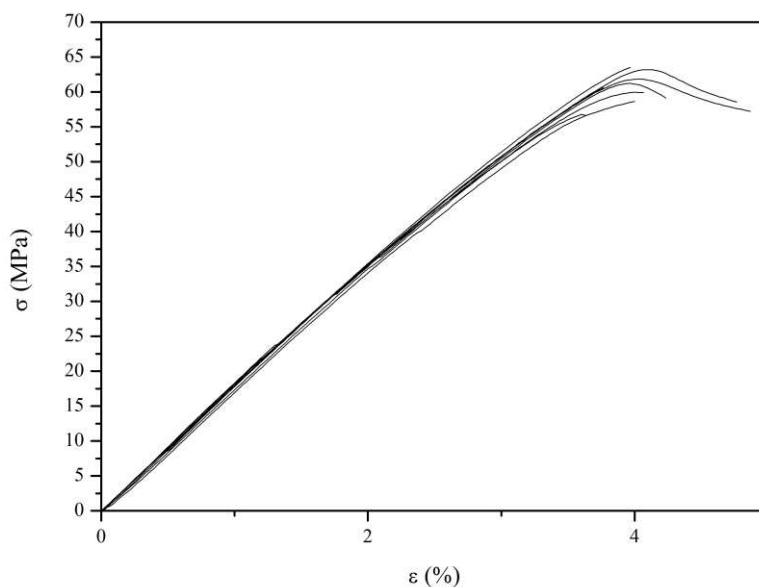


Figure II-5. Essais de traction à 5mm/min sur des plaques NW30 de 1mm



## II-2.7 Synthèse de la caractérisation

Une série d'analyses a été réalisée afin de déterminer les caractéristiques initiales de la résine NW30 et d'identifier toutes modifications évidentes dans sa formulation pouvant perturber les études de dégradation et de cristallisation. Ainsi nous avons cherché à déterminer si la résine NW30 contenait des additifs (de types antioxydants), des plastifiants, ou encore si la chaîne macromoléculaire avait subi des modifications (bouts de chaînes ou allongeurs de chaînes).

Suite à cette brève caractérisation initiale, nous avons pu déterminer que la résine NW30 est une poudre de granulométrie moyenne de 200-250 $\mu$ m. nous avons mesuré un taux d'énantiomère D de 3,6%. Sachant que le mode synthèse de Natureworks est principalement basé sur l'utilisation de dimère méso, On peut conclure que l'on est en présence d'un P(D,L)LA avec 3,6% de D issus de *motif*. Enfin, selon les analyses chimiques réalisées la résine NW30 n'a subi aucune formulation particulière, mais contient potentiellement une faible quantité de lubrifiant visant à faciliter sa mise en œuvre.

## II-3 Etude de la thermodégradation

### II-3.1 Condition de vieillissement

Différents échantillons de PLA initial ont subi des vieillissements thermiques isothermes à 180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C et 230°C, sous azote (0% d'oxygène), sous air (21% d'oxygène) et sous oxygène (100% d'oxygène), cela pour des temps compris entre 0 et 120 minutes. Pour chaque taux d'oxygène, un minimum de cinq échantillons ont été réalisés.

Deux protocoles différents ont été utilisés pour le vieillissement thermique :

- Les vieillissements sous azote et sous oxygène pur ont été réalisés dans un four DSC en introduisant environ 30mg de PLA dans une coupelle en aluminium. La coupelle est disposée dans le four, ouverte, de manière à obtenir le meilleur balayage de gaz sur la matière, mais aussi, afin de laisser les produits de dégradation s'éliminer plus facilement.
- Les vieillissements sous air ont été réalisés dans une étuve ventilée, en disposant dans un vial en verre environ 30mg de PLA. De la même manière, la ventilation permet un balayage de la matière et une bonne évaporation des produits de dégradation.

### II-3.2 Analyse chromatographique -GPC-

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode basée sur la séparation des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle permet ainsi d'évaluer la distribution des masses moléculaires d'un échantillon polymère.

Les distributions moléculaires ainsi obtenues permettent de calculer la masse moléculaire moyenne de l'échantillon par considération du nombre de macromolécules ou de leurs masses.

La masse moléculaire moyenne en nombre, correspond à la moyenne des masses moléculaires pondérées par le nombre de macromolécules de chaque longueur  $i$ , selon l'Équation II-3.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i/M_i} \quad \text{Équation II-3}$$

La masse moléculaire en poids correspond à la moyenne des masses moléculaires pondérées par la masse des macromolécules de chaque longueur  $i$ , selon l'Équation II-4.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i c_i}{\sum c_i} \quad \text{Équation II-4}$$

L'indice de polydispersité est le rapport de la masse moyenne en poids et de la masse moléculaire moyenne en nombre (Équation II-5). Il représente la largeur de la distribution. De manière générale, les réactions de polymérisation classique génèrent un indice de polydispersité de 2.

$$IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Équation II-5}$$

### Protocole expérimental:

Les mesures GPC ont été effectuées sur un appareil *Waters* avec comme phase stationnaire une colonne *Styragel H5E* (7,8x300) de gamme 2000-1000000g/mol dont la température est réglée à 45°C et comme phase mobile le THF (Tetrahydrofurane). Les dimensions de la colonne utilisée imposent de travailler avec un débit de 1ml/min. Le détecteur utilisé est un *Réfractomètre 2414* dont la température des cellules est réglée à 35°C. La droite de calibration est obtenue par une série de cinq standards polystyrènes de masses moléculaires  $7210 < M_p < 257000$  g/mol.

Les solutions utilisées ont une concentration de 20mg/ml et 10µL de solution sont injectés dans le système via une boucle externe, par analyse. Le THF n'étant pas un bon solvant du PLA à température ambiante, il est nécessaire de chauffer les vials à environ 60°C sous agitation, de manière à obtenir une dissolution complète de l'échantillon.

Les résultats ont été traités avec le logiciel *Breeze 2 de Waters* par élaboration d'une méthode d'analyse pour chaque série permettant de calculer  $M_n$  et  $M_w$ .

### II-3.3 Analyse Thermogravimétrique -ATG-

L'analyse thermogravimétrique est une méthode qui consiste à mesurer les variations de masses d'un échantillon en fonction de la température. Appliquée au domaine des polymères, cette technique permet de suivre de nombreux phénomènes tels que la dégradation ou encore l'évaporation.

Les pertes de masses sont calculées en pourcentage selon l'Équation II-6.

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad \text{Équation II-6}$$

Avec  $m_t$  est la masse au temps  $t$  et  $m_0$  est la masse initiale.

### Protocole expérimental :

Les essais ont été réalisés sur une *ATG TA Instruments Q500*, associé à un système *Gazmix* permettant un balayage de l'échantillon à des taux d'oxygène ajustables. Pour chaque essai, 20mg de matériau sont introduits dans une nacelle en platine.

Le suivi des pertes de masses s'effectue selon un protocole isotherme à des températures comprises entre 180°C et 230°C sur 240 minutes pour chaque quantité d'oxygène (0%, 21%, 75% et 100%). La rampe de montée à température s'effectue à 10°C/min.

## II-4 Etude de la cristallisation

### II-4.1 Préparation des échantillons par hydrolyse

Afin de fractionner le polymère, nous avons utilisé l'hydrolyse comme méthode de dégradation. Le PLA présente l'avantage d'être fortement hydrolysable du fait de son caractère biodégradable. La dégradation hydrolytique du PLA se caractérise par un mécanisme de coupures de chaînes statistiques, permettant de fractionner la chaîne macromoléculaire, sans trop influencer la distribution caractérisée par l'indice de polydispersité (PI).

L'hydrolyse du PLA (figure synthèse biblio) peut être accélérée par plusieurs facteurs, comme la température ou le pH du milieu réactionnel [161]. Afin d'effectuer une dégradation dans des conditions suffisamment lentes pour obtenir une large série d'échantillons, nous avons choisi de travailler avec de l'eau distillée en pH neutre, à une température de 100°C.

Dans un montage à reflux contenant un ballon de 5L, 40g environ de PLA sont introduits dans 4L d'eau. L'utilisation d'une large quantité d'eau permet de conserver un pH relativement neutre au cours de la dégradation. En effet, la production de monomère d'acide lactique lors de la dégradation a tendance à acidifier le milieu et ainsi à catalyser la réaction d'hydrolyse. Ceci peut engendrer une dégradation trop rapide de la chaîne macromoléculaire ou une modification du mécanisme de dégradation.

Lors de chaque prélèvement, 2g de PLA sont extraits du milieu. L'eau est également renouvelée à chaque prélèvement afin de conserver la neutralité du milieu.

Les différents échantillons sont ensuite séchés jusqu'à masse constante dans une étuve ventilée à 80°C puis leur masse moléculaire est mesurée par GPC.

Le suivi cinétique de l'hydrolyse est présenté Figure II-6. Il montre l'évolution de  $M_n$  (la masse moléculaire moyenne en nombre) et de  $I$  (l'indice de polydispersité) en fonction du temps.

On peut constater que  $M_n$  varie entre environ 55000g/mol et 5000g/mol sur les 50h d'hydrolyse monitorée. L'hydrolyse peut se décomposer en deux parties: une première partie jusqu'à 14h environ pendant lesquelles la dégradation est rapide, et une deuxième partie à partir de 16h durant lesquelles la diminution de la masse moléculaire tend vers une valeur plateau.

Il est intéressant d'observer que l'indice de polydispersité reste relativement constant au cours de la première partie de l'hydrolyse avant de diminuer dans la seconde moitié. En effet, la première partie est marquée par le mécanisme de coupure de chaîne statistique, ce qui permet de conserver une distribution macromoléculaire uniforme caractérisée par une valeur de  $IP$  proche de 2.

Lors de la deuxième partie, les chaînes ont atteint une longueur relativement faible ( $\approx 7000$ -5000g/mol). A partir de cet instant, la distribution tend à s'uniformiser, ce qui se caractérise par une valeur de  $IP$  se rapprochant petit à petit de 1. On peut donc penser que le mécanisme d'hydrolyse change et que la propagation de la réaction s'effectue alors en bout de chaîne.

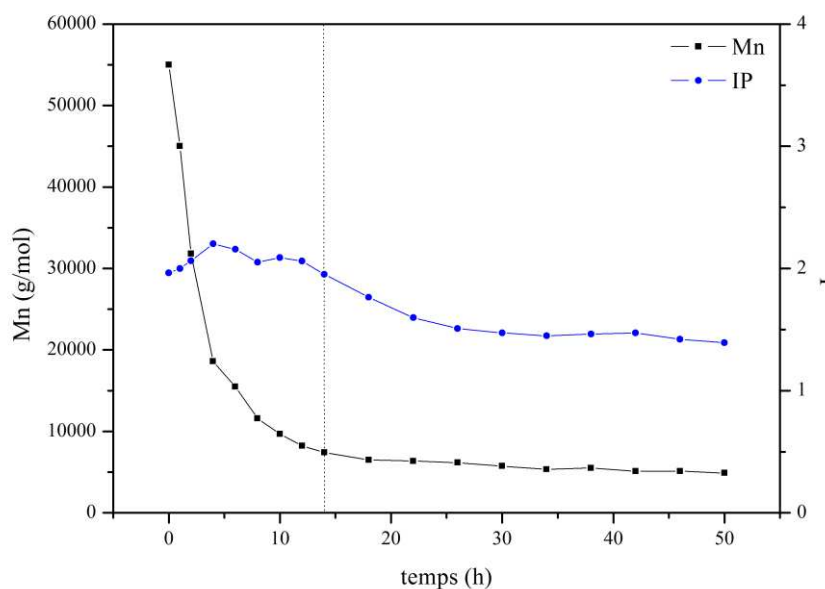


Figure II-6. Suivi de l'hydrolyse du PLA par GPC

Pour l'étude de la cristallisation, les échantillons hydrolysés lors de la première partie sont bien entendu les plus intéressants. D'une part, ils présentent des masses moléculaires suffisamment disparates et d'autre part, la constance de leur indice de polydispersité les rend comparables en terme de distribution. Pour cette étude, six échantillons de masses moléculaires différentes ont été sélectionnés. Les paramètres de chaque échantillon sont présentés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Echantillons retenus pour l'étude.

| Temps d'hydrolyse (h) | Mn (g/mol) | I   | Nom de l'échantillon |
|-----------------------|------------|-----|----------------------|
| 0                     | 55000      | 1,9 | Mn 55000             |
| 1                     | 45000      | 2,1 | Mn 45000             |
| 2                     | 32000      | 2,1 | Mn 32000             |
| 4                     | 19000      | 2,2 | Mn 19000             |
| 6                     | 10000      | 2,2 | Mn 10000             |
| 14                    | 7500       | 2   | Mn 7500              |

## II-4.2 Analyse calorimétrique différentielle -DSC-

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est une technique basée sur l'étude des échanges thermiques entre un échantillon et le milieu extérieur. Appliquée aux domaines des polymères, elle permet de déterminer des caractéristiques thermiques telles que les transitions du 1<sup>er</sup> ordre, à savoir la fusion et la cristallisation ou les transitions du 2<sup>nd</sup> ordre comme la transition vitreuse. Elle permet également de mesurer la capacité thermique spécifique ou encore d'observer des phénomènes chimiques tels que l'oxydation, la réticulation, la dégradation ou autres types de réactions.

La DSC peut être résumée à la mesure de la variation du flux de chaleur ( $dQ/dt$ ) entre un échantillon et une référence à pression constante. Elle peut s'exprimer selon l'Équation II-7.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \frac{dq}{dt} \quad \text{Équation II-7}$$

Où  $dQ/dt$  est le flux de chaleur enregistré,  $C_p$  est la capacité thermique de l'échantillon,  $dT/dt$  la vitesse de chauffe, et  $dq/dt$  le flux de chaleur absorbée ou libérée lors d'un changement d'état.

### Protocole expérimental:

Les essais ont été réalisés sur une DSC TA Instruments Q1000 sous un balayage d'azote permettant d'éviter toute oxydation du matériau. Chaque essai a été effectué après une pesée d'environ 10mg d'échantillon (sous forme de poudre) et inséré dans une capsule aluminium non-hermétique scellée.

Les échantillons sont ensuite traités par les protocoles présentés dans le Tableau II-2, selon les informations recherchées.

Tableau II-2. Protocoles d'analyse DSC

| Protocole isotherme                      | Protocole non-isotherme                                       |
|--|---|
| - Rampe à 30°C/min jusqu'à 200°C         | - Rampe à 30°C/min jusqu'à 200°C                              |
| - Isotherme de 5 min à 200°C             | - Isotherme de 5 min à 200°C                                  |
| - Rampe à 30°C/min jusqu'à $T_{c_{iso}}$ | - Rampe à la vitesse de refroidissement $\phi_r$ jusqu'à 25°C |
| - Isotherme d'une durée $t_{c_{iso}}$    | - Rampe à la vitesse de chauffe $\phi_c$ jusqu'à 200°C        |
| - Rampe à 30°C/min jusqu'à 25°C          |   |

### II-4.2.1 Traitement des données cinétiques

#### II-4.2.1.1 Cas des données isothermes

Lors des suivis cinétiques isothermes, une fluctuation du signal de flux de chaleur est observée au démarrage de la cristallisation. Ce phénomène apparaît sur la plupart des essais et il est lié à la stabilisation thermique entre l'échantillon et le four. Il tend à disparaître lorsque la masse moléculaire de l'échantillon diminue. D'après les informations recueillies dans la littérature et auprès du fabricant de l'appareil [162], ce phénomène peut être lié à la nature de l'échantillon. Pour ces essais, nous utilisons une poudre de polymère qui engendre la formation de bulles lors de la fusion. La présence de bulles génère des différences d'épaisseur au sein de l'échantillon. Elles peuvent ainsi perturber la mesure du flux de chaleur au démarrage

de l'isotherme. Lorsque la masse moléculaire de l'échantillon diminue on peut penser que le phénomène disparaît car la viscosité est plus faible, ce qui facilite la densification de l'échantillon et l'élimination des bulles.

Afin d'exploiter les résultats, le traitement des thermogrammes a été réalisé en traçant une ligne de base à partir de l'instant où la mesure de flux de chaleur se stabilise [162], caractérisant la fin de la cristallisation comme illustré sur la Figure II-7. Sur les échantillons cristallisés à hautes températures on peut observer un épaulement caractéristique de l'induction à la cristallisation ce qui facilite l'intégration. Pour les échantillons cristallisés à basses températures, l'épaulement n'est pas observé. L'intégration est donc réalisée à l'intersection de la ligne de base et du thermogramme.

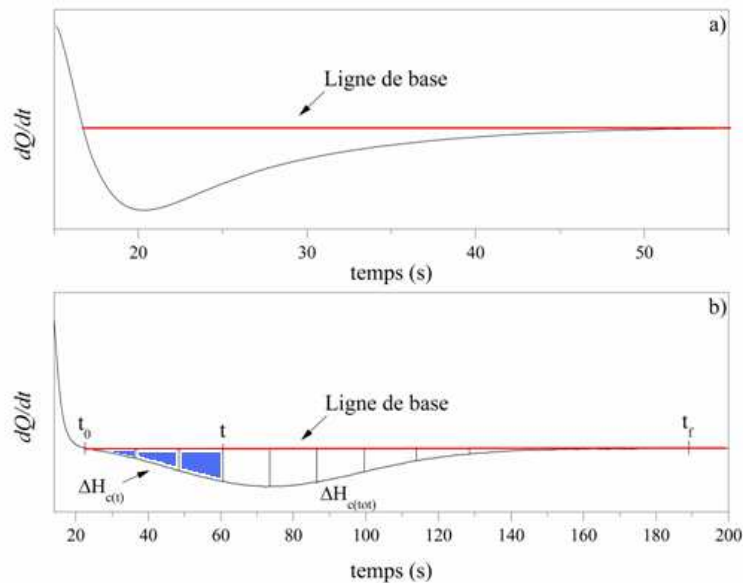


Figure II-7. Traitement des données isothermes a) Basses températures; b) Hautes températures

#### II-4.2.1.2 Cas des données non-isothermes

Les exothermes dans le cas non-isothermes ne présentent aucun problème particulier et une ligne de base linéaire peut être facilement établie comme présenté sur la Figure II-8.

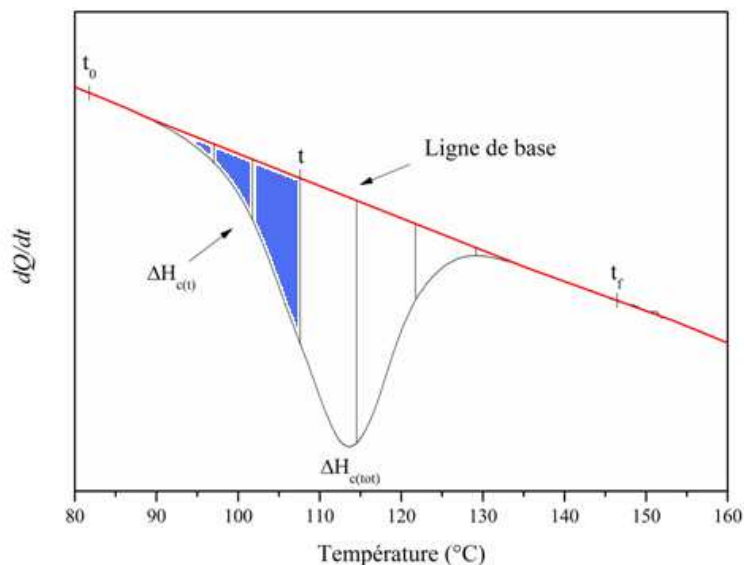


Figure II-8. Traitement des données non-isothermes

### II-4.2.1.3 Intégration des données cinétiques

Les taux de transformation ou taux de cristallisation relatifs sont calculés par intégration du thermogramme après soustraction de la ligne de base selon l'Équation II-8.

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \frac{\Delta H_c(t)}{dt} dt}{\int_{t_0}^{t_f} \frac{\Delta H_c(tot)}{dt} dt} \quad \text{Équation II-8}$$

Où  $\Delta H_c$  est l'enthalpie de cristallisation mesurée.

La Figure II-9 représente un pic de cristallisation après soustraction de la ligne de base et le taux de transformation relatif obtenu après intégration.

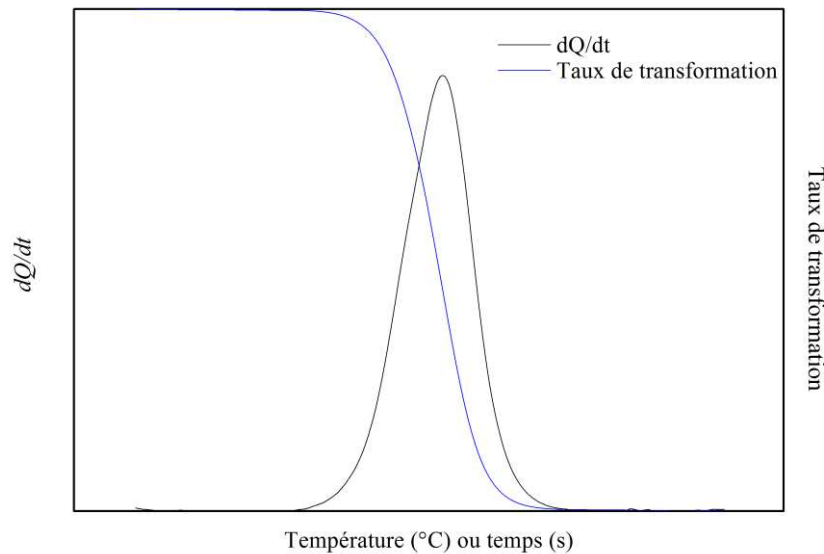


Figure II-9. Détermination du taux de transformation relatif

### II-4.3 DSC à modulation de température -TMDSC-

La DSC à modulation de température est basée sur le même principe que la DSC conventionnelle. Cependant, la rampe de température n'est plus linéaire mais oscille autour d'une température moyenne (Équation II-9). On mesure donc un flux de chaleur modulé dont la valeur moyenne correspond au flux de chaleur total, similaire à celui mesuré par DSC conventionnelle. La modulation de la température permet de différencier les phénomènes dépendant de la température à ceux liés à la vitesse de changement de température dans la réponse de l'échantillon.

$$T(t) = T_0 + at + b \cos \frac{2\pi t}{\tau} \quad \text{Équation II-9}$$

Où  $a$  est la vitesse de chauffe,  $b$  l'amplitude de la modulation et  $\tau$  la période de modulation.

Le signal modulé est traité par une transformée de Fourier permettant d'obtenir deux composantes du flux de chaleur:

- Le flux de chaleur "inversible" ou "réversible" (qui ne correspond en rien, à la notion de transformation réversible en thermodynamique). Il représente l'évolution du  $C_p$  absolu du matériau en fonction de la température.
- Le flux "non-inversible" ou "non-réversible" représente le terme cinétique caractérisant les événements exothermiques et endothermiques.

On peut donc résumer la DSC modulée comme étant une technique permettant de séparer les phénomènes thermiques des phénomènes cinétiques lors d'un traitement thermique (Tableau II-3). Le système peut être décrit par l'Équation II-10.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad \text{Équation II-10}$$

*Flux de chaleur Total = Flux de chaleur inversible + Flux de chaleur non – inversible*

Tableau II-3. Transitions observables dans le flux inversible et le flux non-inversible

| <i>Flux de chaleur inversible</i>                          | <i>Flux de chaleur non-inversible</i>                     |
|--|---|
| - Capacité thermique                                       | - Phénomène de relaxation                                 |
| - Transition vitreuse ( $T_g$ )                            | - Evaporation   |
| - Une partie de la fusion<br>(cristaux les moins parfaits) | - Cristallisation   |
|  | - Réticulation  |
|  | - Decomposition   |
|  | - Une partie de la fusion<br>(cristaux les plus parfaits) |

#### Protocole expérimental :

Les essais ont été effectués sur une TMDSC *TA Instruments Q1000* selon une rampe de température entre 30°C et 200°C, à 2°C/min avec une modulation de 0.21°C toutes les 40s, permettant d'obtenir un minimum de cinq modulations par évènement de fusion.

#### II-4.4 Microscopie optique en lumière polarisée -POM-

La microscopie optique est une technique d'observation très utilisée dans le domaine des polymères. Utilisée en réflexion, elle permet d'observer la surface d'un échantillon. En transmission, elle permet d'observer dans l'épaisseur de l'échantillon. Le mode transmission avec lumière polarisée-analysée est particulièrement adapté à l'observation de la microstructure d'échantillons polymères. En y associant une platine chauffante permettant de contrôler avec précision la température, il est possible d'observer la formation de la microstructure cristalline et d'en suivre sa cinétique à l'échelle du sphérolite.

#### Protocole expérimental :

Dans cette étude, nous avons utilisé un microscope optique *Olympus BH2-UMA* monté avec une caméra numérique, un analyseur et un polariseur croisé ainsi qu'une lame de retard du premier ordre dans le rouge ( $\lambda=530$  nm) couplée à une platine chauffante *Linkam CSS450*.

La platine *CSS450* est équipée d'un système de refroidissement par eau, assurant un contrôle précis de la température ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) et de la vitesse de refroidissement (de 0.01 à 30°C/min). Elle comporte également un moteur permettant de presser l'échantillon et ainsi d'en contrôler l'épaisseur entre 1 et 2500 $\mu\text{m}$ .

Lors de la montée en température, l'échantillon est pressé à une épaisseur de 2 $\mu\text{m}$  lorsque la température atteint 200°C, le palier isotherme de 5 min permet sa relaxation complète avant la phase de refroidissement.

L'enregistrement des images se fait lorsque la température de cristallisation est atteinte pour les essais isothermes et dès le début du refroidissement pour les essais non-isothermes. Le temps entre chaque cliché est fixé entre 1s et 2min, selon les conditions de cristallisation.

Le traitement des images a été réalisé à l'aide du logiciel *ImageJ*. Il permet de mesurer le diamètre des sphérolites en croissance et de compter le nombre de sphérolites sur une surface donnée, comme présenté sur la Figure II-10.

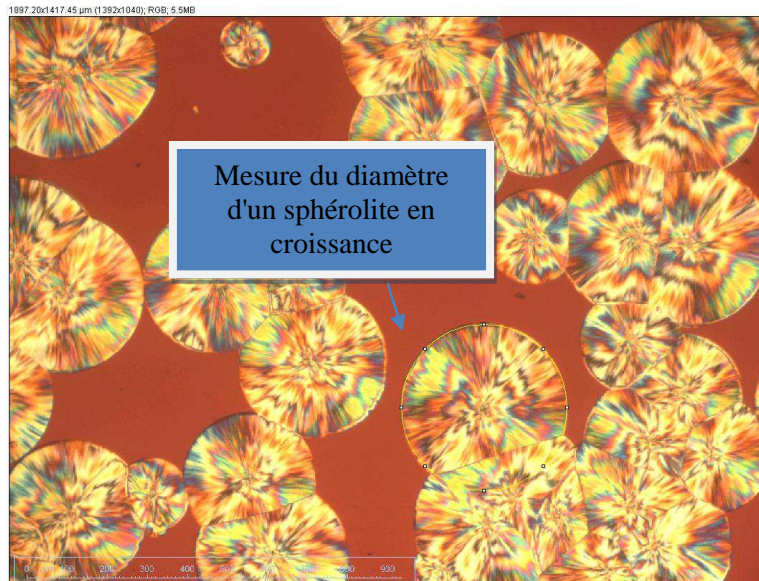


Figure II-10. Traitement des clichés de microscopie optique

## II-4.5 Diffraction des rayons X aux grands angles -WAXD-

La diffraction des rayons X est une technique permettant d'obtenir des informations à l'échelle moléculaire, et notamment de distinguer les états d'ordre ou de désordre structural d'un matériau. Dans le domaine des polymères, cette technique est généralement utilisée pour la caractérisation de la phase cristalline ou d'autres phases ordonnées (ex: orientation) de façon qualitative ou quantitative. Cette technique est basée sur le principe que les intensités diffractées et diffusées par un matériau, sont directement proportionnelles au nombre d'atomes diffractants de la phase cristalline et diffusants de la phase amorphe. Ainsi, elle permet d'obtenir entre autre le taux de cristallinité "absolue" du matériau considéré.

L'analyse peut être effectuée en réflexion ou en transmission selon le type d'informations recherchées et/ou le type d'échantillon à analyser (Figure II-11).

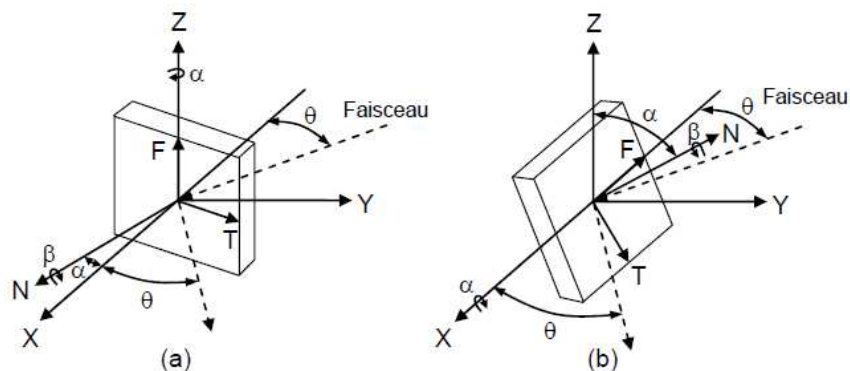


Figure II-11. Mode de diffraction – a) Mode transmission, b) Mode réflexion

Le phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg (Équation II-11) qui consiste à considérer l'état cristallin d'un matériau comme une succession de plans cristallins parallèles (appelés plans réticulaires  $hkl$ ), espacés d'une distance interréticulaire constante  $d$ . Lorsqu'un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  pénètre au travers (transmission) ou à la surface (réflexion) d'un échantillon avec un angle  $\theta$ , il est diffracté dans une direction imposée par chacune des familles des plans réticulaires, selon le même angle  $\theta$  avec ce plan ou selon un angle de  $2\theta$  avec la normale du faisceau incident.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Équation II-11

Ou  $n$  est un entier.



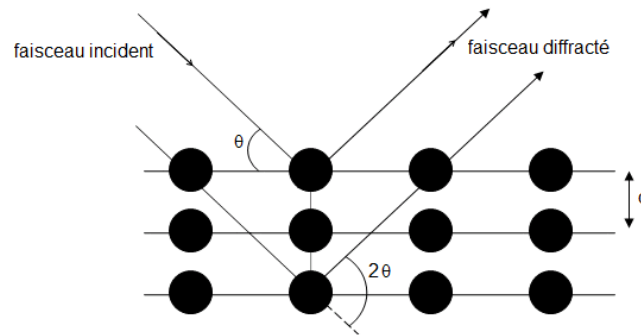


Figure II-12. Diffraction des plans cristallins-Loi de Bragg

En pratique, un détecteur permet de mesurer l'intensité du rayon diffracté en fonction des angles  $\theta$  ou  $2\theta$  (selon la configuration du goniomètre) de diffraction. Il fournit ainsi sous forme de spectre, une représentation de l'état structural de l'échantillon.

On appelle goniomètre, le dispositif motorisé composé du tube à rayon X, du détecteur et du porte-échantillon, permettant de régler les angles d'incidence et de diffraction. Il peut être configuré de différentes manières,  $\theta$ - $\theta$  ou  $\theta$ - $2\theta$  selon que l'on déplace le tube, le porte-échantillon, ou le détecteur pour la mesure angulaire.

#### Protocole expérimental :

Dans notre étude, nous avons travaillé en transmission sur des films avec un montage  $\theta$ - $2\theta$  où le tube à rayon X ainsi que le porte-échantillon sont fixes, le détecteur balaye la gamme angulaire  $2\theta$  à analyser.

L'appareil utilisé est un *PanAnalytical X'Pert MRD*. Nous avons travaillé avec un faisceau de radiation  $CuK\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=0,1542\text{nm}$ , à 40mA et 40KV, avec monochromateur arrière.

Le porte échantillon est une fenêtre circulaire de 12mm de diamètre. Ceci nous permet de travailler avec un faisceau relativement large et ainsi de réduire le temps d'analyse.

Les films ont été préparés en conditions isothermes, pour cela nous avons utilisé la platine chauffante *Linkam CSS450* permettant de presser les échantillons.

Une fine feuille d'aluminium autocollante est placée sur chaque fenêtre de la platine chauffante. Par ailleurs, une quantité suffisante de poudre de PLA est disposée au centre de la fenêtre inférieure. Les échantillons subissent ensuite le même protocole isotherme que celui présenté précédemment, où l'échantillon est pressé lorsque la température atteint 200°C. Lorsque le cycle est terminé, on retire les feuilles d'aluminium contenant l'échantillon. Il suffit ensuite de retirer l'aluminium pour récupérer le film.

Ce protocole est particulièrement pratique car il permet d'obtenir des films isotropes d'épaisseur constante avec peu de contamination, et dans des conditions thermiques relativement précises.

#### II-4.5.1 Traitement des diagrammes de diffraction

Les profils d'intensité obtenus ont été traités avec la fonction "Peak Analyser" du logiciel *OriginLab*.

Dans l'optique d'estimer le taux de cristallinité, de déterminer les paramètres de mailles ou encore d'identifier l'existence de différentes formes cristallines, les diagrammes de diffraction doivent être ajustés et déconvolués afin de déterminer l'apport de chaque plan réticulaire à la phase cristalline du matériau. Tout d'abord, les profils ont été corrigés par soustraction d'une ligne de base de forme exponentielle. Nous avons observé sur les données initiales, une superposition de tous les diagrammes pour les angles  $0^\circ < 2\theta < 7^\circ$ , pouvant être utilisés pour démarrer une ligne de base. Cette zone est très bien représentée par l'Équation II-12, ce qui justifie l'utilisation d'une forme exponentielle.

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) \quad \text{Équation II-12}$$

Chaque diagramme est ensuite déconvolué à partir de fonction gaussienne de la forme :

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right) \quad \text{Équation II-13}$$

Où  $y_0$  est la ligne de base,  $A$  représente l'aire du pic,  $w$  la largeur à mi-hauteur (FWHM), et  $x_c$  la position du centre de la raie.

La méthode d'ajustement et de déconvolution consiste à trouver les paramètres  $A$ ,  $w$  et  $x_c$  de l'Équation II-13, qui représentent au mieux chaque raie de diffraction et ainsi permettent d'ajuster la totalité d'un diagramme.

Afin de conserver un minimum de sens physique dans le traitement des diagrammes, certaines considérations doivent être respectées. D'une part, le paramètre  $w$  ou FWHM est ajusté en utilisant la loi de Debye-Scherrer (Équation II-14), qui relie la largeur des raies de diffraction à la taille des cristallites (aussi appelé domaine cohérent).

$$H = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Équation II-14}$$

Avec  $H$  la taille de la cristallite selon la direction perpendiculaire à la famille de plans ( $hkl$ ),  $K$  un facteur correcteur qui prend généralement la valeur de 0,89,  $\lambda$  la longueur d'onde, FWHM la largeur à mi-hauteur de la raie ( $hkl$ ) considérée et  $\theta$  l'angle de diffraction considéré.

La raie de diffraction la plus intense correspondant au plan 110/200, pour un PLA, est utilisée pour l'ajustement du paramètre  $w$  [95].

D'autre part, l'analyse nécessite également de prendre en compte l'apport de la phase amorphe dans l'intensité de diffraction mesurée.

Pour cela, nous avons réalisé un film de PLA amorphe en faisant fondre en étuve régulée une faible quantité de PLA dans le fond d'une coupelle en aluminium. Après fusion complète du polymère, la coupelle a été plongée dans un récipient d'azote liquide de manière à figer le film de PLA à l'état amorphe.

Le diagramme de diffraction déconvolué du PLA amorphe est présenté sur la Figure II-13. Le halo amorphe peut être déconvolué en trois gaussiennes, positionnées à 14,84°, 20,67°, et 32,13°, de largeurs respectives 7,65°, 7,65°, 7,74°.

Lors de l'analyse des diagrammes correspondants aux échantillons semi-cristallins, les centres et largeurs des trois raies correspondantes au halo amorphe seront introduites et fixées dans l'ajustement de manière à considérer la contribution de la phase amorphe au diagramme.

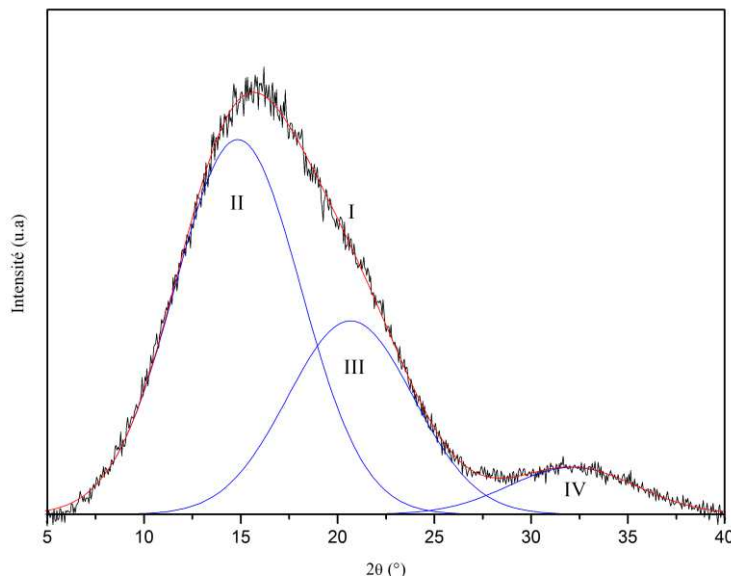


Figure II-13. Déconvolution du diagramme de diffraction du PLA amorphe ( $I=II+III+IV$ )

## II-5 Etude du Rotomoulage

### II-5.1 Type de machine

Les essais de rotomoulage ont été réalisés sur une rotomouleuse *STP lab40* de type shuttle, à chauffage électrique. Cette machine permet différents types de refroidissement, notamment du à la présence d'un système de ventilation et d'un brumisateuse d'eau dans la zone de refroidissement.

### II-5.2 Type de moule

Deux moules différents ont été utilisés dans notre étude. Un moule en acier de 2mm et de géométrie cylindrique et un moule en acier de 5mm et de géométrie cylindrique hémisphérique. Les dimensions des moules sont présentés Figure II-14.

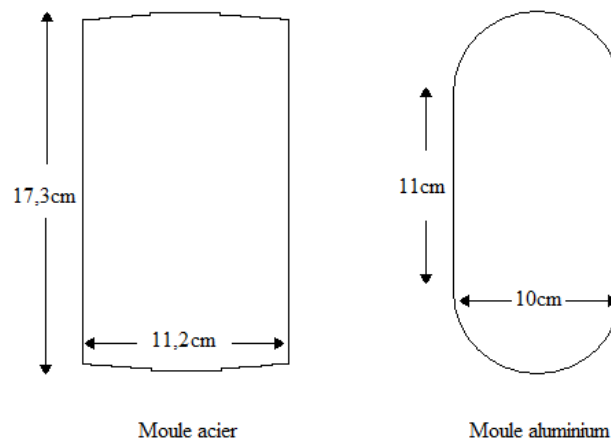


Figure II-14. Dimensions des moules

### II-5.3 Mesures thermiques

Les mesures de températures effectuées au cours de la mise en œuvre ont été réalisées à l'aide d'un appareillage embarqué et du système d'acquisition *DATA PACK*. Ce système utilise des thermocouples de type *K* et permet de réaliser jusqu'à dix mesures simultanément. Ainsi plusieurs thermocouples peuvent être positionnés afin de mesurer la température du four, la température externe, la température du moule, la température du polymère ou encore la température de l'air interne.

# Chapitre III: Etude de la thermodégradation

## III-1 Introduction

Le PLA est un polymère qui est considéré comme thermiquement instable. La plupart des auteurs s'accordent à dire que le mécanisme de dégradation privilégié dans la fenêtre de mise en œuvre, correspond à la propagation de réactions de *Trans*-estérification intramoléculaire ("back-biting") ou intermoléculaire [145-147]. Ce type de réaction est attribué à la présence de fonction hydroxyle en bout de chaîne, et peut être accéléré en présence de résidus catalytiques.

Il a également été montré que les réactions de *Trans*-estérification peuvent être limitées soit par l'ajout de stabilisants permettant de désactiver les résidus catalytiques, soit par la protection des bouts de chaînes hydroxyles, par exemple par acétylation [144, 146, 163].

Néanmoins, peu d'études portent sur l'influence de l'oxygène dans la dégradation thermique du PLA. La thermo-oxydation est pourtant un phénomène important dans de nombreux procédés, particulièrement en rotomoulage.

Seul Liu et al. [154] ont proposé une étude dans des conditions similaires à celle de la mise en œuvre (sous air et fortes températures). Comme nous l'avons détaillé dans la synthèse bibliographique, ils ont conclu que la thermo-oxydation est une réaction secondaire, qui apparaît après plusieurs heures, lorsque les produits issus des réactions de *Trans*-estérification, et notamment les oligomères cycliques ont été consommés, soit par évaporation soit par recombinaison.

Dans ce chapitre, nous allons discuter de l'influence de l'oxygène sur le vieillissement thermique de la résine NW30. A partir de nos résultats expérimentaux, nous discuterons un mécanisme probable, et nous détaillerons un modèle permettant de décrire l'évolution de la masse moléculaire au cours du vieillissement sous air.

## III-2 Résultats expérimentaux

### III-2.1 Evolution de la masse moléculaire lors du vieillissement

Les suivis d'évolution de la masse moléculaire en condition isothermes ont été réalisés sous azote, sous air et sous oxygène pur, sur des échantillons de PLA initial vieillis à des températures comprises entre 180°C et 230°C sur une durée de deux heures.

L'évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) et de l'indice de polydispersité ( $IP$ ) sous les différentes atmosphères sont présentés *Figure III-1* et *Figure III-2*.

Le premier constat, au vu de l'évolution de  $M_n$  en fonction du temps, est que la présence d'oxygène influence de manière importante le processus de dégradation de la chaîne macromoléculaire.

En effet, pour les échantillons exposés sous azote aucun changement significatif dans l'évolution de  $M_n$  n'est observé, alors que pour les échantillons exposés sous air ou sous oxygène,  $M_n$  varie de manière importante. On observe également que pour une température donnée, plus la quantité d'oxygène est importante, plus  $M_n$  diminue. La dégradation sous oxygène pur étant plus importante que sous air (21% d'O<sub>2</sub>), on peut donc dire qu'il y a une réelle influence du taux d'oxygène sur la diminution de la masse moléculaire.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'indice de polydispersité, on peut faire la même observation.  $IP$  ne varie pas lors du vieillissement sous azote, alors que celui-ci tend à augmenter lorsque la dégradation se déroule en présence d'oxygène, et particulièrement à haute température.

Si l'on observe un peu plus précisément l'évolution de  $IP$  en présence d'oxygène, pour les températures comprises entre 180°C et 200°C,  $IP$  ne varie pas ou peu et conserve une valeur proche de 2. Pour les températures comprises entre 210°C et 230°C, il augmente jusqu'à atteindre une valeur limite à partir de laquelle il reste stable. Ce phénomène est particulièrement visible pour les expositions sous air où le nombre de points relevés est plus important.

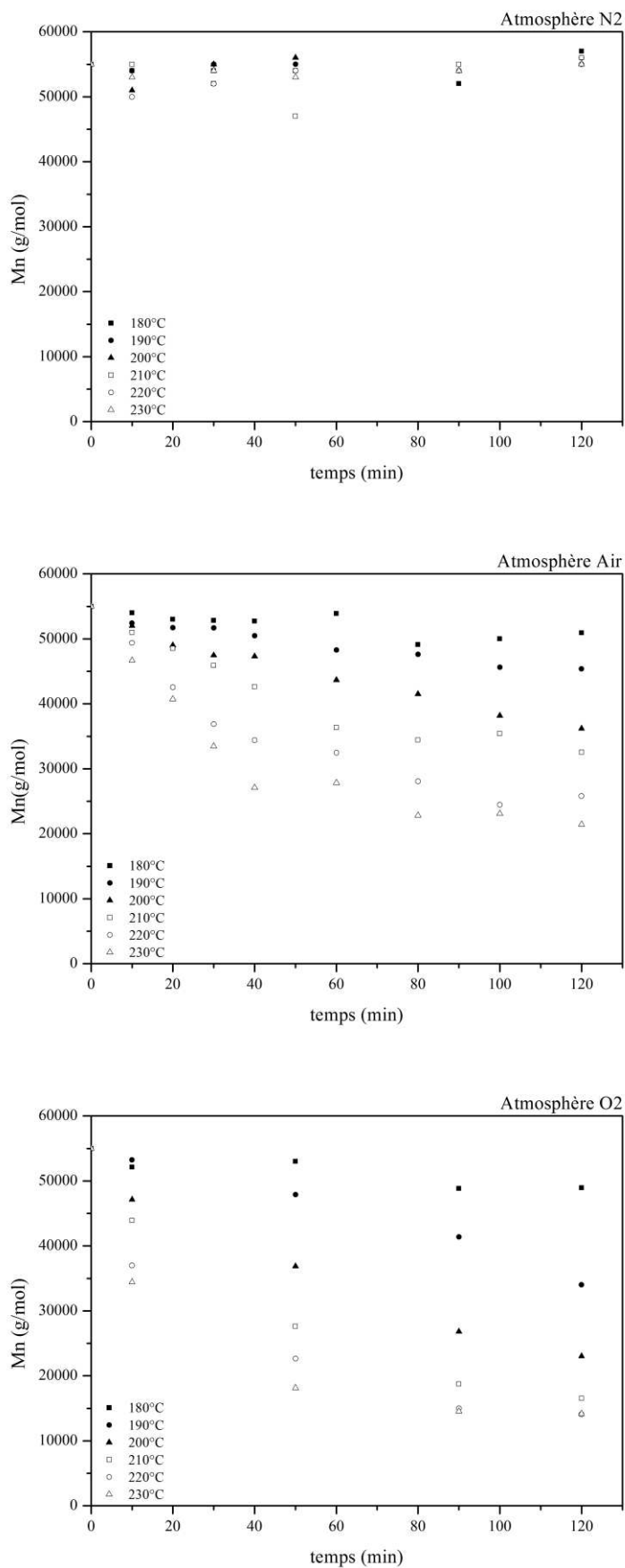


Figure III-1. Evolution de Mn sous N<sub>2</sub> pur, Air et O<sub>2</sub> pur en condition isotherme

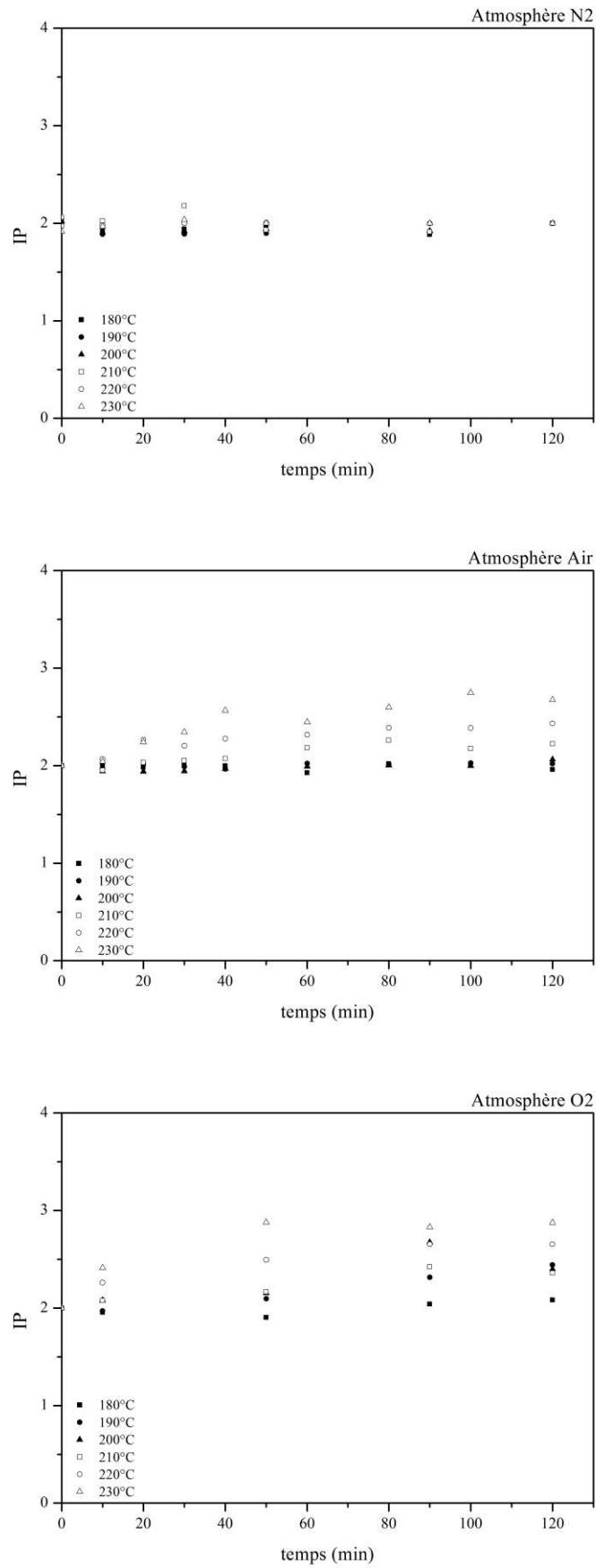


Figure III-2. Evolution de IP sous N<sub>2</sub> pur, Air et O<sub>2</sub> pu en condition isotherme

### III-2.2 Suivi des pertes de masse lors du vieillissement

Une première expérience a consisté à réaliser un suivi thermogravimétrique de la résine NW30 à 10°C/min sous différents taux d'oxygène. La Figure III-2 montre clairement que la stabilité thermique de la résine NW30 diminue lorsque la quantité d'oxygène augmente. La masse des échantillons reste stable (pertes <0,3%) jusqu'à environ 230°C sous oxygène et environ 250°C sous air et sous azote.

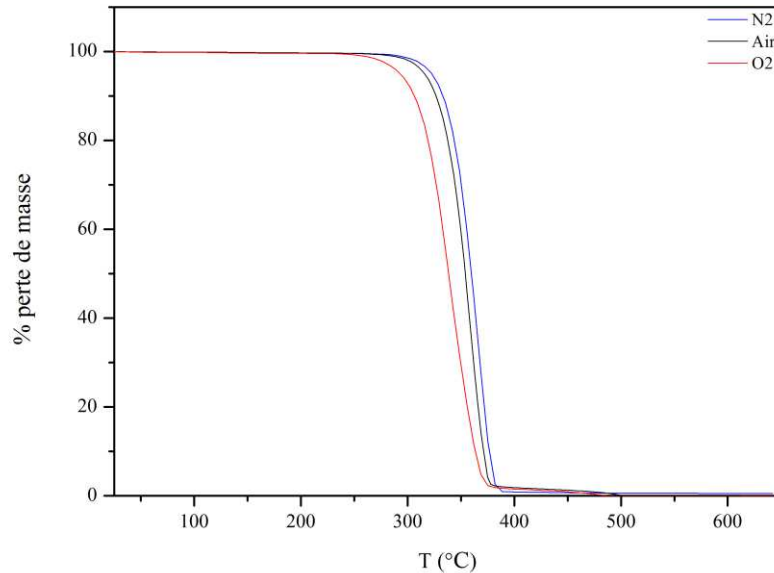


Figure III-3. Suivi thermogravimétrique sous  $N_2$  pur, Air et  $O_2$  pur à 10°C/min

Par la suite, nous avons réalisé de la même manière que pour la masse moléculaire un suivi isotherme des pertes de masses par ATG sous différentes quantités d'oxygènes. Le suivi a été étendu à quatre heures de vieillissement afin d'obtenir une vision plus générale de l'évolution des pertes de masse.

La Figure III-4 présente les pertes de masse ( $\Delta m/m_0$ ) pour les différents taux d'oxygène.

Comme précédemment, nous observons que la quantité d'oxygène influence le taux de dégradation. Plus le taux d'oxygène augmente à une température donnée, plus les pertes de masse sont importantes. Cependant, si l'on observe de manière plus détaillée les taux de pertes de masse on s'aperçoit qu'après 120 minutes de dégradation :

- Sous azote, les pertes varient entre 0,1% pour 180°C et 2,5% pour 230°C
- Sous air, les pertes varient entre 0,1% pour 180°C et 3,2% pour 230°C
- Sous oxygène pur, les pertes varient entre 0,2% pour 180°C et 17% pour 230°C

Les pertes de masse observées sous air restent donc relativement faibles face à celles observées sous oxygène pur. De plus, on constate que les pertes de masse sont très faibles pour les températures comprises entre 180°C et 200°C avec moins de 2% de pertes même sous oxygène pur après 120 minutes de vieillissement (représentée en pointillé sur les figures).

On peut également constater que des pertes de masse sont observées dès le début de l'isotherme. Le phénomène de vieillissement n'est donc caractérisé par aucun temps d'induction. Cependant, on peut noter que le phénomène de pertes de masse semble s'accélérer dans les premiers temps avant de suivre une évolution quasi-linéaire, particulièrement pour les hautes températures.



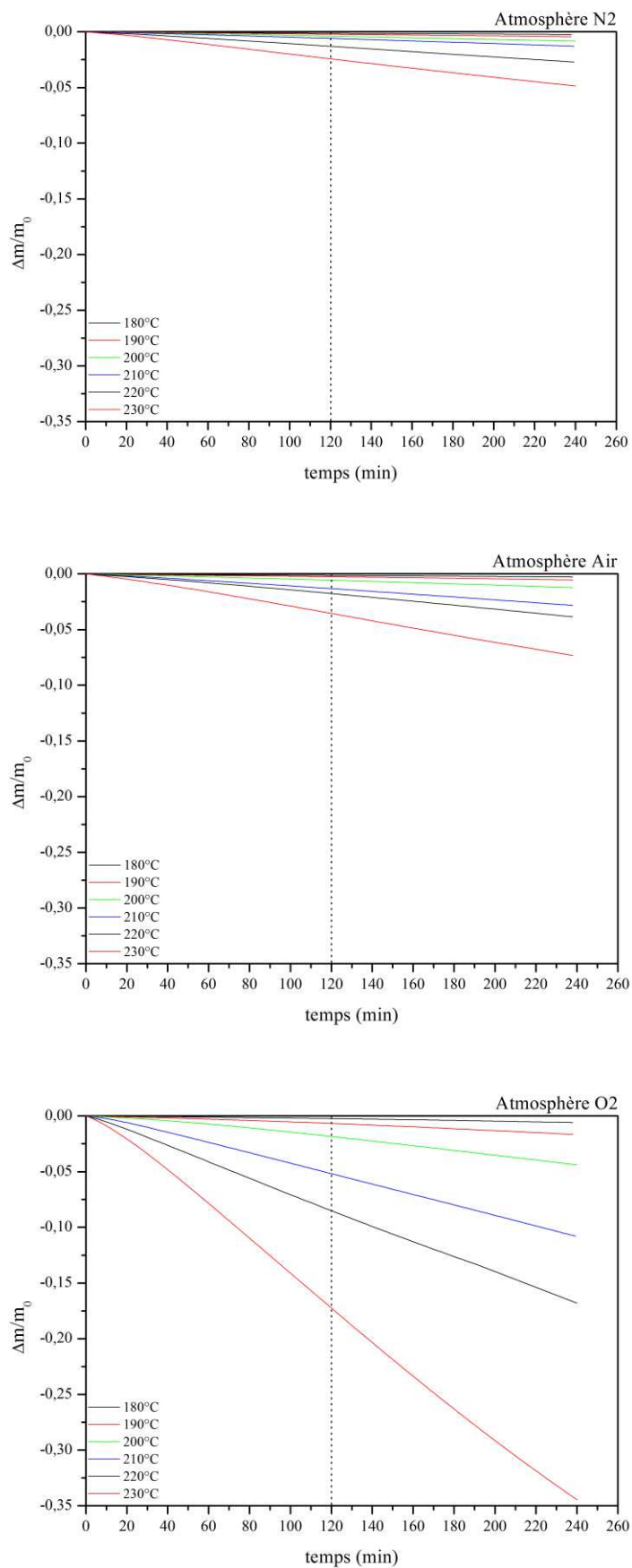


Figure III-4. Evolution des pertes de masses sous N<sub>2</sub> pur, Air et O<sub>2</sub> pur en condition isotherme

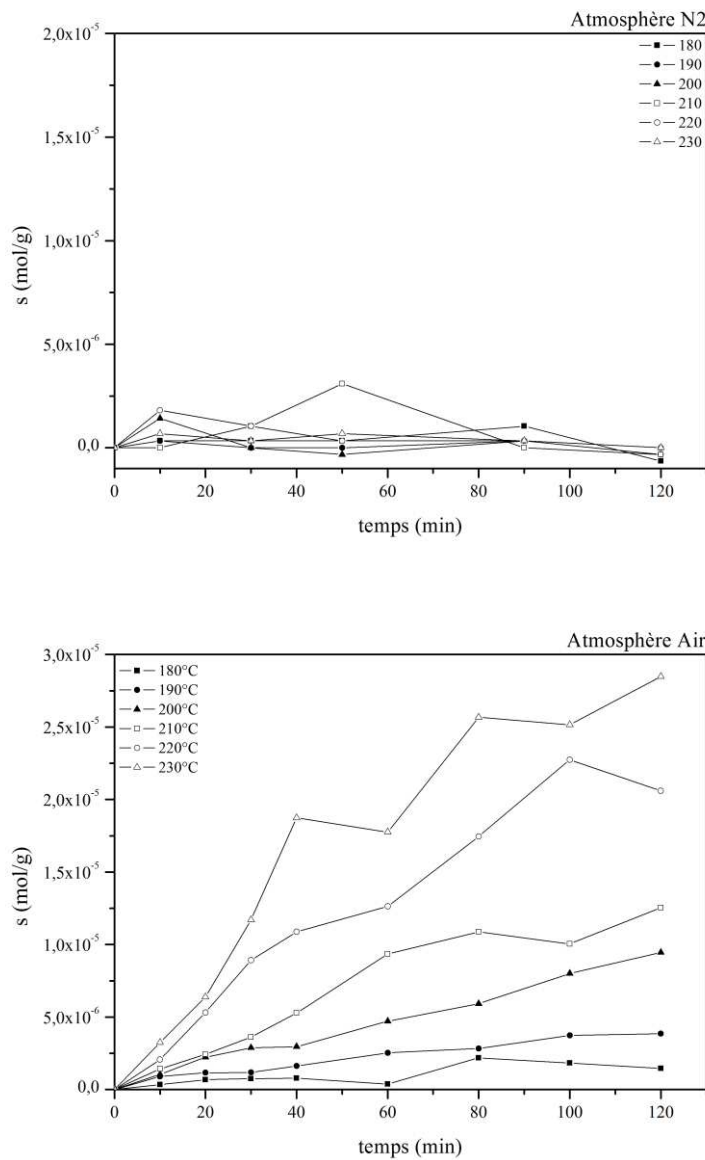
### III-2.3 Analyse qualitative

L'évolution de la masse moléculaire peut être décrite comme le nombre d'actes de coupures de chaînes qui s'exprime selon l'Équation III-1.

$$s(t) = \frac{1}{M_n(t)} + \frac{1}{M_{n0}} \quad \text{Équation III-1}$$

Où  $s(t)$  est le nombre de coupures de chaînes par unité de masse (mol/g) à un instant  $t$ ,  $M_n(t)$  la masse moléculaire moyenne en nombre à l'instant  $t$ , et  $M_{n0}$  la masse moléculaire moyenne en nombre initiale.

La Figure III-5 présente le nombre de coupures de chaînes en fonction du temps pour chaque taux d'oxygène.



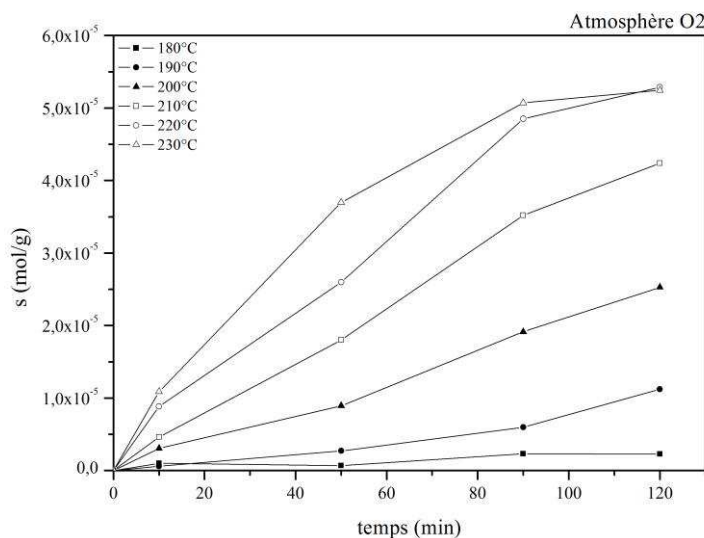


Figure III-5. Evolution des coupures de chaînes sous  $N_2$  pur, Air et  $O_2$  pur

En toute logique, nous n'observons aucune évolution de  $s(t)$  lorsque la dégradation a lieu sous azote, car aucune diminution de  $M_n$  n'a été observée précédemment.

Lorsque la dégradation se déroule en présence d'oxygène et selon les températures considérées, les profils de coupures de chaînes semblent croître de manières différentes.

Lors des vieillissements sous air, pour les températures comprises entre 180°C et 200°C, on constate une évolution linéaire de  $s$  sur les deux heures de suivi alors que pour les essais entre 210°C et 230°C on peut estimer qu'il existe un changement de pente qui apparaît à 60 min pour 210°C et 40 min pour 220°C et 230°C. On notera que ce changement de pente correspond à l'instant où  $IP$  se stabilise (Figure III-2).

Pour les vieillissements sous oxygène pur, le faible nombre de points disponibles ne permet pas d'effectuer une analyse détaillée du phénomène. Cependant, il semble comme précédemment, que pour les hautes températures, on constate un changement de pente à partir de l'instant où  $IP$  se stabilise.

Ces cassures de pente dans l'évolution de  $s(t)$ , en présence d'oxygène, semblent donc indiquer qu'après un certain temps de vieillissement il y a un ralentissement de la vitesse de coupures de chaînes qui peut être corrélé à la stabilisation de  $IP$ .

De manière générale on considère qu'une évolution linéaire de  $s$  est caractéristique d'un mécanisme de coupures de chaînes statistiques [164, 165]. Cependant, ce mécanisme est également caractérisé par un indice de polydispersité qui généralement tend vers 2 ou reste constant, s'il est initialement égal à 2.

Dans leur étude de la modélisation des réactions de *Trans*-estérification, Waschen et al. [143] ont également observé une augmentation de  $IP$  sur le même intervalle de températures. Ils ont attribué cette augmentation à la possibilité de recombinaison de certains des oligomères cycliques formés. Ces recombinaisons stabilisent l'évolution de la masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) et donc, engendre une augmentation de  $IP$ .

Figure III-6 nous avons tracé  $IP$  en fonction de  $M_n$  indépendamment du taux d'oxygène. Nous pouvons observer que  $IP$  commence à augmenter lorsque  $M_n$  atteint environ 40000g/mol. Cette observation suggère qu'il existe une valeur  $M_{nC}$  critique à partir de laquelle la distribution macromoléculaire s'élargie.

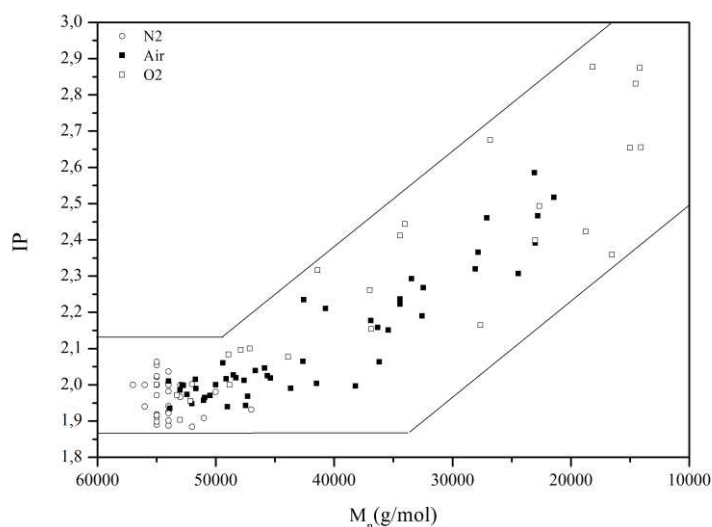


Figure III-6. *IP en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre*

On peut donc penser de la même manière que Waschen et al. [143], que lorsque l'on atteint cette masse moléculaire critique  $M_{nC}$ , il y a dans le polymère fondu suffisamment de macromolécules de taille intermédiaire capables de se recombinaison, ce qui provoque une augmentation de  $IP$ .

Cependant, cette observation n'explique pas la stabilisation de  $IP$  qui s'associe à un ralentissement de la vitesse de coupure de chaînes. Il est donc possible que lorsque la masse moléculaire devient suffisamment faible à une température donnée, un état quasi-stationnaire est atteint. Dès lors si la dégradation se poursuit selon un mécanisme statistique, on peut s'attendre à ce que  $IP$  diminue pour tendre à nouveau vers une valeur de 2.

Sur la Figure III-7 nous avons tracé l'évolution des coupures de chaînes en fonction des pertes de masses pour les vieillissements sous air et sous oxygène pur. Il est intéressant d'observer qu'une partie linéaire se dégage indépendamment du taux d'oxygène. Ceci suggère que chaque événement de coupures de chaînes génère l'évaporation d'une masse donnée dans cette zone. En outre, on remarque que les points qui s'éloignent de la partie linéaire correspondent aux points où  $IP$  se stabilise. Ce comportement semble donc confirmer qu'il existe une variation du régime de dégradation qui peut être associée à la stabilisation de  $IP$ .

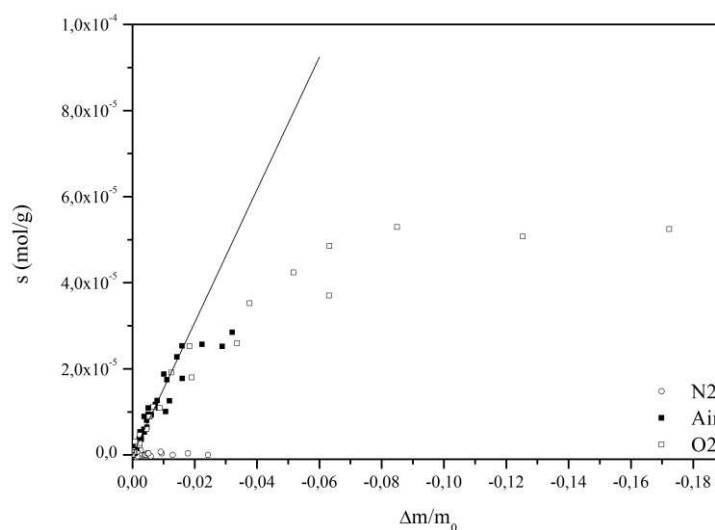


Figure III-7. *Pertes de masses en fonction du nombre de coupures de chaînes*

### III-2.4 Discussion et mécanisme de dégradation

D'après nos résultats expérimentaux, la dégradation thermique de la résine NW30 montre deux comportements bien distincts, en présence ou en absence d'oxygène. De plus, lorsque le vieillissement s'effectue en présence d'oxygène, il semble exister un changement de régime dans le mécanisme de dégradation.

#### III-2.4.1 En absence d'oxygène

Pour les essais sous azote, nous n'observons aucune évolution notable de  $M_n$ , aucune variation de  $IP$  et de faibles pertes de masses.

Au vue de la bibliographie nos résultats sont surprenants. En effet, on trouve dans la littérature, deux études [143, 166] réalisées sur le même intervalle de température et de temps. Les auteurs observent une diminution importante de  $M_n$ . Ces deux études ont été réalisées sur un PLLA préalablement synthétisé, et les vieillissements ont été effectués sous azote, en milieu clos pour l'un et sous balayage pour l'autre (conditions similaires aux nôtres).

Les auteurs attribuent cette dégradation aux réactions de *Trans*-estérification intramoléculaires ou intermoléculaires engendrant la production de lactides et autres oligomères cycliques dont certains ont une température d'ébullition faible et peuvent donc s'évaporer (ex:  $T_{eb}$  Lactide  $\approx 90^\circ\text{C}$ ). Cependant, aucune étude de pertes de masses n'est proposée. Ils considèrent que le procédé suit un mécanisme non-radicalaire conformément à celui donné par Mc Neill et Leiper [145, 146] (§I-3.6.1.3), et qu'il peut être modélisé par un mécanisme de coupures de chaînes statistiques. Ils prennent également en compte la possibilité de recombinaison liée à l'équilibre réactionnel des réactions de *Trans*-estérification.

Les résultats expérimentaux obtenus suggèrent que la résine NW30 utilisée dans cette étude ne suit pas le mécanisme classique de dégradation en milieu inerte mais plutôt une faible dépolymérisation (Figure III-8) caractérisée par le départ de petites molécules en bout de chaîne, ayant peu d'impact sur la distribution moléculaire.

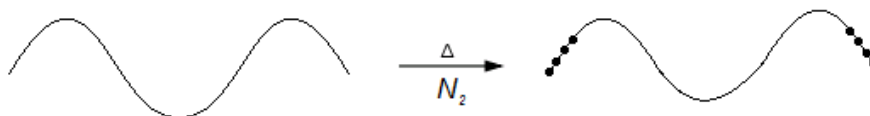


Figure III-8. Schématisation de la dépolymérisation en bout de chaîne

En conséquence, il est probable que la dégradation observée soit due à des réactions de *Trans*-estérification intramoléculaires seulement, qui favorisent préférentiellement la formation de composés de faible masse molaire.

De plus, ces résultats laissent penser que la résine NW30 a pu être stabilisée soit par désactivation des résidus catalytiques soit par protection des bouts de chaîne hydroxyle réduisant ainsi la possibilité de réactions de *Trans*-estérification et particulièrement inter-moléculaire qui peuvent attaquer la chaîne de manière aléatoire et provoquer une forte diminution de  $M_n$ .

On peut donc penser que la résine NW30 est thermiquement stable aux températures de mise en œuvre sous atmosphère inerte.

#### III-2.4.2 En présence d'oxygène

Pour les essais en présence d'oxygène, que ce soit sous air ou sous oxygène pur, nous observons une diminution de  $M_n$ , une faible augmentation suivie d'une stabilisation de  $IP$  pour les hautes températures et des pertes de masses dont la quantité augmente avec la température et le taux d'oxygène.

Sachant que sur l'intervalle de temps et de température considérés, la résine NW30 est stable sous atmosphère inerte. La diminution de la masse moléculaire observée ne peut être liée qu'à la présence d'oxygène et donc à une dégradation de type thermo-oxydative.

Cette observation appuie les conclusions de Liu et al. [154] qui considèrent la thermo-oxydation comme une réaction secondaire en compétition avec les réactions de *Trans*-estérification. Dans notre cas, les réactions de *Trans*-estérification étant quasi inexistantes, comme le montre les résultats sous azote, la thermo-oxydation apparaît donc comme le mode de dégradation préférentiel.

Le PLA contient un seul hydrogène tertiaire qui a la particularité d'être positionné en  $\alpha$  d'un oxygène. Il est donc fort probable que l'amorçage et la propagation de l'oxydation due à la formation d'hydropéroxydes s'effectuent en ce point (Figure III-9).

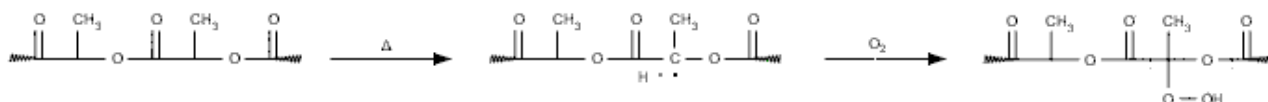


Figure III-9. Formation d'hydropéroxyde pour le PLA

A notre connaissance, aucun mécanisme n'a été proposé pour la thermo-oxydation du PLA. Nous allons donc détailler un mécanisme en tenant compte des travaux de Mc Neill et Leiper et de Kopinke et al. [145-147] sur la décomposition thermique par voie radicalaire (§I-3.6.1.3).

Selon le mécanisme de thermo-oxydation présenté dans l'étude bibliographique (§I-3.6.1.2), la décomposition des hydroperoxydes peut-être unimoléculaire ou bimoléculaire. Dans nos travaux, nous considérons la thermo-oxydation à des températures élevées, bien au-delà de la température de fusion du polymère. Par conséquent, la décomposition unimoléculaire est la plus probable [152]. Nous nous limiterons donc à ce cas.

L'équation d'amorçage présentée lors dans l'étude bibliographique (§I-3.6.1.2) correspond en réalité à une équation bilan. La décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes peut se dérouler par voie intramoléculaire ou par voie intermoléculaire selon le mécanisme présenté Figure III-10.

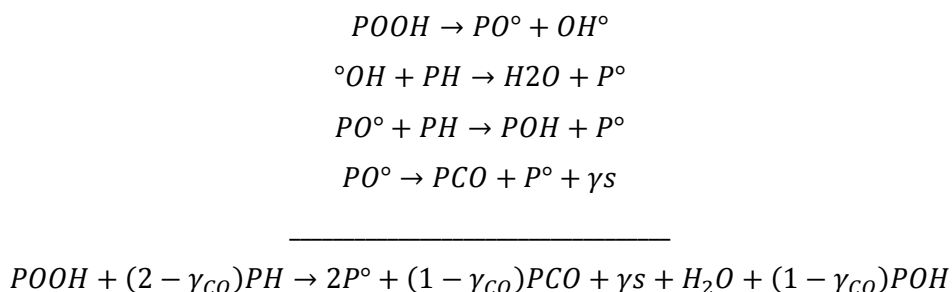


Figure III-10. Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes

En se basant sur ce schéma, la Figure III-12 représente la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, dans le cas du PLA.

- par voie intramoléculaire (scission  $\beta$ ), une scission peut s'effectuer soit sur la liaison C-O (a), soit sur la liaison C-C (b), formant une fonction carboxyle et un radical.
- par voie intermoléculaire (abstraction H), il y a arrachement d'un hydrogène et formation d'une fonction hydroxyle et d'un radical. Lorsque le radical est un OH libre on peut avoir formation d'eau.

Si la scission se déroule sur la liaison C-O, on obtient une  $\alpha$ -dicétone et un radical carboxyle (a1). Si l'on se réfère au mécanisme radicalaire disponible dans la littérature [145-147], le radical carboxyle (a1) est instable et va se décomposer en un radical carbone (a2) avec départ de dioxyde de carbone, lequel est également instable et va se décomposer en un radical acyle (a3) avec départ d'acétaldéhyde. Le radical acyle (a3) obtenu va pouvoir subir différentes modifications. Tout d'abord, il peut réagir par *Trans*-estérification et engendrer la formation de lactides ou autres oligomères cycliques ainsi qu'un nouveau radical acyle (a3). Il peut

également se décomposer et former un radical carboxyle (a1) avec départ de méthyl-cétone ou un nouveau radical acyle (a3) après départ de monoxyde de carbone et d'acétaldéhyde.

L'autre produit formé est une  $\alpha$ -dicétone, un composé instable, qui va donc pouvoir se décomposer à son tour. La décomposition d'un tel produit peut générer un départ de cétène et la formation d'un radical acyle (a4) qui à son tour va se décomposer en un radical carbone (a5) stable. Celui-ci peut participer à des réactions de *Trans*-estérification. On peut également proposer une recombinaison pour former un énol en bout de chaîne. Cependant, la stabilité d'un tel produit reste à vérifier.

Si la scission se produit sur la liaison C-C, on obtient un anhydride et un radical acyle (b1) ( $a3 \neq b1$ ). Le radical acyle (b1) instable est équivalent au radical (a4), il va donc suivre le même processus de décomposition.

Par voie intermoléculaire, on a arrachement d'un hydrogène sur le carbone tertiaire et formation d'un radical  $P^\circ$  qui va permettre de former de nouveau hydropéroxyde et ainsi de propager l'oxydation. On a également la formation d'une liaison -OH sur le carbone tertiaire. Le produit formé contient un carbone lié à deux oxygènes, une fonction carboxyle et groupement méthyle. Il est donc fort probable qu'il y ait une nouvelle décomposition qui entraîne une coupure de chaîne. La scission pourrait entraîner par exemple la formation d'une nouvelle  $\alpha$ -dicétone et d'un bout de chaîne carboxyle. Si la réaction s'effectue à partir d'un radical OH libre, il y a formation d'un radical  $P^\circ$  ainsi que d'une molécule d'eau. Aux températures considérées, l'eau se trouve sous forme gazeuse. Elle va donc pouvoir s'évaporer mais aussi potentiellement hydrolyser le polymère.

En détaillant le mécanisme de décomposition des hydropéroxydes, on s'aperçoit que la dégradation thermo-oxydative du PLA aux températures de mise en œuvre apparaît très complexe. La structure chimique du PLA engendre la formation de produits et de radicaux qui présentent des instabilités. En conséquence, de multiples mécanismes entrent en compétition après l'initiation de l'oxydation.

D'ailleurs, la possibilité des radicaux de réagir par *Trans*-estérification comme proposé par Mc Neil et Leiper [145, 146], amène à se poser la question suivante: l'oxydation est-elle le mécanisme dominant dans la dégradation en présence d'oxygène, ou joue-t-elle un rôle d'amorceur pour des réactions de *Trans*-estérification? En effet, si l'on reprend les conclusions de Liu et al. [154], la thermo-oxydation est secondaire devant la *Trans*-estérification. De ce fait, si l'on active des sites pouvant réagir par *Trans*-estérification, il est possible que ces réactions deviennent dominantes devant la propagation de l'oxydation. Un tel mécanisme pourrait expliquer l'observation d'un ralentissement des coupures de chaînes malgré des pertes de masses qui continuent à évoluer.

La détermination d'un mécanisme précis de la thermo-oxydation du PLA nécessiterait donc une étude beaucoup plus approfondie. Il serait par exemple judicieux d'analyser et de quantifier les produits volatiles issus de la dégradation en présence d'oxygène. Nous avons envisagé des analyses par spectrométrie de masse couplées avec un chromatographe en phase gazeuse qui pourrait fournir de nombreuses informations. A partir des produits observés, il deviendrait possible d'estimer le type de radicaux formés ou le type de réactions engendrées par les scissions de chaînes. A titre d'exemple, si l'on observe de fortes quantités d'oligomères cycliques de types lactides, on pourrait envisager que la *Trans*-estérification redeviennent prioritaire. Malheureusement, ce type d'analyse n'a pas pu être mis à disposition afin de compléter nos travaux, nous limiterons donc notre analyse aux résultats présentés ici.

Si l'on tient compte de nos observations précédentes et du mécanisme proposé, la dégradation en présence d'oxygène se caractérise par de nombreuses coupures de chaînes où chaque coupure génère le départ de produits volatiles (Figure III-11). De plus l'augmentation de *IP* aux fortes températures suggère qu'il y a une possibilité de recombinaison des chaînes macromoléculaires entre elles.



Figure III-11. Schématisation d'une dépolymérisation activée par une coupure de chaîne

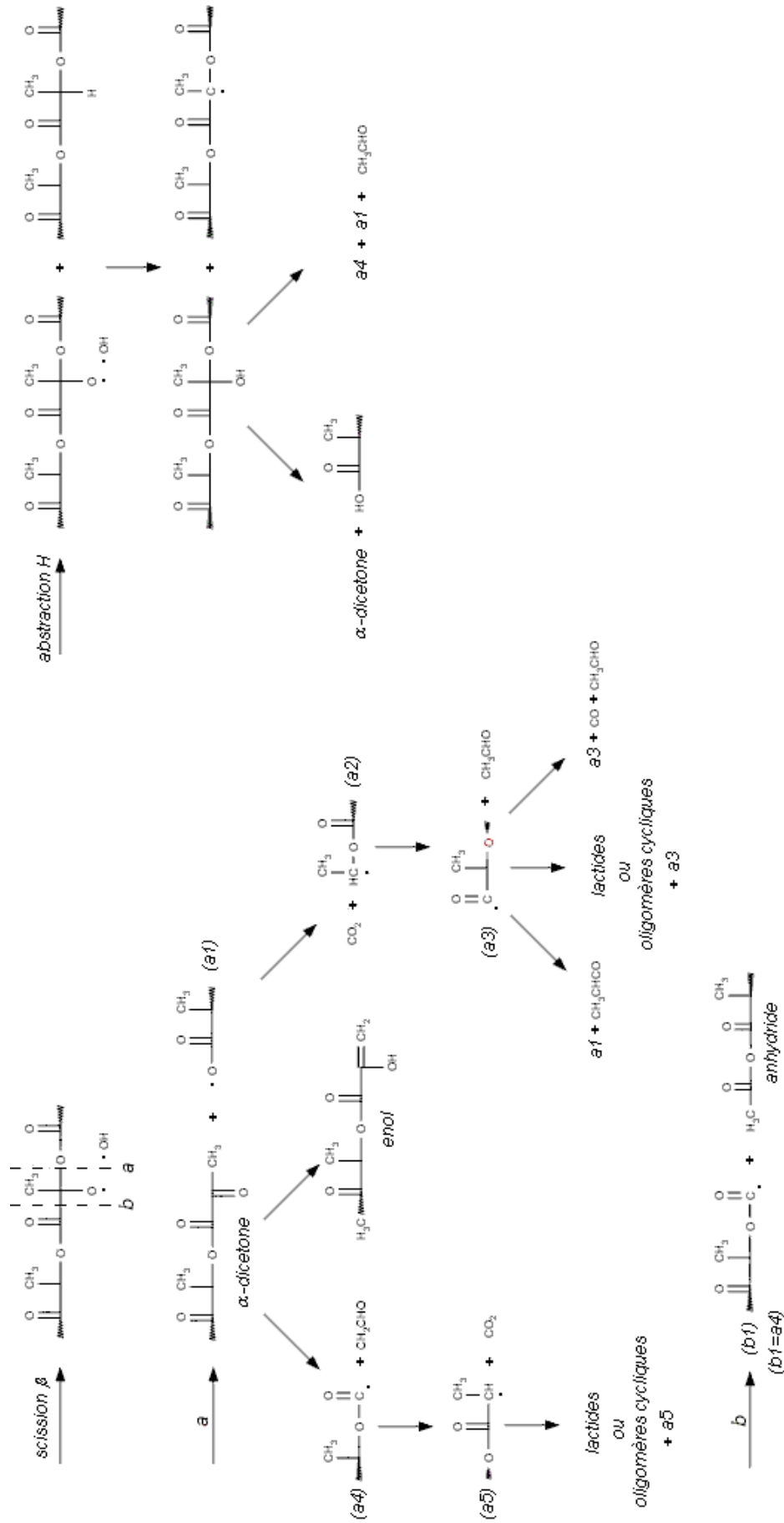


Figure III-12. Mécanisme de décomposition des hydroperoxydes dans le cas du PLA



### III-2.5 Modélisation de la dégradation sous air

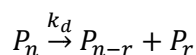
Nous avons étudié le vieillissement de la résine NW30 en présence d'oxygène et en condition isotherme dans l'optique de pouvoir modéliser l'évolution de la masse moléculaire au cours du vieillissement, particulièrement sous air.

Nous avons pu constater que la thermo-oxydation du PLA est un sujet complexe qui demanderait à être développé de manière isolé afin d'être modéliser avec précision. Cependant, nous avons suggéré, que sous air, le vieillissement de la résine NW30 se caractérise principalement par un mécanisme de coupures de chaînes statistiques avec une possibilité de recombinaison associée à de faibles pertes de masse.

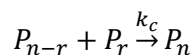
#### III-2.5.1 Description du modèle

Afin de modéliser au mieux l'évolution de la masse moléculaire sous air, nous allons simplifier le problème et considérer seulement un mécanisme de coupures de chaînes statistique réversible pouvant s'exprimer de la manière suivante :

Pour la dégradation :



Pour la recombinaison :



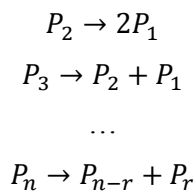
Où  $P_n$  est un polymère de degré de polymérisation moyen en nombre  $n$ ,  $k_d$  la constante de vitesse de dégradation thermique et  $k_c$  la constante de vitesse de recombinaison.

Ces simplifications reviennent à considérer que le vieillissement se déroule à volume constant et que l'indice de polydispersité tend vers 2 (mécanisme statistique). Ces hypothèses simplificatrices sont acceptables au vue de la faible augmentation de  $IP$  ainsi que des faibles pertes de masse observées au cours du vieillissement sous air.

Le mécanisme présenté ci-dessus peut être détaillé de la manière suivante :

#### Cas de la dégradation

Si l'on détaille le mécanisme on peut écrire :



avec ( $r=1,2,3,\dots,n-1$ )

Considérons  $P_1$ :  $P_1$  ne peut ni être décomposé ni évaporé et pour tout  $n>1$  il existe deux possibilités d'obtenir  $P_1$ , d'où

$$\frac{d[P_1]}{dt} = 2k_d[P_2] + 2k_d[P_3] + \dots + 2k_d[P_n] = 2k_d \sum_{i=2}^{\infty} [P_i]$$

Considérons  $P_2$ : Il existe une seule possibilité de décomposition de  $P_2$  et pour tout  $n>2$  il existe deux possibilités d'obtenir  $P_2$ , d'où

$$\frac{d[P_2]}{dt} = -k_d[P_2] + 2k_d \sum_{i=3}^{\infty} [P_i]$$

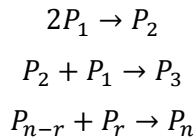
Considérons  $P_3$ : Il existe deux possibilités de décomposition de  $P_3$  et pour tout  $n>3$  il existe deux possibilités d'obtenir  $P_3$ , d'où

$$\frac{d[P_3]}{dt} = -2k_d[P_3] + 2k_d \sum_{i=4}^{\infty} [P_i]$$

Par récurrence on obtient l'Équation III-2, correspondant à la dégradation.

$$\frac{d[P_n]}{dt} = -(n-1)k_d[P_n] + 2k_d \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] \quad \text{Équation III-2}$$

### Cas de la recombinaison



Considérons  $P_1$ :  $P_1$  a la possibilité de se recombinaison avec n'importe quelle autre molécule, d'où

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -(2k_c[P_1][P_1] + 2k_c[P_1][P_2] + 2k_c[P_1][P_3] + \dots + 2k_c[P_1][P_n]) = -2k_c[P_1] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i]$$

Considérons  $P_2$ :  $P_2$  a également la possibilité de se recombinaison avec n'importe quelle autre molécule, mais est également obtenu par recombinaison de deux  $P_1$ , d'où

$$\frac{d[P_2]}{dt} = k_c[P_1]^2 - 2k_c[P_2] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i]$$

Considérons  $P_3$ :  $P_3$  a également la possibilité de se recombinaison avec n'importe quelle autre molécule, mais est également obtenu par recombinaison de  $P_1$  et  $P_2$ , d'où

$$\frac{d[P_3]}{dt} = k_c[P_1][P_2] - 2k_c[P_3] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i]$$

Par récurrence on obtient,

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_c \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] - 2k_c[P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i]$$

ou plus souvent sous la forme de l'Équation III-3 correspondant à la recombinaison

$$\frac{d[P_n]}{dt} = \frac{1}{2} k_c \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] - k_c[P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \quad \text{Équation III-3}$$

L'équation différentielle globale du mécanisme s'écrit selon l'Équation III-4.

$$\frac{d[P_n]}{dt} = -(n-1)k_d[P_n] + 2k_d \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] + \frac{1}{2} k_c \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] - k_c[P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \quad \text{Équation III-4}$$

L'équation différentielle obtenue décrit l'évolution de la concentration de chaque espèce macromoléculaire contenant  $n$  motif de répétition dans sa chaîne, et représente donc la distribution macromoléculaire à tout instant lors du vieillissement.

La résolution d'une telle équation pour chaque espèce s'avère complexe et longue. En effet, il existe  $n$  équations à résoudre pour décrire la distribution. Afin d'en simplifier la résolution, on utilise une méthode dite des "moments statistiques". Cette méthode consiste à représenter la distribution d'un échantillon polydispense à partir d'équation de population, de la même manière que pour le calcul des masses moléculaires moyennes.

### III-2.6 Résolution

Dans le cas d'un homopolymère, l'équation générale des moments s'écrit selon l'Équation III-5.

$$\lambda_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_n] \text{ avec } i = 0,1,2,3 \quad \text{Équation III-5}$$

Où  $\lambda$  est le moment d'ordre  $i$ .

Ainsi le moment d'ordre 0 représente le nombre de macromolécules. Le moment d'ordre 1 représente la masse et le moment d'ordre 2 est lié à la dispersité de l'échantillon. La combinaison de ces trois équations permettant de décrire la distribution macromoléculaire.

L'équation différentielle décrivant l'évolution de  $[P_n]$  peut être transformée en une série de trois nouvelles équations différentielles, correspondantes au moment d'ordre 0,1 et 2 (Équation III-6). Le détail des calculs est présenté en annexe C.

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} &= k_d(\lambda_1 - \lambda_0) + \frac{1}{2}k_c\lambda_0^2 \\ \frac{d\lambda_1}{dt} &= 0 \\ \frac{d\lambda_2}{dt} &= \frac{k_d(\lambda_1 - \lambda_3)}{3} + k_c\lambda_0^2 \end{aligned} \quad \text{Équation III-6}$$

On peut constater que le système d'équation différentielle n'est pas fermé. En effet, l'équation correspondante au moment d'ordre 2 fait apparaître un moment d'ordre supérieur. Ce problème est récurrent avec ce type de modélisation et nécessite l'introduction d'une nouvelle équation permettant de "rompre la hiérarchie". L'équation généralement utilisée pour  $\lambda_3$  (Équation III-7) est la relation proposée par Hulbert et Katz [167].

$$\lambda_3 = \frac{\lambda_2(2\lambda_2\lambda_0 - \lambda_1^2)}{\lambda_1\lambda_0} \quad \text{Équation III-7}$$

La résolution du système d'équations différentielles nous permet d'obtenir l'évolution  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$  en fonction du temps.

On peut ainsi calculer la masse moléculaire moyenne en nombre selon l'Équation III-8.

$$M_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad \text{Équation III-8}$$

la masse moléculaire moyenne en poids selon l'Équation III-9.

$$M_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad \text{Équation III-9}$$

et l'indice de polydispersité selon l'Équation III-10.

$$PI = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\lambda_0\lambda_2}{\lambda_1^2} \quad \text{Équation III-10}$$

### III-2.7 Détermination des constantes de vitesse

Le système d'équation différentielle est résolu sous *Matlab*, par l'algorithme de *Runge-Kutta* avec le solveur "*ODE15s*". Afin de déterminer les constantes relatives à la dégradation et à la recombinaison, nous avons effectué une régression non-linéaire à partir des résultats expérimentaux correspondants à  $M_n$  [168]. Pour cela, nous avons combiné la résolution de l'équation différentielle à la méthode de minimisation de *Levenberg-Marquardt* en utilisant la fonction "*lsqcurvefit*" dans *Matlab*.

Dans nos hypothèses initiales, nous considérons que la masse de l'échantillon au cours de la transformation est constante, ce qui revient à dire que le moment d'ordre 1 ( $\lambda_1$ ) ne varie pas. En conséquence, nous pouvons fixer sa valeur et nous avons choisi de travailler avec  $\lambda_1=1$ .

La résine NW30 a les caractéristiques suivantes  $M_n= 55000\text{g/mol}$ , et  $IP=2$ .

Nous pouvons donc à partir de la valeur de  $\lambda_1$  choisie et des équations présentées ci-dessus pour  $M_n$  et  $M_w$ , calculer les valeurs initiales prises par  $\lambda_0$  et  $\lambda_2$ .

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$\begin{cases} \lambda_{00} = 0,00131 \\ \lambda_{10} = 1 \\ \lambda_{20} = 1528 \end{cases}$$

Les constantes de vitesse obtenues pour chaque température par régression non-linéaire sont présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Constantes de vitesse de dégradation et de recombinaison

| Température (°C) | $k_d$ (s <sup>-1</sup> ) | $k_c$ (L.mol.s <sup>-1</sup> ) |
|------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 180              | $2,07.10^{-8}$           | $4,10.10^{-14}$                |
| 190              | $4,54.10^{-8}$           | $4,18.10^{-14}$                |
| 200              | $9,72.10^{-8}$           | $9,44.10^{-14}$                |
| 210              | $1,44.10^{-7}$           | $1,45.10^{-13}$                |
| 220              | $2,48.10^{-7}$           | $2,77.10^{-13}$                |
| 230              | $3,07.10^{-7}$           | $3,53.10^{-13}$                |

On peut considérer que le logarithme de  $k_d$  et  $k_c$  varie linéairement avec l'inverse de la température (malgré des coefficients de corrélation un peu faibles), ce qui laisse supposer que les constantes de vitesse de dégradation et de recombinaison suivent des relations d'Arrhenius (Équation III-11 et Équation III-12). Les résultats obtenus sont présentés Tableau III-2.

$$k_d = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad \text{Équation III-11}$$

$$k_c = A_c \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \quad \text{Équation III-12}$$

Tableau III-2. Energie d'activation et facteur pré-exponentiel pour la dégradation et la recombinaison

|                         | Dégradation                | Recombinaison                       |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Facteur pré-exponentiel | $1,98.10^4 \text{ s}^{-1}$ | $1,08.10^{-3} \text{ L.mol.s}^{-1}$ |
| Energie d'activation    | $103 \text{ kJ.mol}^{-1}$  | $91 \text{ kJ.mol}^{-1}$            |
| R <sup>2</sup>          | 0,9760                     | 0,9624                              |

Il est difficile de discuter les valeurs d'énergie d'activation ou les constantes de vitesse car peu de données sont disponibles dans la littérature. De plus, si l'on poursuit notre raisonnement, l'énergie correspondante à la dégradation est en réalité une énergie d'activation apparente représentant plusieurs processus : la décomposition d'hydroperoxyde et la *Trans*-estérification. Néanmoins, si l'on regarde les constantes de vitesse, on constate que la vitesse de recombinaison est très lente face à la vitesse de dégradation. Ceci suggère que la recombinaison est un processus qui reste minoritaire au cours du vieillissement.

### III-2.8 Validation du modèle

A partir des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels déterminés, nous pouvons réappliquer le modèle afin d'en comparer les résultats avec l'expérience.

La Figure III-13 représente la superposition du modèle avec nos résultats expérimentaux pour  $M_n$  et  $M_w$ .

Comme l'on pouvait s'y attendre, le modèle permet de représenter de manière satisfaisante l'évolution de  $M_n$  au cours du temps. Cependant il tend à surestimer les valeurs de  $M_w$ , particulièrement pour les hautes températures. En effet, l'augmentation de  $IP$  démontré par l'expérience n'est pas prise en compte dans le modèle. Le calcul s'effectue comme si  $IP$  restait constant, ce qui explique cette déviation.

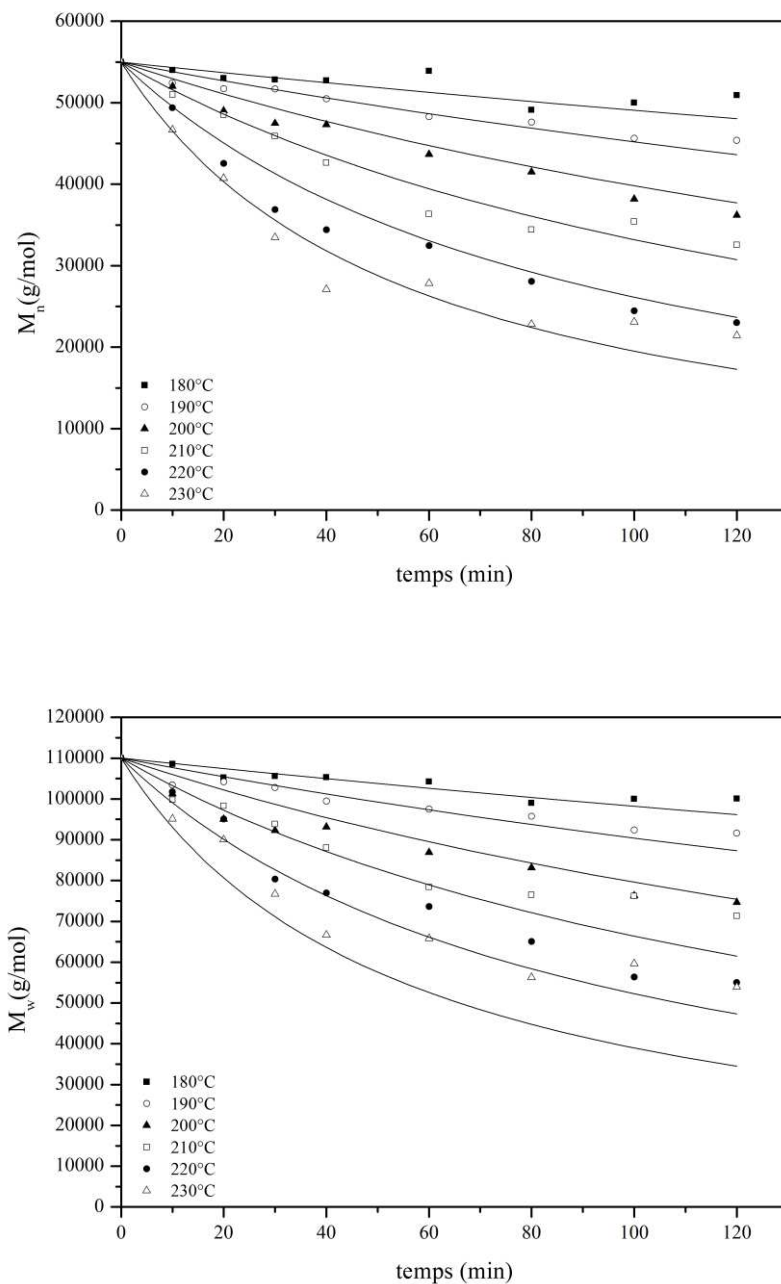


Figure III-13. Validation du modèle pour  $M_n$  et  $M_w$

A partir des moments statistiques d'ordre 0,1 et 2, il est également possible de reconstruire la distribution macromoléculaire et comparer directement les données GPC au modèle.

La plupart des distributions macromoléculaires peuvent être décrites par une distribution de Wesslau à deux paramètres [169] selon l'Équation III-13.

$$W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2 \sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln x_m)^2}{\sigma^2}\right) \quad \text{Équation III-13}$$

Où  $\sigma^2$  est la variance, qui représente la largeur de la distribution et  $x_m$  la position du maximum.

Avec

$$\sigma^2 = \ln\left(\frac{\lambda_0 \lambda_2}{(\lambda_1)^2}\right)$$

et

$$x_m = \sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_0}}$$

Nos essais GPC ont été réalisés avec une calibration sur la masse moléculaire seulement et non en concentration. Nous ne pouvons donc pas quantifier le nombre de molécules contenues dans les échantillons. En conséquence, nous avons normalisé nos résultats afin de pouvoir comparer les distributions.

La Figure III-14 montre la comparaison des distributions obtenues par l'expérience et par le modèle pour la résine NW30 initiale et pour un échantillon dégradé durant 80 min à 220°C.

On peut observer dans le cas de l'échantillon initial que le modèle représente de manière satisfaisante la distribution, qu'il en respecte les proportions caractérisées par un *IP* de 2. Concernant l'échantillon dégradé, on peut relever un décalage localisé sur les faibles masses. Cette remarque est particulièrement intéressante car elle suggère que l'élargissement de la distribution macromoléculaire ne serait pas simplement due à une stabilisation de  $M_w$  par recombinaison, comme nous l'avons suggéré en nous appuyant sur la littérature, mais plutôt à l'accumulation de macromolécules de faible masse dans l'échantillon. En effet, le modèle utilisé est basé sur le principe d'un processus aléatoire et génère une distribution régulière caractérisée par un *IP* de 2. La bonne superposition du modèle et des données expérimentales nous permet donc d'observer où se situe l'élargissement de la distribution.

En d'autre terme, cette observation appuie l'hypothèse émise précédemment. La thermoxydation permet l'amorçage de réaction de *Trans*-estérification formant sélectivement des produits de faibles masses qui vont s'accumuler dans l'échantillon. Elle permet également d'expliquer les faibles vitesses de recombinaison obtenues.

La modélisation pourrait donc être améliorée en ajoutant la ou les équations permettant de représenter ce phénomène. Néanmoins, si l'on veut décrire le processus de manière rigoureuse, une analyse physico-chimique plus approfondie du phénomène est nécessaire afin d'établir un mécanisme de dégradation précis.

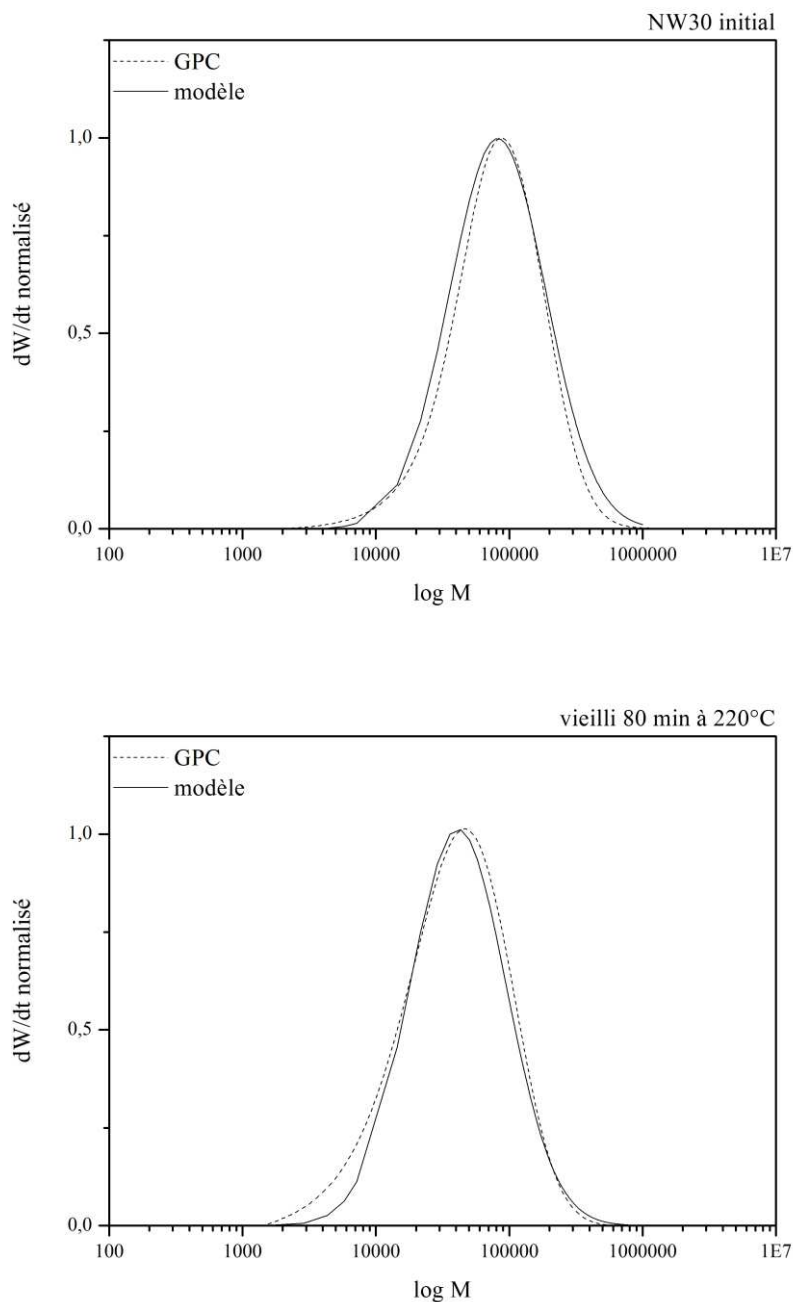


Figure III-14. Validation du modèle pour les distributions macromoléculaires

### III-3 Synthèse de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons étudié la thermodégradation de la résine NW30 et modélisé son évolution sous des conditions se rapprochant de la mise en œuvre (hautes températures et présence d'oxygène).

Pour cela, nous nous sommes basés sur une série d'analyses thermogravimétriques et chromatographiques réalisées sur des échantillons vieillis sous différentes quantités d'oxygène.

Cette étude nous a permis de montrer qu'en milieu inerte la résine NW30 est thermiquement stable. Nos résultats vont donc à l'encontre de ce qui peut être trouvé dans la littérature. Ils suggèrent que cette résine ait pu être stabilisée ou formulée, afin de limiter une forte dégradation liée à la *Trans*-estérification, généralement observée dans le cas du PLA.

En présence d'oxygène, nous avons constaté que la résine NW30 subit une dégradation importante que nous avons attribué à de la thermo-oxydation, pour laquelle nous avons proposé un mécanisme. Ce mécanisme suggère que la thermo-oxydation pourrait, en réalité, amorcer ou se trouver en compétition avec des réactions de *Trans*-estérification dues à la formation de radicaux réactifs. Ce comportement pourrait ainsi expliquer le ralentissement de la vitesse de coupures de chaînes observé expérimentalement.

Enfin, nous avons montré que l'évolution de la masse moléculaire durant le vieillissement sous air pouvait être décrite de manière satisfaisante par un modèle à deux paramètres, basé sur un mécanisme de dégradation-recombinaison. Le mécanisme a été résolu par la méthode des moments. Les valeurs des constantes de dégradation et de recombinaison ont été déterminées par la méthode inverse. Nous avons calculé une énergie d'activation de 103kJ/mol pour la dégradation et de 91kJ/mol pour la recombinaison. Néanmoins, les faibles valeurs de constantes de recombinaison suggèrent que ce mécanisme est très limité. A partir des résultats de modélisation, nous avons également pu reconstruire les distributions macromoléculaires. Celles-ci nous ont permis d'observer l'accumulation de produits de faible masse dans l'échantillon et ainsi d'appuyer notre hypothèse sur le fait que l'oxydation permet la propagation de réactions de *Trans*-estérification.





# Chapitre IV: Cristallisation

## IV-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la cristallisation de la résine NW30 dans l'optique de proposer un modèle visant à décrire sa cinétique dans des conditions de refroidissement applicables à la mise en œuvre.

Nous avons pu constater au travers de l'étude bibliographique que plusieurs auteurs [74, 92-99, 102-105] se sont récemment attachés à démontrer le polymorphisme du PLA. Ce polymorphisme se traduit par l'apparition de deux formes cristallines distinctes ( $\alpha$  et  $\alpha'$ ) en condition normale de cristallisation. D'après ces travaux, la forme  $\alpha$  se développe à haute température et la forme  $\alpha'$  à basse température, alors que pour les températures intermédiaires les deux formes cristallines peuvent coexister.

D'autres auteurs se sont penchés sur les relations structures-propriétés et ont montré que les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  présentent des propriétés thermodynamiques [97, 105], des propriétés mécaniques [100] ou encore des propriétés barrières [100, 127] singulières.

Même si certains de ces résultats restent ouverts à la discussion, de plus en plus de travaux montrent que le polymorphisme joue un rôle important sur les propriétés d'un PLA semi-cristallin.

Dans ce contexte, si l'on souhaite établir un modèle permettant de décrire de manière précise sa cinétique de cristallisation, il apparaît nécessaire de prendre en compte l'existence de chacune des formes cristallines.

A ce jour, il n'existe aucune étude de ce type. En réalité, si sa cinétique isotherme est largement couverte dans la littérature, on trouve peu de travaux sur la cinétique non-isotherme du PLA. Les quelques études que nous avons répertoriées dans la synthèse bibliographique se limitent principalement à l'application des modèles de cristallisation globaux, tels que le modèle d'Avrami-Jeziorny, d'Ozawa ou encore ceux de Liu et Mo. Les résultats présentés sont souvent inconsistants et d'après leurs auteurs la plupart de ces modèles ne permettent pas de décrire correctement la cristallisation non-isotherme. Ainsi, nous reprendrons certaines de ces approches afin d'étudier leurs validités et nous envisagerons d'autres modèles, tout en tenant compte des deux formes cristallines.

Précédemment, nous avons également montré que la résine NW30 peut subir des dégradations thermiques importantes (§ Chapitre III) qui peuvent impacter sa masse moléculaire. Afin de prendre en compte cette éventualité, nous avons travaillé sur une série de masses moléculaires obtenues par hydrolyse (§II-4.1). Nous discuterons donc également de l'influence de la masse moléculaire sur la cristallisation et sur ses paramètres cinétiques.

Ce chapitre s'articule donc en deux parties :

- Une caractérisation détaillée de la phase cristalline de la résine NW30.
- Une étude cinétique approfondie visant à modéliser sa cinétique de cristallisation non-isotherme.

## IV-2 Caractérisation de la phase cristalline

### IV-2.1 Analyse Structurelle

L'une des méthodes les mieux adaptées à l'étude de la structure cristalline d'un polymère est la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD). La caractérisation de la résine NW30 a été réalisée à partir d'une série de films élaborés en condition isotherme entre 85°C et 140°C, selon le protocole présenté dans le chapitre 2 (§II-4.2).

Pour la détermination de la structure cristalline, nous nous sommes limités à l'analyse de l'échantillon Mn 55000, soit le matériau initial. En effet, la méthode de réalisation des films est difficilement transposable aux échantillons de faibles masses moléculaires plus fragiles. En outre, il a été suggéré par certains auteurs [102] que la structure cristalline du PLLA est indépendante de sa masse moléculaire, pour des échantillons préparés en condition normale de cristallisation. En conséquence, nous partirons du principe que la structure de l'échantillon Mn 55000 et son comportement peut s'appliquer à chaque échantillon de masse moléculaire inférieure.

Les diffractogrammes obtenus ont été traités selon la méthode exposée dans le chapitre 2 (§II-4.5.1) et normalisés à partir de la raie de diffraction la plus intense d'indice 110/220.

La Figure IV-1 présente la série de diffractogrammes obtenus pour  $8^\circ < 2\theta < 40^\circ$ . Les principales raies de diffraction y sont identifiées, et les indices des plans  $hkl$  correspondants (lorsque ceux-ci sont connus) y sont apposés.

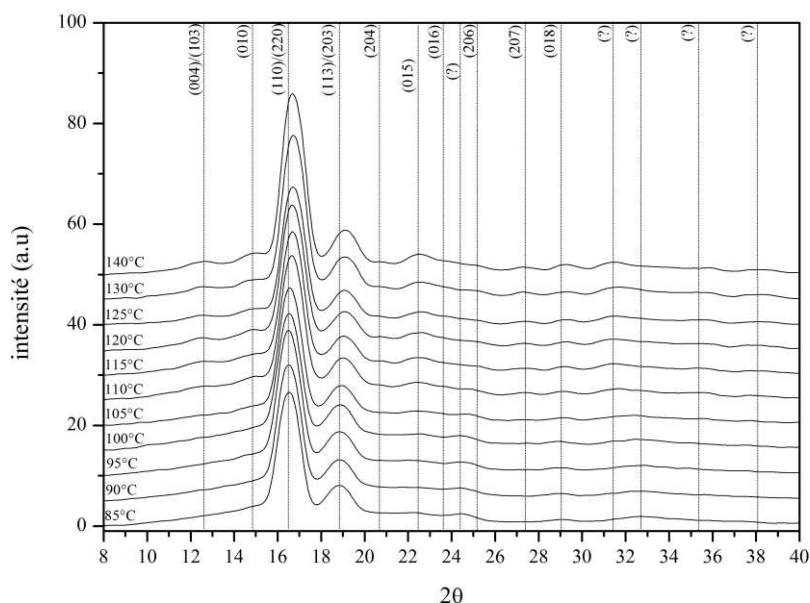


Figure IV-1. Diffractogrammes de l'échantillon Mn 55000 pour différentes  $T_c$

Les diagrammes de diffraction présentent une nette évolution selon la température de cristallisation considérée. Les principales variations sont :

- Un décalage des deux raies les plus intenses, d'indice 110/220 et 113/203, lorsque  $T_c$  augmente.
- La disparition d'une raie à  $2\theta=24,65^\circ$  lorsque  $T_c$  augmente, pour les échantillons cristallisés à  $T_c \leq 110^\circ\text{C}$ .
- L'apparition de raies à  $2\theta = 12,45^\circ$ ;  $20,65^\circ$ ;  $23,80^\circ$ ;  $25,10^\circ$ ;  $27,32^\circ$ ;  $35,6^\circ$  et  $38,23^\circ$  pour les échantillons cristallisés à  $105-110^\circ\text{C} \leq T_c$ .

L'ensemble des valeurs d'angle  $2\theta$  mesurées pour chaque échantillon sont reportées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Valeurs des angles  $2\theta$  repérés pour chaque diffractogramme

| Indice de Miller | Valeur de l'angle $2\theta$ selon $T_c$ |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  | 85°C                                    | 90°C  | 95°C  | 100°C | 105°C | 110°C | 115°C | 120°C | 125°C | 130°C | 140°C |
| (004/103)        | -                                       | -     | -     | -     | 12,45 | 12,45 | 12,45 | 12,45 | 12,45 | 12,45 | 12,45 |
| (010)            | 14,8                                    | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  |
| (110/200)        | 16,53                                   | 16,53 | 16,52 | 16,54 | 16,58 | 16,66 | 16,69 | 16,72 | 16,72 | 16,74 | 16,73 |
| (113/203)        | 18,87                                   | 18,88 | 18,88 | 18,91 | 18,96 | 19,05 | 19,08 | 19,09 | 19,09 | 19,08 | 19,11 |
| (204)            | -                                       | -     | -     | -     | -     | 20,65 | 20,65 | 20,65 | 20,65 | 20,65 | 20,65 |
| (015)            | 22,43                                   | 22,43 | 22,43 | 22,43 | 22,43 | 22,43 | 22,43 | 22,43 | 22,43 | 22,43 | 22,43 |
| (016)            | -                                       | -     | -     | -     | -     | 23,80 | 23,80 | 23,80 | 23,80 | 23,80 | 23,80 |
| (?)              | 24,65                                   | 24,65 | 24,65 | 24,65 | 24,65 | 24,65 | -     | -     | -     | -     | -     |
| (206)            | -                                       | -     | -     | -     | -     | -     | 25,10 | 25,10 | 25,10 | 25,10 | 25,10 |
| (207)            | -                                       | -     | -     | -     | 27,32 | 27,32 | 27,32 | 27,32 | 27,32 | 27,32 | 27,32 |
| (018)            | 28,9                                    | 28,9  | 28,9  | 28,9  | 29,15 | 29,15 | 29,15 | 29,23 | 29,23 | 29,23 | 29,23 |
| (?)              | -                                       | -     | -     | 31,59 | 31,59 | 31,59 | 31,59 | 31,59 | 31,59 | 31,59 | 31,59 |
| (1010)           | 32,67                                   | 32,67 | 32,67 | 32,67 | 32,67 | 32,67 | 32,67 | 32,67 | -     | -     | -     |
| (?)              | -                                       | -     | -     | -     | 35,60 | 35,60 | 35,60 | 35,60 | 35,60 | 35,60 | 35,60 |
| (?)              | -                                       | -     | -     | -     | 38,23 | 38,23 | 38,23 | 38,23 | 38,23 | 38,23 | 38,23 |

A la lecture de ce tableau et par observation des diagrammes de diffraction, une nette évolution de la structure cristalline se dessine entre les échantillons préparés à basses températures et à hautes températures. Si ces structures conservent certaines caractéristiques communes, l'apparition et la disparition de certaines raies de diffraction suggèrent la formation de deux structures bien définies au moins pour  $85^\circ\text{C} < T_c < 95^\circ\text{C}$  et  $125^\circ\text{C} < T_c < 140^\circ\text{C}$ .

Afin de souligner ces différences, nous avons rapporté sur la Figure IV-2 les diffractogrammes observés aux extrémités de la gamme de températures étudiées (soit à  $85^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$ ).

L'évolution de la structure cristalline observée pour la résine NW30 est en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature concernant le PLLA [102], [95], [170], [101]. Comme le souligne la plupart de ces études, la modification des diagrammes de diffraction avec  $T_c$  indiquent la présence de deux formes cristallines bien distinctes nommées  $\alpha$  et  $\alpha'$ , qui sont formées à hautes températures pour l'une et à basses températures pour l'autre.

Au vue de nos résultats, on peut donc penser que la résine NW30 se comporte comme un PLLA et peut cristalliser selon les deux formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

De fait, la Figure IV-2 représente le diagramme de la forme  $\alpha'$  à  $T_c=85^\circ\text{C}$  et le diagramme de la forme  $\alpha$  à  $T_c=140^\circ\text{C}$ .

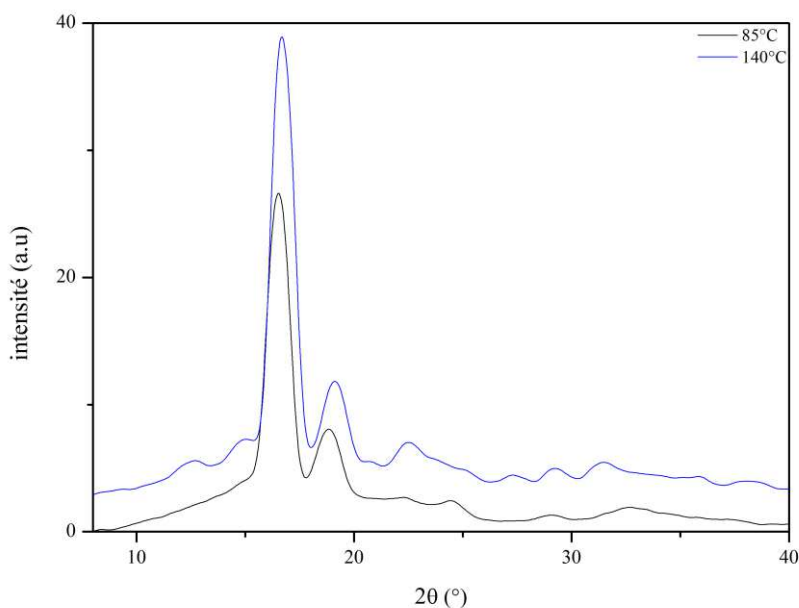


Figure IV-2. Diffractogrammes pour  $T_c=85^\circ\text{C}$  et  $T_c=140^\circ\text{C}$

#### IV-2.1.1 Etude quantitative des formes cristallines

Nous avons relevé que l'évolution entre les différents diagrammes de diffraction se caractérise par le déplacement des deux raies principales 110/200 et 113/203. Selon les valeurs d'angle rapportées Tableau IV-1, il apparaît que ce déplacement présente un maximum et un minimum dans chacun des cas, correspondant aux intervalles de températures que nous avons attribués aux formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

On peut donc penser que le déplacement de ces raies de diffraction peut nous informer sur le taux d'apparition de chacune des formes cristallines à une température de cristallisation donnée.

Afin de suivre cette évolution nous avons calculé la distance inter-réticulaire selon la loi de Bragg, pour chacun des plans 110/200 et 113/203 à chaque  $T_c$ . Sur la Figure IV-3, nous avons tracé leur évolution en fonction de  $T_c$ .

On peut constater que le rétrécissement de la distance interréticulaire se comporte de la même manière pour chacun des plans  $hkl$ . Tout deux présentent un maximum pour  $85^\circ \leq T_c \leq 95^\circ\text{C}$  et un minimum qui peut être considéré à  $120^\circ\text{C} \leq T_c \leq 140^\circ\text{C}$ . Ces résultats semblent donc correspondre à la proposition de Zhang et al. [95], selon laquelle la forme  $\alpha'$  est formée à des températures inférieures à  $100^\circ\text{C}$ , alors que la forme  $\alpha$  est formée à des températures supérieures à  $120^\circ\text{C}$ .

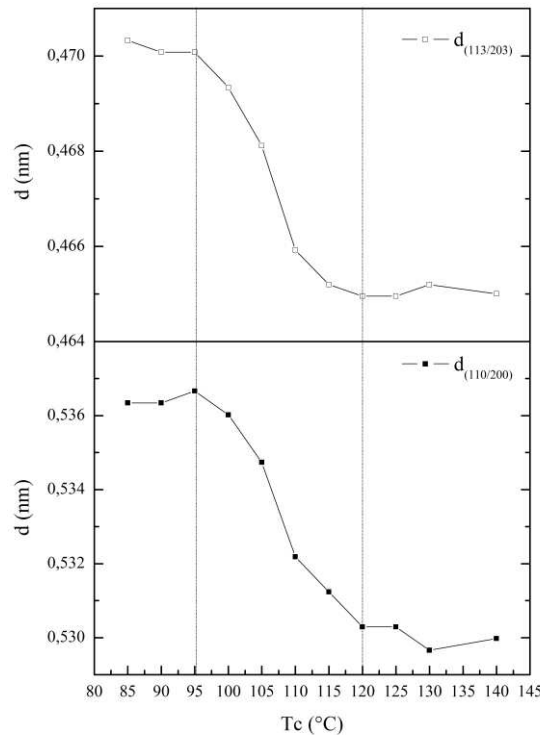


Figure IV-3. Evolution de la distance interréticulaire en fonction de  $T_c$  pour les plans 113/203 et 110/200

Basé sur cette hypothèse, si l'on attribue la valeur de 1 à la moyenne des distances inter-réticulaires les plus basses et la valeur de 0 à la moyenne des distances inter-réticulaires les plus hautes, on obtient dans chaque cas un tracé représentant l'évolution du taux de forme  $\alpha$  pour une  $T_c$  donnée. La Figure IV-4 représente la superposition des résultats obtenus pour les plans 110/200 et 113/203.

Le tracé obtenu prend la forme d'une sigmoïde qui peut être représentée par une fonction de répartition correspondante à l'Équation IV-1.

$$x(T) = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{(T_c - T_{1/2})}{\nu}\right)} \quad \text{Équation IV-1}$$

Avec  $x$  le taux de forme  $\alpha$ ,  $T_c$  la température de cristallisation,  $T_{1/2}$  la température correspondante à 50% de forme  $\alpha$  et  $\nu$  la vitesse de transformation.

Si l'on réalise une régression non-linéaire, selon l'Équation IV-1, les paramètres suivants sont obtenus:  $T_{1/2}=107,53^\circ\text{C}$ ,  $\nu=2,88^\circ\text{C}^{-1}$ , avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,9785$ .

Cette équation permet donc de représenter l'apparition de la forme  $\alpha$  en fonction de la température, et selon notre hypothèse initiale, cela, indépendamment de la masse moléculaire. On peut ainsi déterminer le taux de forme  $\alpha$  et  $\alpha'$  contenu dans un échantillon cristallisé à une température donnée.

La lecture de la Figure IV-4 montre que pour la résine NW30, la forme  $\alpha'$  est créée pour  $T_c \leq 95^\circ\text{C}$  et la forme  $\alpha$  pour  $120^\circ\text{C} \leq T_c$ . Dans la zone intermédiaire, les deux formes cristallines apparaissent et on obtient un mélange à 50% de chacune des formes à environ  $108^\circ\text{C}$ .

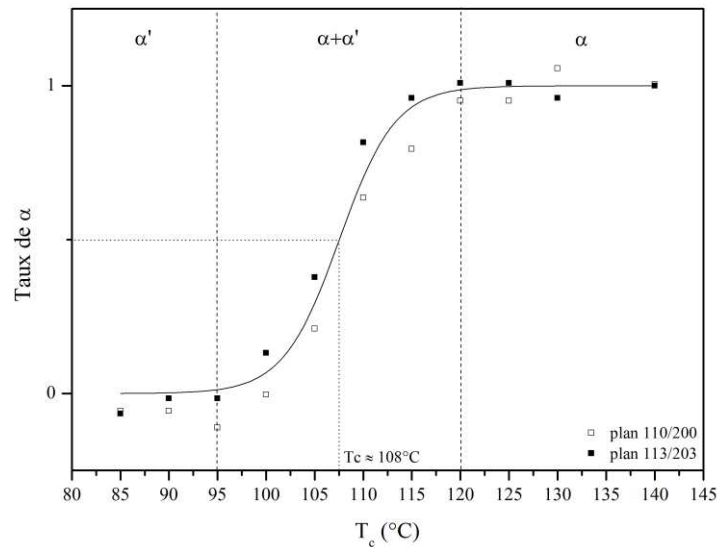


Figure IV-4. Taux de forme  $\alpha$

#### IV-2.1.2 Taux de cristallinité

L'analyse des diffractogrammes permet également de calculer le taux de cristallinité à chaque température de cristallisation, considérant le halo amorphe et selon la méthode présentée dans le chapitre 2 (§II-4.5.1). Les taux de cristallinité mesurés sont compris entre 47% et 71% de cristallinité pour l'échantillon Mn55000. Ils sont représentés sur la Figure IV-5 en fonction de la température de cristallisation.

Comme l'on pouvait s'y attendre, le taux de cristallinité augmente lorsque la température de cristallisation augmente. Ce phénomène est bien connu et souvent rapporté dans la littérature [36]. Néanmoins, on peut également observer une cassure dans l'évolution du taux de cristallinité entre 100°C et 120°C (représenté sur la Figure IV-5). On peut attribuer cette transition aux formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ . En effet, pour certains auteurs [95], la forme  $\alpha'$  serait une forme désordonnée de la forme  $\alpha$ . Pour d'autres, elle doit être considérée comme une forme à part entière, moins stable [91, 92]. Par conséquent, il apparaît logique que son taux de cristallinité soit plus faible et que son évolution soit différente.

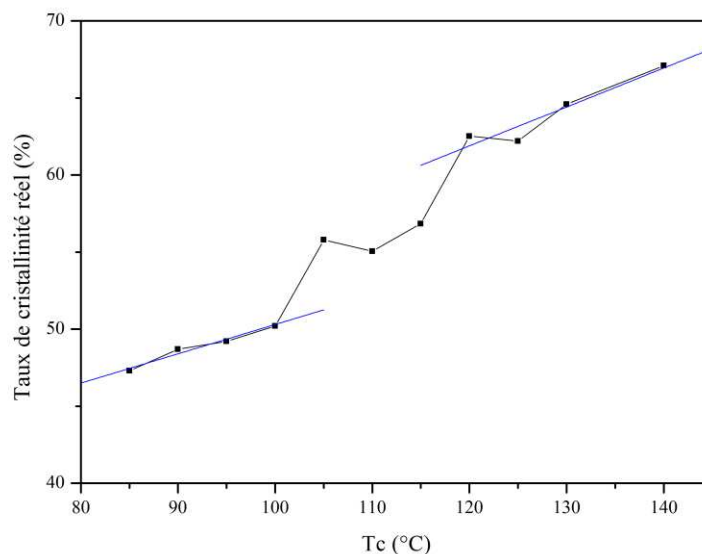


Figure IV-5. Taux de cristallinité obtenu par analyse WAXD pour l'échantillon Mn 55000

## IV-2.2 Analyse thermique

Les analyses thermiques ont été réalisées par DSC en condition isotherme et non-isotherme. Plusieurs échantillons correspondant à chaque masse moléculaire ont subi un traitement thermique selon les protocoles détaillés dans le Chapitre 2. Suite à la cristallisation, un deuxième passage a été réalisé à 2°C/min pour les essais isothermes et à 5°C/min pour les essais non-isothermes, ceci afin d'observer les profils de fusion en résultant.

Dans cette section les profils de cristallisation et de fusion pour les essais isothermes et non-isothermes seront étudiés en parallèle afin de faire le lien entre les phénomènes observés selon les deux conditions.

### IV-2.2.1 Données isothermes

Nous avons choisi de travailler sur un intervalle de température de cristallisation compris entre 85°C et 145°C, en réalisant une analyse tout les 5°C. Les thermogrammes de cristallisation associés aux profils de fusion pour les essais isothermes sont présentés sur la Figure IV-7.

### IV-2.2.2 Données non-isothermes

Pour les essais non-isothermes, nous avons donc déterminé expérimentalement la limite de cristallisation de la résine NW30. Ainsi, nous avons mesuré la réponse thermique pour des vitesses de refroidissement comprises entre 0,5 et 20°C/min.

Pour ces essais, nous avons travaillé uniquement sur l'échantillon Mn 55000. En théorie [36], plus la masse moléculaire est faible plus la cinétique de cristallisation est rapide. Ainsi, l'échantillon qui a la plus forte masse moléculaire sera l'échantillon qui à la vitesse de cristallisation la plus lente et ainsi limitera l'étude. La Figure IV-6 représente les thermogrammes de cristallisation pour la série de vitesses considérées.

On peut remarquer que la résine NW30 ne présente aucun pic de cristallisation lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à 10°C/min. En conséquence, nous considérerons cette vitesse comme la limite de notre étude.

Les thermogrammes de cristallisation ainsi obtenus pour chaque échantillon à des vitesses allant de 0,5 °C/min à 10°C/min et les profils de fusions correspondants sont présentés Figure IV-8.

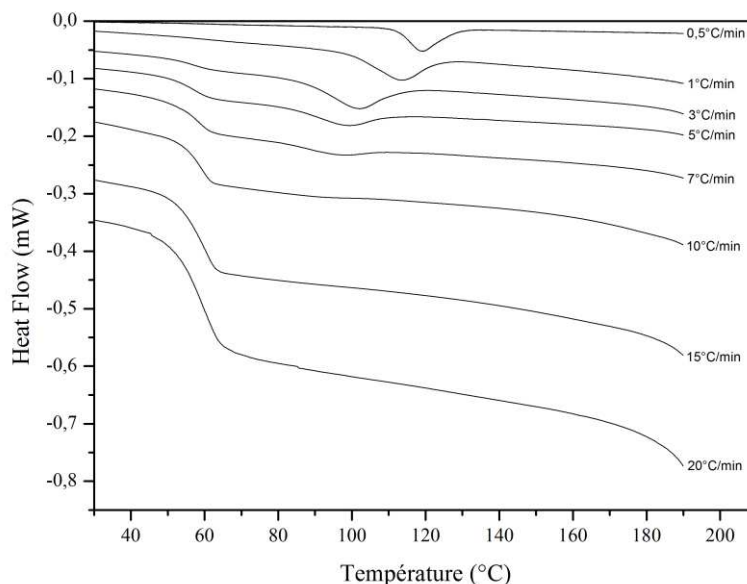


Figure IV-6. Thermogramme de cristallisation du PLA initial entre 0,5C/min et 20°C/min pour Mn 55000







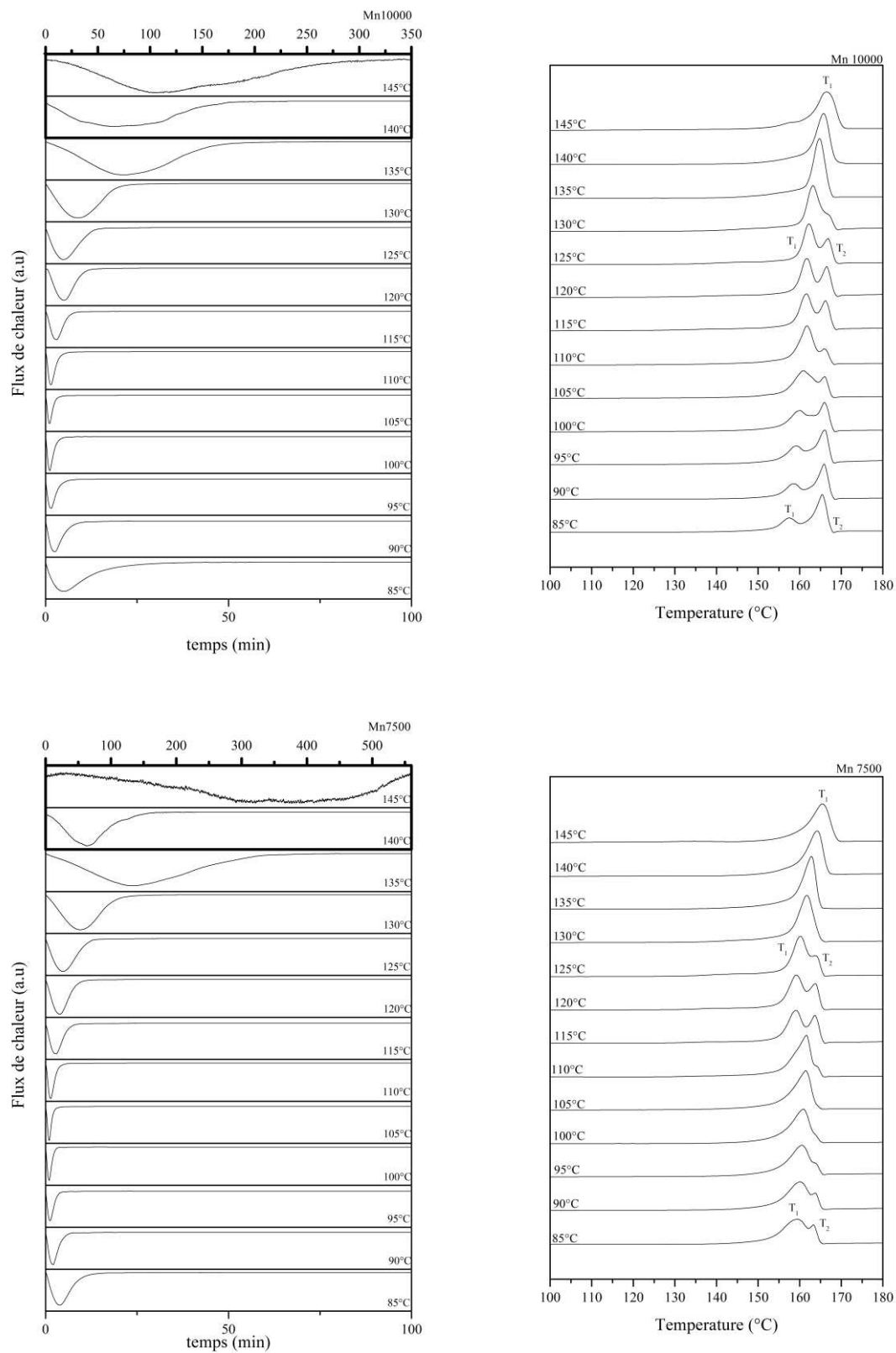
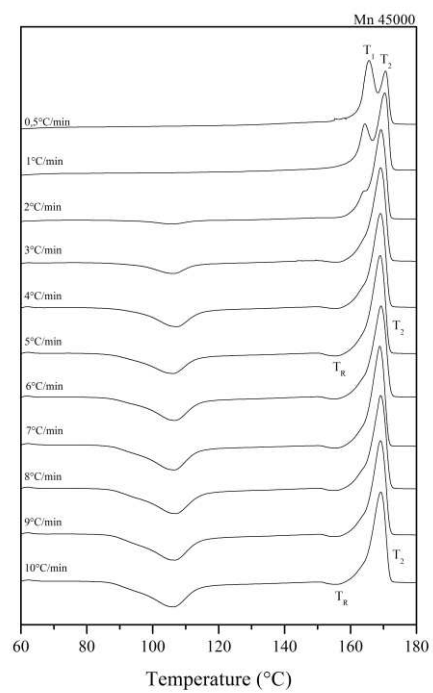
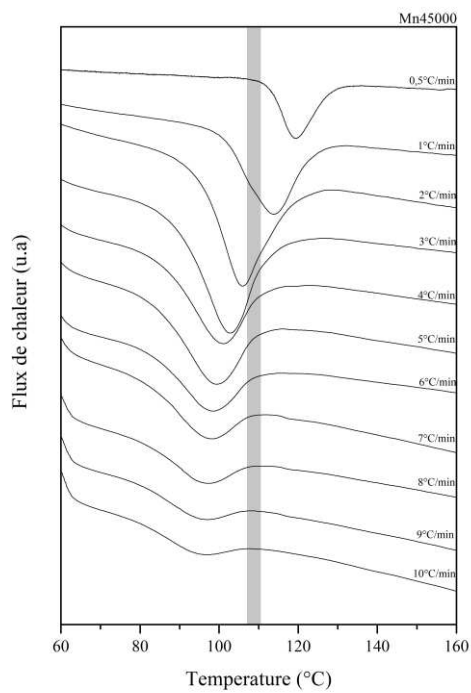
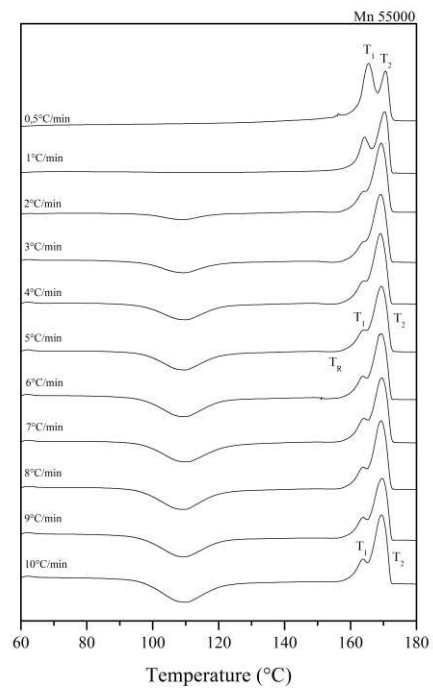
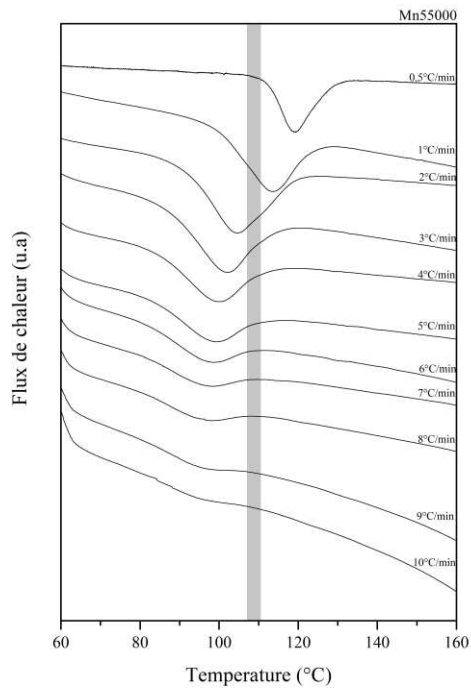


Figure IV-7. Thermogrammes de cristallisation isotherme et profils de fusion résultant





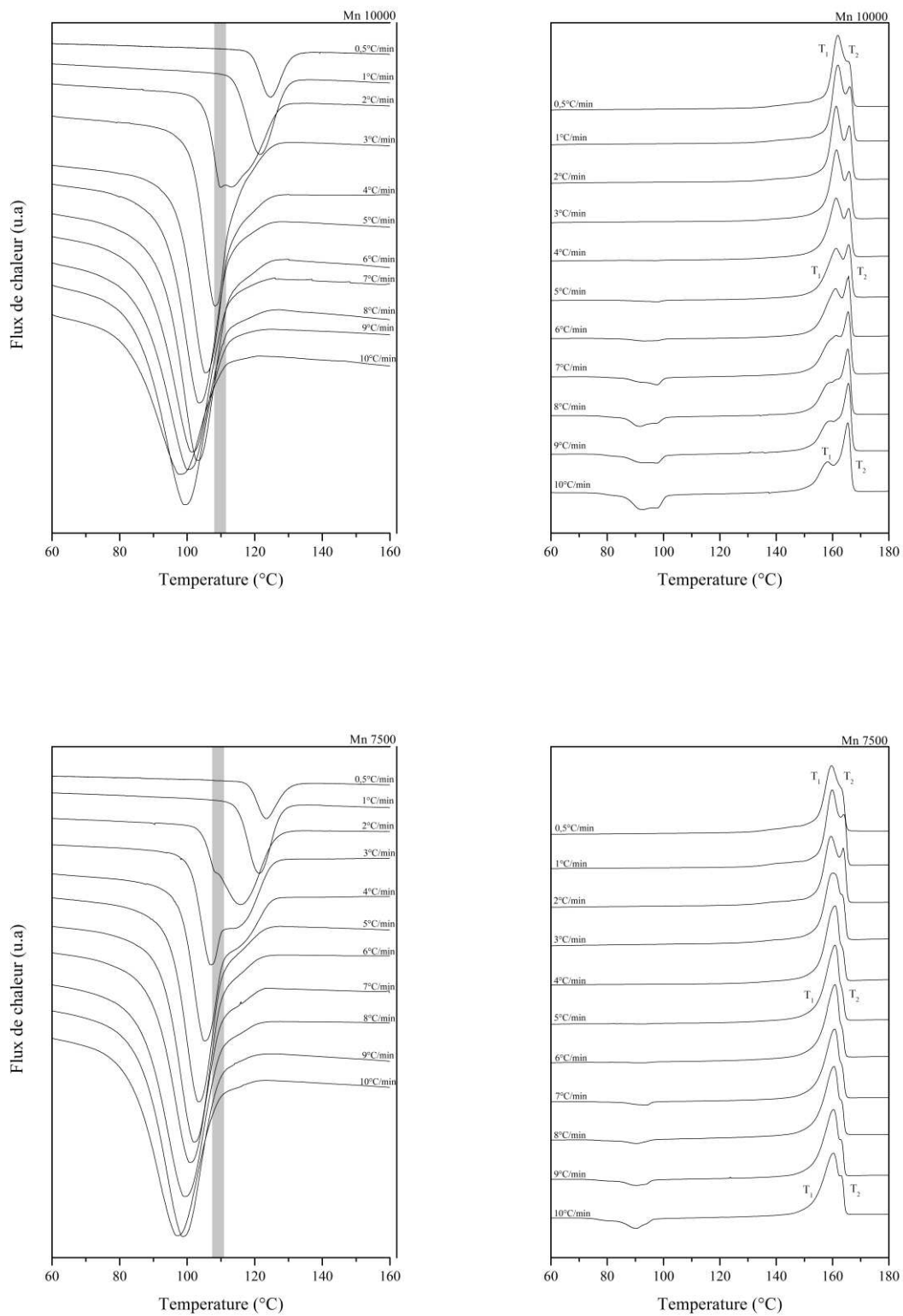


Figure IV-8. Thermogrammes de cristallisation non-isotherme et profils de fusion résultant

### IV-2.2.3 Profils de cristallisation -Taux de transformation et analyse enthalpique-

#### IV-2.2.3.1 Condition isotherme

L'analyse des thermogrammes isothermes permet d'apprécier le large intervalle de temps sur lequel se déroule le phénomène de cristallisation pour la résine NW30. Les temps nécessaires à la cristallisation totale du matériau pouvant aller de quelques minutes à plusieurs centaines de minutes selon la température de cristallisation.

L'intégration des thermogrammes par la méthode proposée dans le chapitre 2 (§II-4.2.1.1) permet de calculer les taux de transformation relatif pour chaque température de cristallisation. On obtient ainsi des profils de types sigmoïdaux compris entre 0 et 1 permettant une analyse plus détaillée du phénomène.

A titre d'exemple, les taux de transformation relatif (§II-4.2.1.1) en fonction du temps pour l'échantillon Mn 55000 sont présentés Figure IV-9. Du fait de la superposition de certains tracés, nous avons séparé les taux de transformation en trois parties afin de faciliter la lecture. On notera également que le même type de comportement est obtenu pour chaque masse moléculaire.

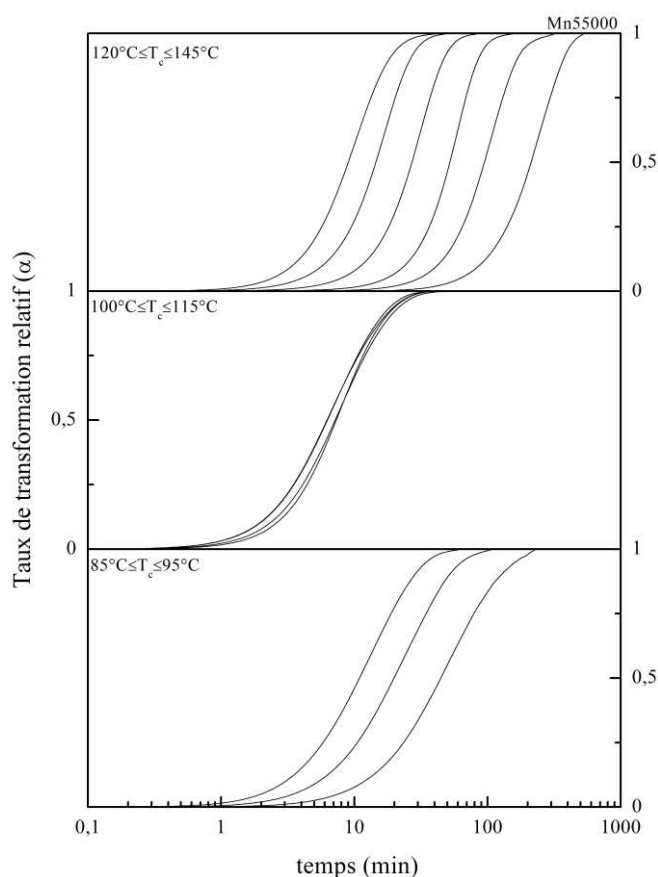


Figure IV-9. Taux de transformation relatif pour Mn 55000

L'intégration réalisée afin d'obtenir les taux de transformation nécessite de calculer l'aire totale du pic de cristallisation représentative de l'enthalpie totale de formation des cristaux ( $\Delta H_c$ ). Les valeurs d'enthalpies mesurées ont été reportées dans le Tableau IV-2.

Sur la Figure IV-10 nous avons tracé  $\Delta H_c$  en fonction de  $T_c$  pour chaque masse moléculaire.

On observe dans chaque cas que l'enthalpie de cristallisation augmente fortement avec  $T_c$ . De plus la masse moléculaire diminue plus la valeur d'enthalpie augmente.

De manière générale, on considère qu'à haute température les cristallites formées auront une plus grande épaisseur. Alors elles présenteront une plus grande stabilité, et donc une plus grande quantité d'énergie sera dégagée pour leurs formations [36]. En outre, lorsque la masse moléculaire diminue, la création de défaut au sein des cristallites est généralement diminuée, du fait d'une meilleure mobilité des macromolécules. Ainsi les cristallites issues de molécules courtes auront une meilleure stabilité. En conséquence, une plus grande quantité d'énergie sera également dégagée lors de leur formation.

Ce comportement semble donc en accord avec les considérations théoriques. Néanmoins, les écarts observés entre basses et hautes températures sont très importants, avec des valeurs d'enthalpies pouvant doubler. Ces résultats nécessitent donc une analyse plus approfondie. D'autant que si l'on se base sur la littérature, les données fournies sont très différentes, certains [64] ne constatent aucune variation avec la température, d'autres [130] observent des comportements similaires aux nôtres. Néanmoins, il faut considérer les méthodes d'intégrations utilisées. En effet, dans le cas du PLA de nombreux auteurs ont appliqué des méthodes non-linéaires à partir de l'équation d'Avrami par exemple. Ceci afin d'éliminer certaines incohérences dues aux difficultés expérimentales liées au PLA (§II-4.2.1). L'application de méthodes non-linéaires peut induire de nombreuses erreurs. D'autant que l'on ne connaît ni les limites d'intégration appliquées par les auteurs ni la qualité des ajustements.

Par conséquent, si l'on analyse plus en détails la Figure IV-10, on peut noter un premier changement de pente dans l'augmentation de l'enthalpie à environ  $T_c=100^\circ\text{C}$ , puis un second à environ  $T_c=135^\circ\text{C}$ . Ce phénomène peut être corrélé à l'observation précédemment réalisée sur les taux de cristallinité (Figure IV-5) qui sont d'ailleurs directement proportionnels à l'enthalpie de cristallisation.

Par conséquent, la forte augmentation de l'enthalpie de cristallisation peut également être attribuée à l'existence des deux formes cristallines, d'autant que certains auteurs leur attribuent des propriétés thermodynamiques particulières ( $\Delta H_f^0$ ) [97, 105].

Néanmoins, d'après l'Équation IV-1, la forme  $\alpha'$  seule n'existe que jusqu'à  $95^\circ\text{C}$  et la forme  $\alpha$  qu'à partir de  $120^\circ\text{C}$ . Si l'on peut comprendre que la première transition soit décalée à  $100^\circ\text{C}$  liée à la faible quantité de forme  $\alpha$  à cette température, il est difficile d'expliquer pourquoi on observe la seconde transition à  $135^\circ\text{C}$  qui serait, elle, attendue à  $120^\circ\text{C}$  où l'on est en présence de 100% de forme  $\alpha$ . Afin d'expliquer cette observation d'autres informations sont nécessaires. Nous aborderons ce point lors de l'étude de la fusion (§ IV-2.2.4).

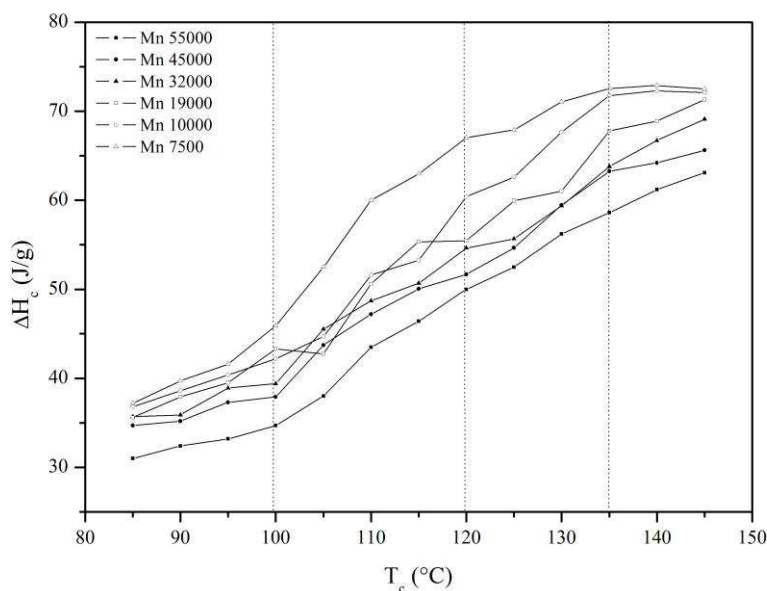


Figure IV-10. Enthalpie de cristallisation isotherme



A partir des taux de transformation relatif ainsi obtenus, on peut déterminer les temps de demi-cristallisation ( $t_{1/2}$ ) à chaque température pour les différents échantillons.  $t_{1/2}$  représente le temps nécessaire pour atteindre 50% de cristallisation relative, il est souvent utilisé afin de caractériser la cinétique de cristallisation.

L'évolution de ce paramètre a été tracée sur la Figure IV-11 en fonction de la température de cristallisation et de la masse moléculaire. Les valeurs mesurées pour  $t_{1/2}$  ont également été rapportées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Enthalpie et temps de demi-cristallisation

| $T_c$<br>(°C) | Mn 55000           |                | Mn 45000           |                | Mn 32000           |                | Mn 19000           |                | Mn 10000           |                | Mn 7500            |                |
|---------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
|               | $t_{1/2}$<br>(min) | $H_c$<br>(J/g) | $t_{1/2}$<br>(min) | $H_c$<br>(J/g) | $t_{1/2}$<br>(min) | $H_c$<br>(J/g) | $t_{1/2}$<br>(min) | $H_c$<br>(J/g) | $t_{1/2}$<br>(min) | $H_c$<br>(J/g) | $t_{1/2}$<br>(min) | $H_c$<br>(J/g) |
| 85            | 44,62              | 31             | 37,1               | 34,7           | 37,1               | 35,7           | 21,74              | 35,6           | 8,2                | 36,8           | 4,67               | 37,2           |
| 90            | 19,85              | 32,4           | 16,73              | 35,2           | 16,45              | 35,9           | 8,93               | 37,9           | 3,18               | 38,6           | 2,34               | 39,7           |
| 95            | 10,95              | 33,2           | 8,92               | 37,3           | 8,2                | 38,9           | 5                  | 39,5           | 1,92               | 40,4           | 1,55               | 41,6           |
| 100           | 6,24               | 34,7           | 5,50               | 37,9           | 4,99               | 39,4           | 3,50               | 43,3           | 1,52               | 42,2           | 1,19               | 45,9           |
| 105           | 6,29               | 38             | 4,64               | 43,7           | 3,73               | 45,5           | 2,86               | 42,7           | 1,38               | 44,7           | 1,17               | 52,5           |
| 110           | 7,19               | 43,5           | 5,44               | 47,2           | 5,6                | 48,7           | 3,42               | 50,6           | 1,9                | 51,6           | 1,72               | 60             |
| 115           | 7,32               | 46,4           | 6,39               | 50             | 5,43               | 50,7           | 5,1                | 55,3           | 3,21               | 53,3           | 3,13               | 63             |
| 120           | 9,2                | 50             | 7,87               | 51,7           | 7,58               | 54,6           | 5,31               | 55,4           | 5,33               | 60,4           | 4,23               | 67             |
| 125           | 14,52              | 52,5           | 12,95              | 54,7           | 11,84              | 55,7           | 9,43               | 59,9           | 5,72               | 62,6           | 5,4                | 67,9           |
| 130           | 27,7               | 56,2           | 20,69              | 59,5           | 20,13              | 59,4           | 13,40              | 61             | 9,57               | 67,7           | 9,96               | 71,1           |
| 135           | 52,17              | 58,6           | 39,9               | 63,3           | 34,47              | 63,8           | 31,55              | 67,8           | 23,51              | 71,8           | 26,75              | 72,5           |
| 140           | 94,75              | 61,2           | 119,14             | 64,2           | 86,95              | 66,7           | 81,31              | 68,9           | 76,55              | 72,3           | 65,15              | 72,9           |
| 145           | 212,59             | 63,1           | 206,60             | 65,6           | 143,77             | 69,1           | 133,81             | 71,3           | 125,6              | 72,1           | 117,6              | 72,5           |

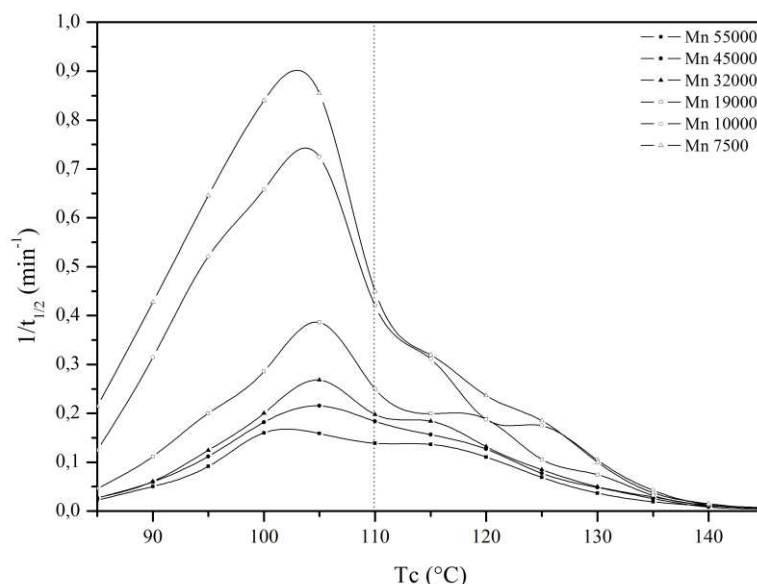


Figure IV-11. Température de demi-cristallisation pour chaque masse moléculaire

Pour chaque échantillon on observe un maximum à environ 105°C, indiquant la température à laquelle la cristallisation est la plus rapide. On note également l'apparition d'une transition entre 110°C et 115°C. Cette transition est indépendante de la masse moléculaire et caractérise une variation du mécanisme de cristallisation dans cet intervalle de température. Ce comportement correspond bien à ce que l'on peut trouver

dans la littérature sur le PLLA, comme le montre les données de Di Lorenzo [133], Yasuniwa et al. [134], et Pan et al. [102] que nous avons présentées dans la synthèse bibliographique (§I-3.5).

Si l'on reprend nos analyses de diffraction, nous avons montré que la structure cristalline de la résine NW30 passe de la forme  $\alpha'$  à la forme  $\alpha$  entre 95°C et 120°C. Dans cet intervalle de températures, on est donc en présence d'un mélange des deux formes cristallines. De fait, la variation dans la cinétique de cristallisation caractérise le passage d'une forme à l'autre. De plus, comme cette transition ne varie pas d'une masse moléculaire à l'autre, l'hypothèse qui consiste à dire que la structure cristalline et son évolution sont indépendantes de la masse moléculaire tend à se justifier.

Par conséquent, l'évolution de  $t_{1/2}$  peut être déconvoluée en deux gaussiennes représentant indépendamment la cinétique d'apparition de la forme  $\alpha'$  et de la forme  $\alpha$  en fonction de la température de cristallisation. La Figure IV-12 illustre cette proposition.

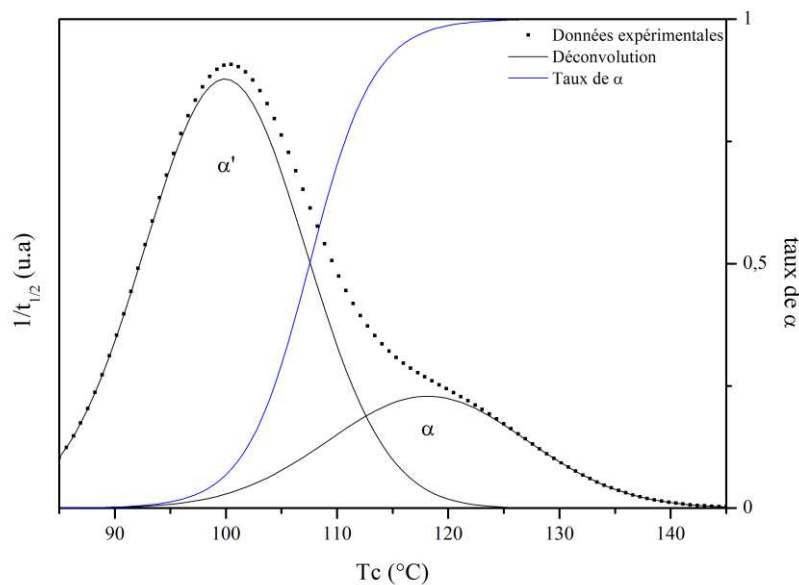


Figure IV-12. Représentation schématique d'une déconvolution de  $t_{1/2}$  considérant le taux de forme  $\alpha$

#### IV-2.2.3.2 Condition non-isotherme

En premier lieu, l'analyse des thermogrammes non-isothermes présentés sur la Figure IV-8, montre un phénomène de recristallisation ou de cristallisation froide pour de nombreuses vitesses de refroidissement. L'observation de cristallisation froide lors de la deuxième chauffe est caractéristique d'une cristallisation incomplète lors du refroidissement. Ce comportement était prévisible au vu des résultats obtenus lors de la détermination du domaine de cristallisation (Figure IV-6). En effet, nous pouvions observer une forte diminution du pic de cristallisation en augmentant la vitesse de refroidissement alors que pour une cristallisation complète, l'inverse est attendu lorsque l'on travaille avec les flux de chaleur.

Si l'on regarde un peu plus en détail les thermogrammes, on s'aperçoit que plus la masse moléculaire est élevée plus le phénomène de cristallisation froide est présent. En effet, pour Mn 55000 le phénomène est observé dès 1°C/min alors que pour Mn7500 il se présente à partir de 6°C/min. Ce comportement est cohérent avec la théorie qui suppose que plus la masse moléculaire diminue plus la cinétique de cristallisation s'accélère.

Si l'on souhaite réaliser une étude cinétique approfondie et l'intégrer à une simulation, il est nécessaire de connaître les taux de transformation réels, ainsi que les enthalpies de cristallisation globales pour chaque échantillon.

Si l'on reprend la définition du taux de transformation relatif dans le chapitre 1 (§I-2.3), celui-ci représente le taux d'occupation du volume par les entités cristallines ou le taux de cristallisation primaire. Il est égal à 1

lorsque le processus arrive son terme, c'est-à-dire lorsque le phénomène de compactage est terminé. Il peut également contenir une part de cristallisation secondaire correspondant à l'épaississement des lamelles cristallines en fin de transformation.

Sur la Figure IV-8, les pics de recristallisation lors du deuxième passage sont marqués par un retour à la ligne de base bien avant le pic de fusion, suggérant que le processus de cristallisation est arrivé à son terme. On peut donc penser que l'on a atteint un taux de transformation de 1 à la fin de la recristallisation.

En condition non-isotherme pour un taux de transformation de 1, on obtient généralement la même valeur d'enthalpie totale indépendamment de la vitesse de refroidissement. Ceci a par exemple été démontré par Kim et al. pour une série de polyester [171].

Si comme dans notre cas, la transformation n'est pas terminée lors du refroidissement mais se complète lors de la deuxième chauffe, alors la somme des enthalpies de cristallisation et de recristallisation correspondra à l'enthalpie totale de cristallisation.

En réalité, si l'on considère un refroidissement non-isotherme comme une succession de refroidissement isotherme. L'enthalpie de cristallisation non-isotherme représente approximativement la moyenne pondérée aux taux de transformation et à une température donnée, des enthalpies isothermes sur l'intervalle de température sur lequel se déroule le refroidissement.

Nous avons donc mesuré dans chaque cas, la température au pic de cristallisation ( $T_p$ ), l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) et l'enthalpie de recristallisation ( $\Delta H_{cc}$ ). Nous avons rapporté l'ensemble de ces valeurs ainsi que la somme  $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$  dans le

Tableau IV-3.

On remarque que les sommes  $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$  sont relativement consistantes sur la gamme de vitesse pour l'ensemble des échantillons. Néanmoins, elles tendent à diminuer avec la vitesse de refroidissement. On note des écarts pouvant atteindre jusqu'à 10 J/g pour les faibles masses moléculaires.

Afin de comprendre ce phénomène, nous nous sommes intéressés aux valeurs de  $T_p$  mesurées. Elles indiquent que la cristallisation se déroule majoritairement dans une gamme de température où les deux formes cristallines coexistent ( $95^\circ\text{C} < T_p < 120^\circ\text{C}$ ). Selon les vitesses considérées, on aura donc des quantités différentes de chacune des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  dans un échantillon.

En outre, si l'on observe plus en détail les thermogrammes sur la Figure IV-8, on constate qu'il existe une déformation sur le pic de cristallisation autour de  $110^\circ\text{C}$ , température proche d'une phase présentant 50% de chacune des formes cristallines (identifiée à  $T_c = 108^\circ\text{C}$  d'après l'Équation IV-1). Nous avons repéré cette déformation sur la Figure IV-8 par une bande grise sur chaque série de thermogramme. Ce phénomène est particulièrement évident pour les échantillons à partir de Mn 32000. En extrapolant le même raisonnement aux échantillons Mn 55000 et Mn 45000, on se rend compte que la même déformation peut être considérée. On notera également que cette déformation peut être observée sur les pics de recristallisation.

En mesurant l'enthalpie à l'équilibre des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ , Kalish et al. [97] puis Rathi et al. [105] ont suggéré qu'elles présentent des propriétés thermodynamiques différentes. Si l'on s'appuie sur cette hypothèse, nos résultats isothermes (Figure IV-10) vont également dans ce sens. En conséquence, il apparaît logique qu'un échantillon contenant majoritairement de la forme  $\alpha$  ait des propriétés thermiques différentes d'un échantillon contenant majoritairement de la forme  $\alpha'$ , et donc une enthalpie de cristallisation également différente.

On peut donc penser que la déformation du pic de cristallisation et les fluctuations d'enthalpies observées sont probablement dues aux taux de formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  présents dans chaque échantillon. De plus, comme la zone de déformation du pic de cristallisation ne varie pas ou varie peu avec la vitesse de refroidissement, on peut alors considérer que celle-ci est indépendante du temps et ne varie qu'avec la température. Ainsi l'Équation IV-1 est également valable pour quantifier le taux des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  dans un échantillon cristallisé en condition non-isotherme.

En conséquence, si l'on considère que l'on a atteint un taux de transformation de 1 à la fin de la deuxième chauffe et que  $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$  représente l'enthalpie totale de cristallisation, il est donc possible d'estimer le taux de transformation réel à la fin du refroidissement (noté  $\alpha_{\text{réel final}}$ ) pour chaque vitesse selon l'Équation IV-2.

$$\alpha_{\text{réel final}} = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c + \Delta H_{cc}} \quad \text{Équation IV-2}$$

Les valeurs de  $\alpha_{\text{réel final}}$  sont également présentées dans le

Tableau IV-3.

Les taux de transformation relatif ( $\alpha(T)$ ) sont eux, obtenus par la méthode d'intégration présentée chapitre 2 (§II-4.2.1.3). Nous l'avons appliquée aux thermogrammes DSC entre 160°C et 60°C. Les temps de cristallisation correspondants sont calculés selon l'Équation IV-3, représentant une rampe linéaire.

$$t = \frac{T_{\text{max}} - T}{\varphi} \quad \text{Équation IV-3}$$

Avec  $T_{\text{max}}=160^\circ\text{C}$  et  $\varphi$  la vitesse de refroidissement.

Les taux de transformation réels peuvent ainsi facilement être déduits par l'Équation IV-4.

$$\alpha_{\text{réel}}(T) = \alpha_{\text{réel final}} \cdot \alpha(T) \quad \text{Équation IV-4}$$

A titre d'exemple, nous avons tracé sur la Figure IV-13 les taux de transformation relatif et réel en fonction de la température et les taux de transformation relatif en fonction du temps entre 0,5°C et 9°C/min, pour l'échantillon Mn 55000.

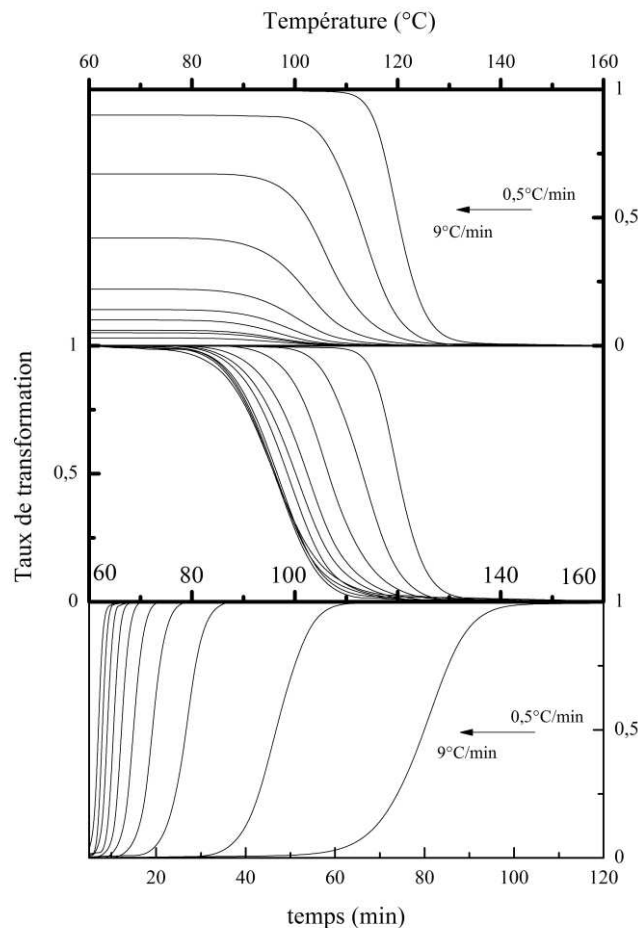


Figure IV-13. Taux de transformation relatif en fonction du temps et Taux de transformation relatif et réel en fonction de la température pour Mn 55000

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution de l'enthalpie de cristallisation seule ( $\Delta H_c$ ) avec la vitesse de refroidissement. On constate que la majorité des échantillons, excepté Mn 55000, présentent une valeur plateau à partir de 1°C/min. Cette observation est illustrée sur la Figure IV-14.

L'apparition d'une valeur plateau suggère que la cristallisation ait été complétée lors du refroidissement. Néanmoins, ce n'est pas le cas pour l'ensemble des échantillons si l'on se base sur les taux de transformation réel calculés. En effet, à partir de Mn 19000 même si le taux de transformation maximal ait été atteint, l'enthalpie de cristallisation mesurée continue à augmenter lorsque la vitesse de refroidissement diminue.

Afin de mieux illustrer ce phénomène, nous avons ajouté sur la Figure IV-14 des marqueurs correspondant aux vitesses à partir desquels un taux de transformation de 1 est obtenu.

Si l'on reprend les observations précédentes ce comportement est très certainement lié au taux de formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  contenu dans la phase cristalline formée.

Néanmoins, la description de ce phénomène demande un peu plus de détails. En effet, pour chaque masse moléculaire la zone de cristallisation est quasiment la même au vu des valeurs de  $T_p$ . On pourrait donc penser que le taux de forme  $\alpha$  et  $\alpha'$  contenu dans chaque échantillon pour une vitesse de refroidissement donnée est sensiblement le même. En réalité, il est nécessaire de considérer d'une part, l'aspect cinétique de la cristallisation des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  et d'autre part, l'influence de la masse moléculaire sur cette cinétique. D'après les résultats obtenus pour  $t_{1/2}$  en condition isotherme, il apparaît que la forme  $\alpha'$  cristallise plus rapidement que la forme  $\alpha$ .

Par ailleurs, plus la masse moléculaire est faible plus la cinétique de cristallisation est rapide pour chacune des formes.

En conséquence, les observations réalisées à partir de Mn 19000 sont en réalité une combinaison de ces deux phénomènes. Ce qui explique pourquoi, à taux de transformation égal on obtient des écarts pouvant atteindre plus de 10 J/g selon la vitesse de refroidissement appliquée.

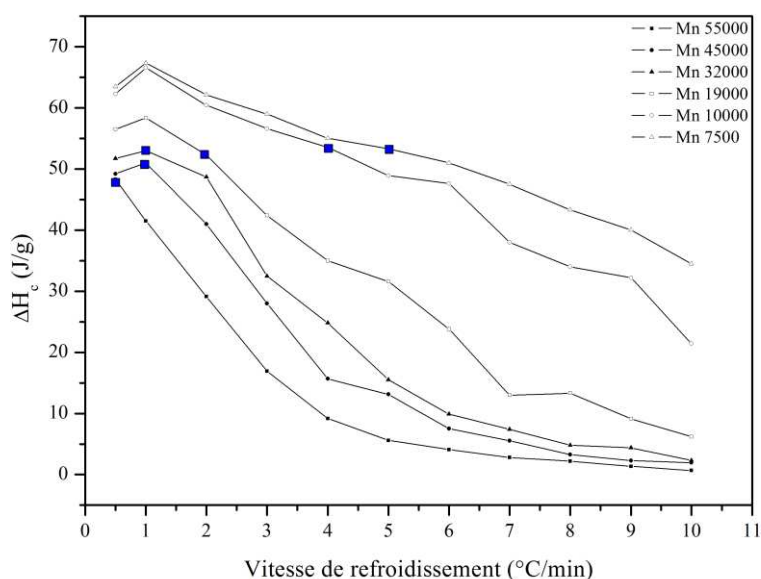


Figure IV-14. Enthalpie de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement

Tableau IV-3. Valeurs d'enthalpies et taux de transformation réel

| $\varphi$ (°C/min) | Mn 55000   |                    |                       |                                    |                                       | Mn 45000   |                    |                       |                                    |                                       | Mn 32000   |                    |                       |                                    |                                       |
|--------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
|                    | $T_p$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$ (J/g) | $\alpha_{\text{réel}}^{\text{final}}$ | $T_p$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$ (J/g) | $\alpha_{\text{réel}}^{\text{final}}$ | $T_p$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$ (J/g) | $\alpha_{\text{réel}}^{\text{final}}$ |
| 0,5                | 119,3      | 48,3               | 0                     | 48,3                               | 1                                     | 119,4      | 49,2               | 0                     | 49,2                               | 1                                     | 119,9      | 51,7               | 0                     | 51,7                               | 1                                     |
| 1                  | 113,4      | 41,5               | 4,8                   | 46,3                               | 0,90                                  | 113,7      | 51                 | 0                     | 51,0                               | 1                                     | 114,4      | 53                 | 0                     | 53,0                               | 1                                     |
| 2                  | 104,3      | 29,2               | 14,6                  | 43,8                               | 0,67                                  | 105,8      | 41                 | 11,0                  | 52,0                               | 0,79                                  | 106,7      | 48,7               | 7,3                   | 56,0                               | 0,87                                  |
| 3                  | 101,7      | 16,9               | 23,8                  | 40,7                               | 0,42                                  | 102,6      | 28                 | 21,5                  | 49,5                               | 0,57                                  | 104,2      | 32,5               | 20,9                  | 53,4                               | 0,61                                  |
| 4                  | 99,7       | 9,2                | 31,9                  | 41,1                               | 0,22                                  | 100,6      | 15,7               | 34,4                  | 50,0                               | 0,31                                  | 102,0      | 24,8               | 27,9                  | 52,7                               | 0,47                                  |
| 5                  | 98,5       | 5,6                | 35,7                  | 41,3                               | 0,14                                  | 98,9       | 13,1               | 37,6                  | 50,7                               | 0,26                                  | 100,7      | 15,5               | 36,4                  | 51,9                               | 0,30                                  |
| 6                  | 97,3       | 4,1                | 38,4                  | 42,5                               | 0,10                                  | 98         | 7,5                | 42,2                  | 49,7                               | 0,15                                  | 99,1       | 9,9                | 41,9                  | 51,8                               | 0,19                                  |
| 7                  | 96,4       | 2,8                | 40,7                  | 43,5                               | 0,06                                  | 97         | 5,5                | 43,1                  | 48,7                               | 0,11                                  | 98,3       | 7,4                | 46                    | 53,4                               | 0,14                                  |
| 8                  | 96,6       | 2,2                | 41,4                  | 43,6                               | 0,05                                  | 96,1       | 3,3                | 47,2                  | 50,5                               | 0,07                                  | 96,8       | 5,2                | 48,8                  | 53,6                               | 0,1                                   |
| 9                  | 95,3       | 1,4                | 42,2                  | 43,6                               | 0,03                                  | 95,1       | 2,3                | 48,3                  | 50,6                               | 0,05                                  | 95,8       | 4,4                | 47,1                  | 51,5                               | 0,09                                  |
| 10                 | 94,1       | 0,7                | 44,8                  | 45,5                               | 0,01                                  | 94,8       | 1,9                | 47,3                  | 49,2                               | 0,04                                  | 95,1       | 2,3                | 49,7                  | 52,0                               | 0,04                                  |

| $\varphi$ (°C/min) | Mn 19000   |                    |                       |                                    |                                       | Mn 10000   |                    |                       |                                    |                                       | Mn 7500    |                    |                       |                                    |                                       |
|--------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
|                    | $T_p$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$ (J/g) | $\alpha_{\text{réel}}^{\text{final}}$ | $T_p$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$ (J/g) | $\alpha_{\text{réel}}^{\text{final}}$ | $T_p$ (°C) | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$ (J/g) | $\alpha_{\text{réel}}^{\text{final}}$ |
| 0,5                | 122,5      | 56,5               | 0                     | 56,5                               | 1                                     | 124,7      | 62,3               | 0                     | 62,3                               | 1                                     | 123,4      | 63,5               | 0                     | 63,5                               | 1                                     |
| 1                  | 117        | 58,4               | 0                     | 58,4                               | 1                                     | 121,6      | 66,6               | 0                     | 66,6                               | 1                                     | 121,3      | 67,3               | 0                     | 67,3                               | 1                                     |
| 2                  | 108,1      | 52,3               | 0                     | 52,3                               | 1                                     | 109,9      | 60,5               | 0                     | 60,5                               | 1                                     | 115,8      | 62,2               | 0                     | 62,2                               | 1                                     |
| 3                  | 105,5      | 42,4               | 11,9                  | 54,3                               | 0,78                                  | 108,2      | 56,6               | 0                     | 56,6                               | 1                                     | 107        | 59                 | 0                     | 59                                 | 1                                     |
| 4                  | 103,6      | 35                 | 17,4                  | 52,4                               | 0,67                                  | 105,3      | 53,5               | 0                     | 53,5                               | 1                                     | 105,1      | 55                 | 0                     | 55                                 | 1                                     |
| 5                  | 101,6      | 31,6               | 21,6                  | 53,2                               | 0,59                                  | 103,4      | 48,9               | 10                    | 58,9                               | 0,83                                  | 103,3      | 53,3               | 3,1                   | 56,4                               | 0,95                                  |
| 6                  | 100,5      | 23,8               | 29,6                  | 53,4                               | 0,45                                  | 102,9      | 47,7               | 10,7                  | 58,4                               | 0,82                                  | 102        | 51                 | 5,1                   | 56,1                               | 0,91                                  |
| 7                  | 99,3       | 16                 | 35,6                  | 53,5                               | 0,31                                  | 101,3      | 38                 | 17,8                  | 55,8                               | 0,68                                  | 100,7      | 47,5               | 10,8                  | 58,3                               | 0,81                                  |
| 8                  | 97,9       | 13,3               | 38,1                  | 51,4                               | 0,26                                  | 100,1      | 34                 | 21,7                  | 55,7                               | 0,61                                  | 99,1       | 43,3               | 9,8                   | 53,1                               | 0,82                                  |
| 9                  | 97,2       | 9,2                | 42,1                  | 51,3                               | 0,18                                  | 99,1       | 32,2               | 20,9                  | 53,1                               | 0,61                                  | 95,6       | 40                 | 12,9                  | 52,9                               | 0,76                                  |
| 10                 | 96,6       | 6,2                | 46,2                  | 52,4                               | 0,12                                  | 97,6       | 21,4               | 32                    | 53,4                               | 0,40                                  | 96,9       | 34,5               | 20,1                  | 54,6                               | 0,63                                  |

#### IV-2.2.4 Analyse des profils de fusion -Phénomène de fusions multiples et mesure des $T_f^0$ -

##### IV-2.2.4.1 Condition isotherme

Si l'on s'intéresse maintenant aux profils de fusions présentés sur la Figure IV-7, plusieurs remarques peuvent être effectuées. Tout d'abord, pour chaque masse moléculaire et selon les températures de cristallisation considérées, de multiples événements exothermiques (noté  $T_R$ ) et endothermiques (noté  $T_1$  et  $T_2$ ) sont observés.

On peut également séparer les échantillons entre les hautes (de Mn 55000 à Mn 19000) et les basses (Mn 10000 et Mn 7500) masses moléculaires. En effet, les profils de fusions obtenus sont visuellement très différents, particulièrement aux faibles températures de cristallisation.

Pour les **hautes masses moléculaires (HMM)**, on observe trois comportements différents :

- Si  $85^\circ\text{C} \leq T_c < 105^\circ\text{C}$ , on observe un phénomène de recristallisation ( $T_R$ ) suivi d'un pic de fusion ( $T_2$ ). Pour  $T_c = 105^\circ\text{C}$ , on peut distinguer un faible pic ( $T_1$ ) avant la recristallisation.
- Si  $110^\circ\text{C} \leq T_c \leq 130^\circ\text{C}$ , on observe deux pics de fusion ( $T_1$  et  $T_2$ ),  $T_1$  augmente lorsque la température de cristallisation augmente alors que  $T_2$  diminue jusqu'à disparition totale.
- Si  $135^\circ\text{C} \leq T_c \leq 145^\circ\text{C}$ , on observe un seul pic de fusion ( $T_1$ ).

Pour les **basses masses moléculaires (BMM)**, on observe également trois comportements différents :

- Si  $85^\circ\text{C} \leq T_c \leq 110^\circ\text{C}$ , on observe deux pics de fusion ( $T_1$  et  $T_2$ ),  $T_1$  augmente lorsque la température de cristallisation augmente alors que  $T_2$  diminue jusqu'à disparition totale. Pour Mn 1000, le pic correspondant à  $T_2$  est beaucoup plus prononcé et ne disparaît pas.
- Si  $115^\circ\text{C} \leq T_c \leq 130^\circ\text{C}$ , on observe à nouveau deux pics de fusion ( $T_1$  et  $T_2$ ),  $T_1$  augmente lorsque la température de cristallisation augmente alors que  $T_2$  diminue jusqu'à disparition totale.
- Si  $135^\circ\text{C} \leq T_c \leq 145^\circ\text{C}$ , on observe un seul pic de fusion  $T_1$ .

Ces résultats concordent relativement bien avec ce que l'on peut trouver dans la littérature sur le PLLA. Particulièrement, si l'on se réfère aux résultats de Pan et al. [102] qui ont effectué la même expérience sur une série de masses moléculaires comprise entre 219000 g/mol et 15000g/mol, avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nous observons d'ailleurs comme eux une variation du mécanisme pour les faibles masses moléculaires qui apparaît pour eux à 15000g/mol.

L'apparition de multiples phénomènes thermiques sur les profils de fusion est observée à différents degrés sur de nombreux polymères semi-cristallins tel que le polypropylène (PP) [162], le polystyrène (PS) [172], le polyether ether ketone (PEEK) [173] ou encore d'autres polyester (PET, PBT...) [174, 175].

Néanmoins, ce comportement n'est pas nécessairement caractéristique de polymorphisme. En effet, si dans certains cas on considère que l'apparition de multiples pics de fusion se traduit par l'existence de plusieurs populations de lamelles cristallines, ou de multiples structures cristallines, c'est-à-dire du polymorphisme, dans d'autres cas, on parlera de fusion-recristallisation qui correspond à une réorganisation ou un perfectionnement de la structure cristalline se déroulant au passage de la fusion, auquel cas il ne s'agit pas de polymorphisme.

Afin de décrire les multiples phénomènes endothermiques et exothermiques observés, Pan et al. [102] ont proposé un double mécanisme décrit ci-dessous, lequel comprend une partie liée au polymorphisme du PLA et une partie liée à un phénomène de réorganisation.

- Pour  $85^\circ\text{C} \leq T_c \leq 100^\circ\text{C}$ , seule la forme  $\alpha'$  apparaît. Elle est considérée comme une forme désordonnée de la forme  $\alpha$ . Dans le cas des **HMM**, lors de la fusion l'apparition du phénomène de recristallisation en  $T_R$  est attribuée à la réorganisation de la forme  $\alpha'$  en  $\alpha$ , laquelle fusionne par la suite en  $T_2$ . Cette réorganisation est mise en évidence par une étude IRFT. Elle est décrite comme une transition solide-solide, basée sur l'absence de pic endothermique avant le pic exothermique  $T_R$  sur les thermogrammes DSC. Une autre étude [91] basée sur des essais SAXD, WAXD et DSC suggère également une transition solide-solide. Dans le cas des **BMM**, l'absence de pics exothermiques  $T_R$  ne remet pas en question l'existence de la forme  $\alpha'$ . La forme  $\alpha'$  fusionne directement en  $T_1$  selon l'explication fournie. Ils proposent que ce comportement peut être attribué, soit à l'aspect cinétique de la transformation  $\alpha'-\alpha$ , soit à une plus grande stabilité de la forme  $\alpha'$  pour les **BMM**.

- Pour  $100^{\circ}\text{C} < T_c < 120^{\circ}\text{C}$ , un mélange des deux formes  $\alpha'$  et  $\alpha$  apparaît. Lors de la fusion, la part de forme  $\alpha'$  subit la même transformation que précédemment. Ils justifient la disparition du pic de recristallisation par la fusion de la forme  $\alpha$ . Ils considèrent qu'à ces températures de cristallisation la stabilité des cristallites  $\alpha$  est faible. Ainsi, elles vont subir un phénomène de perfection par fusion-recristallisation. Cette transformation se déroulant dans la même zone que la transformation  $\alpha'$ - $\alpha$ , elle masque ainsi le pic de recristallisation  $T_R$ . Cette hypothèse explique également l'apparition du pic  $T_I$  à partir de  $105^{\circ}\text{C}$ . Les formes  $\alpha$  obtenues à partir de la réorganisation de la forme  $\alpha'$  et celles obtenues à partir de la perfection de la forme  $\alpha$  elle-même fusionnent par la suite ensemble en  $T_2$ .
- Pour  $120^{\circ}\text{C} < T_c < 130^{\circ}\text{C}$ , seule la forme  $\alpha$  apparaît. L'apparition de deux pics de fusion dans cet intervalle est due comme précédemment au phénomène de perfectionnement de la forme  $\alpha$ , par fusion-recristallisation.
- Pour  $130^{\circ}\text{C} < T_c$  seule la forme  $\alpha$  apparaît. Cette fois, les cristallites initialement formées sont suffisamment stables et ne participent à aucun phénomène de perfectionnement, d'où l'apparition d'un seul pic  $T_I$ .

On peut résumer ce double mécanisme de la façon suivant :

- La forme  $\alpha'$  subit une transformation solide-solide avant d'entrer en fusion sous la forme  $\alpha$ . C'est l'aspect polymorphe.
- La forme  $\alpha$  subit un perfectionnement par fusion-recristallisation, comme on peut l'observer sur d'autres polymères non polymorphes.

Si ce mécanisme permet donc de décrire de manière détaillée la fusion et semble en accord avec certaines de nos observations réalisées précédemment, il apparaît que de nombreux phénomènes sont contenus dans les pics  $T_R$  et  $T_I$ . D'ailleurs, ces deux pics caractérisent la phase cristalline pour une température de cristallisation. Le pic  $T_2$  est lui représentatif de la phase cristalline modifiée au cours de la fusion.

Afin de déterminer les caractéristiques thermiques des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  et notamment leur température de fusion thermodynamiques, nous avons choisi de réaliser la même expérience en utilisant la DSC à modulation de température lors du deuxième passage. Ainsi, nous souhaitons observer les différents phénomènes séparément.

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 2 (§II-4.3), la TMDSC permet de séparer les phénomènes capacitifs ("Flux inversible"), des phénomènes cinétiques ("Flux non-inversible"). Si l'on se base sur les travaux de Wunderlich [176] ou encore de Sauer et al. [177] qui ont approfondi l'étude de la fusion de divers polymères par TMDSC, les flux inversibles et non-inversibles peuvent être décrits comme suit :

- Le flux inversible ne contient aucun phénomène de cristallisation ou de recristallisation. Ce sont des phénomènes purement cinétiques. Par contre, il peut contenir une partie des phénomènes de fusion. De manière générale, on considère la fusion observée, sur le flux inversible comme étant liée à la fusion partielle de lamelles. Les chaînes partiellement libres après la fusion peuvent recristalliser sur le cristal déjà existant en une forme plus stable.
- Le flux non-inversible contient les phénomènes de cristallisation et de recristallisation, ainsi que la fusion complète des cristallites. Néanmoins, il est important de considérer que tout phénomène de fusion et de recristallisation qui ont lieu à une même température seront superposés. Un mélange des deux phénomènes sera observé.

En d'autres termes, pour la fusion, le flux inversible représente les zones cristallines les moins stables, alors que le flux non-inversible représente les zones cristallines les plus stables.

La Figure IV-15 présente les thermogrammes des flux inversibles (noté Rev) et non-inversibles (noté Non-Rev) pour chaque échantillon.



Pour les **HMM**, tous les échantillons se comportent de manière similaire :

- Pour  $85^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 110^{\circ}\text{C}$ , on observe que le phénomène de recristallisation  $T_R$  mis en évidence par DSC conventionnelle, s'associe à un phénomène de fusion  $T_I$  qui apparaît sur les thermogrammes inversibles. Il semble donc, que dans cet intervalle, nous soyons en présence d'une fusion partielle de la forme  $\alpha'$ . Laquelle, après recristallisation en la forme  $\alpha$  plus stable entre en fusion en  $T_2$  qui logiquement apparaît sur le thermogramme non-inversible. Il est difficile de dire si l'apparition d'un phénomène de fusion remet en question la transition solide-solide suggérée pour la transformation  $\alpha'-\alpha$ . En effet, on trouve peu d'information sur ce type de transition. Néanmoins, on peut penser qu'une réorganisation quelle qu'elle soit nécessite une certaine quantité d'énergie. Il est également intéressant de noter que par DSC conventionnelle, le phénomène de recristallisation est seulement observé jusqu'à  $T_c=105^{\circ}\text{C}$ . La TMDSC permet de montrer qu'en réalité ce phénomène s'étend au moins jusqu'à  $110^{\circ}\text{C}$  voir  $115^{\circ}\text{C}$ . Ceci n'est pas étonnant puisque la transformation  $\alpha'-\alpha$  devrait se dérouler jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de forme  $\alpha'$  créée lors de la cristallisation, soit à  $120^{\circ}\text{C}$  selon nos essais de diffraction. Par ailleurs, on observe une modification du thermogramme non-inversible à  $T_c=110^{\circ}\text{C}$ . Une partie du pic de fusion  $T_I$  apparaît juste avant le pic de recristallisation  $T_R$ . Ce comportement qui s'intensifie avec la masse moléculaire suggère qu'une partie des cristallites qui entrent en fusion à cette température sont d'une stabilité plus élevée. On constate également que le phénomène de fusion  $T_I$  sur le thermogramme inversible se dissocie du phénomène de recristallisation  $T_R$  sur le thermogramme non-inversible, qui apparaît maintenant plus tard. On peut donc attribuer ces comportements à la forme  $\alpha$ . En effet à partir de  $110^{\circ}\text{C}$ , elle devient majoritaire dans l'échantillon. Ainsi, une partie va se réorganiser avant de fusionner, alors qu'une autre plus stable, va fusionner directement dans la même zone que la recristallisation, déformant ainsi le pic. Ceci explique pourquoi on observe un pic  $T_I$  avant la recristallisation  $T_R$  en DSC conventionnelle. La recristallisation  $T_R$  étant attribuée aux deux formes dans cet intervalle de températures.
- Pour  $115^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 125-130^{\circ}\text{C}$ , on est en présence de deux pics de fusion sur chaque thermogramme. La majorité de la fusion est associée aux thermogrammes non-inversibles. Ceci suggère que chaque pic de fusion correspond à une forme cristalline stable, soit la forme  $\alpha$ . Néanmoins, une partie de la fusion est toujours localisée sur le thermogramme inversible, avec une fusion qui semble étendue, débutant bien avant le pic. En effet, on est toujours en présence de cristallites  $\alpha'$  qui vont subir une transformation  $\alpha'-\alpha$  et une partie de la forme  $\alpha$  va également se réorganiser. D'ailleurs si l'on regarde plus en détail les thermogrammes non-inversibles à  $T_c=115^{\circ}\text{C}$ , on peut considérer que le phénomène de recristallisation est toujours présent entre les deux pics avec un signal qui passe encore sous la ligne de base.
- Pour  $130-135^{\circ}\text{C} \leq T_c$ , on observe un seul pic de fusion  $T_I$  dont la quasi-totalité est contenue dans le thermogramme non-inversible, suggérant la fusion de cristallites  $\alpha$  stables. Nous avons relevé lors de l'étude de la cristallisation isotherme, une transition à  $135^{\circ}\text{C}$  dans l'évolution de l'enthalpie (Figure IV-10). L'existence de cristallites  $\alpha$  plus ou moins stable avant  $130-135^{\circ}\text{C}$  peut expliquer la forte augmentation d'enthalpie observée entre  $120^{\circ}\text{C}$  et  $135^{\circ}\text{C}$ , suivi d'un ralentissement de son évolution à partir de  $135^{\circ}\text{C}$ . En effet, on peut penser que la formation de cristallites de plus en plus stables ( $120^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 135^{\circ}\text{C}$ ) engendre un dégagement de chaleur plus important d'une température à l'autre. Lorsque toutes les cristallites formées ont la même stabilité ( $T_c \leq 135^{\circ}\text{C}$ ), la quantité de chaleur dégagée est moins importante d'une température à l'autre. On peut donc lier ces deux phénomènes.

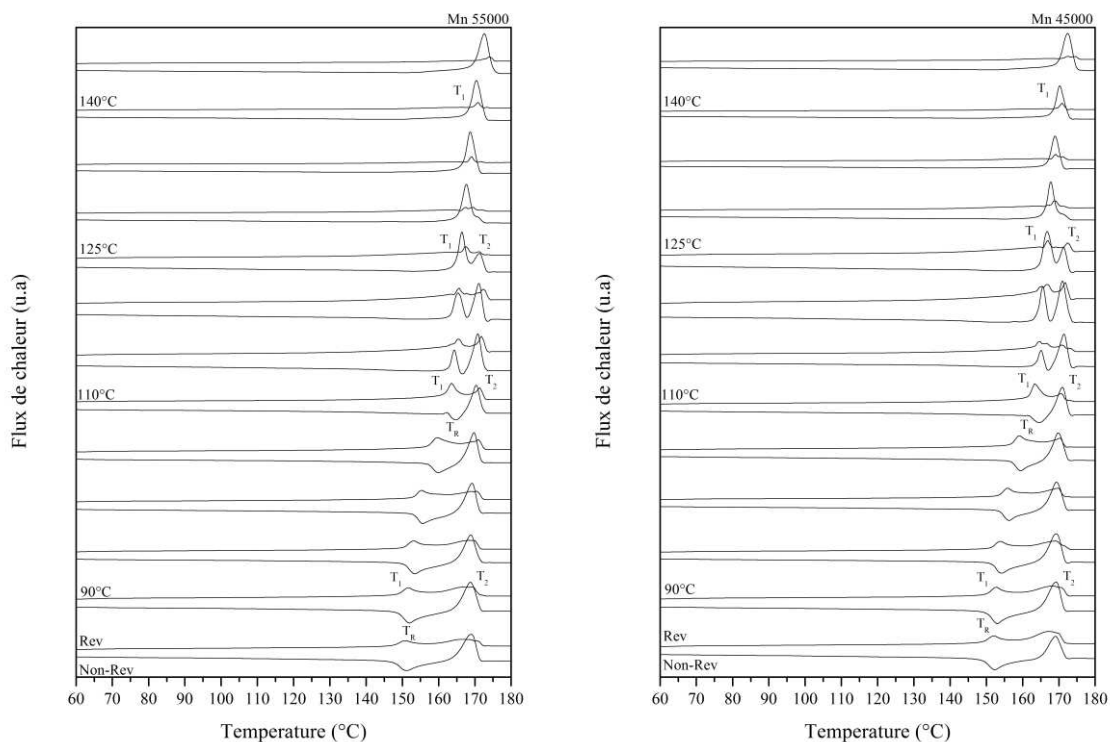
Pour les **BMM**, les échantillons Mn 10000 et Mn 7500 se présentent différemment :

- Pour  $85^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 110^{\circ}\text{C}$  aucun phénomène de recristallisation n'était observé sur les essais par DSC conventionnelle. La TMDSC révèle que l'échantillon Mn 10000 présente un phénomène de recristallisation au moins jusqu'à  $90^{\circ}\text{C}$ . Avant le phénomène de recristallisation, on distingue le pic de fusion  $T_I$  sur le thermogramme inversible et non-inversible, suggérant qu'à faible température, nous sommes en présence d'un mélange de cristallites de fortes et de faibles stabilités. Pour Mn 7500, seul un double pic de fusion est observé dès  $85^{\circ}\text{C}$  qui se transforme en un seul large pic à

partir de 100°C. Le pic  $T_1$  est également partagé entre le thermogramme inversible et non-inversible. On est donc aussi en présence d'un mélange de cristallites de forte et de faible stabilité. Enfin, dans les deux cas, le pic  $T_2$  sur le thermogramme non-inversible tend à disparaître lorsque l'on approche 110°C. Il y a donc moins de cristallites qui fusionnent en  $T_2$ .

Ces observations valident les deux hypothèses proposées par Pan et al. [102]. En effet, la cinétique du phénomène de recristallisation étant beaucoup plus rapide pour les faibles masses moléculaires,  $T_R$  n'apparaît pas, comme pour les **HMM**, sur toutes la gamme de  $T_c$  sur laquelle on peut considérer l'existence de la forme  $\alpha'$  (soit pour  $85^\circ\text{C} \leq T_c \leq 115^\circ\text{C}$ ). En réalité, la transformation  $\alpha'-\alpha$  n'a plus le temps de se produire et les cristallites  $\alpha'$  fusionnent directement, comme on peut le voir pour les échantillons Mn 10000. Le partage de  $T_1$  entre flux inversibles et non-inversibles, ainsi que la diminution de  $T_2$  lorsque  $T_c$  augmente, suggère dans chaque cas qu'une partie des cristallites  $\alpha'$  présente également une stabilité plus élevée.

- Pour  $115^\circ\text{C} \leq T_c \leq 125^\circ\text{C}$ , on constate à nouveau l'apparition d'un pic de fusion  $T_1$  sur l'échantillon Mn7500. Le pic  $T_1$  de l'échantillon Mn 10000, lui, varie peu si ce n'est qu'il continue à augmenter. La part de  $T_1$  localisée sur le thermogramme inversible semble comme précédemment être très étendue, en débutant bien avant le pic principal. Par contre, si l'on s'intéresse au pic  $T_2$  on peut constater que pour chaque échantillon, celui-ci recommence à augmenter sur le thermogramme non-inversible à partir de 115°C. Puis, il diminue à nouveau jusqu'à 130°C. Ces comportements soulignent comme précédemment, une variation du mécanisme de fusion due à la forme  $\alpha$  qui devient majoritaire dans l'échantillon et qui amène plus de stabilité aux cristallites.
- Pour  $130^\circ\text{C} \leq T_c$ , on observe un seul pic de fusion  $T_1$  dont la quasi-totalité est contenue dans le thermogramme non-inversible, suggérant la fusion de cristallites  $\alpha$  stables.



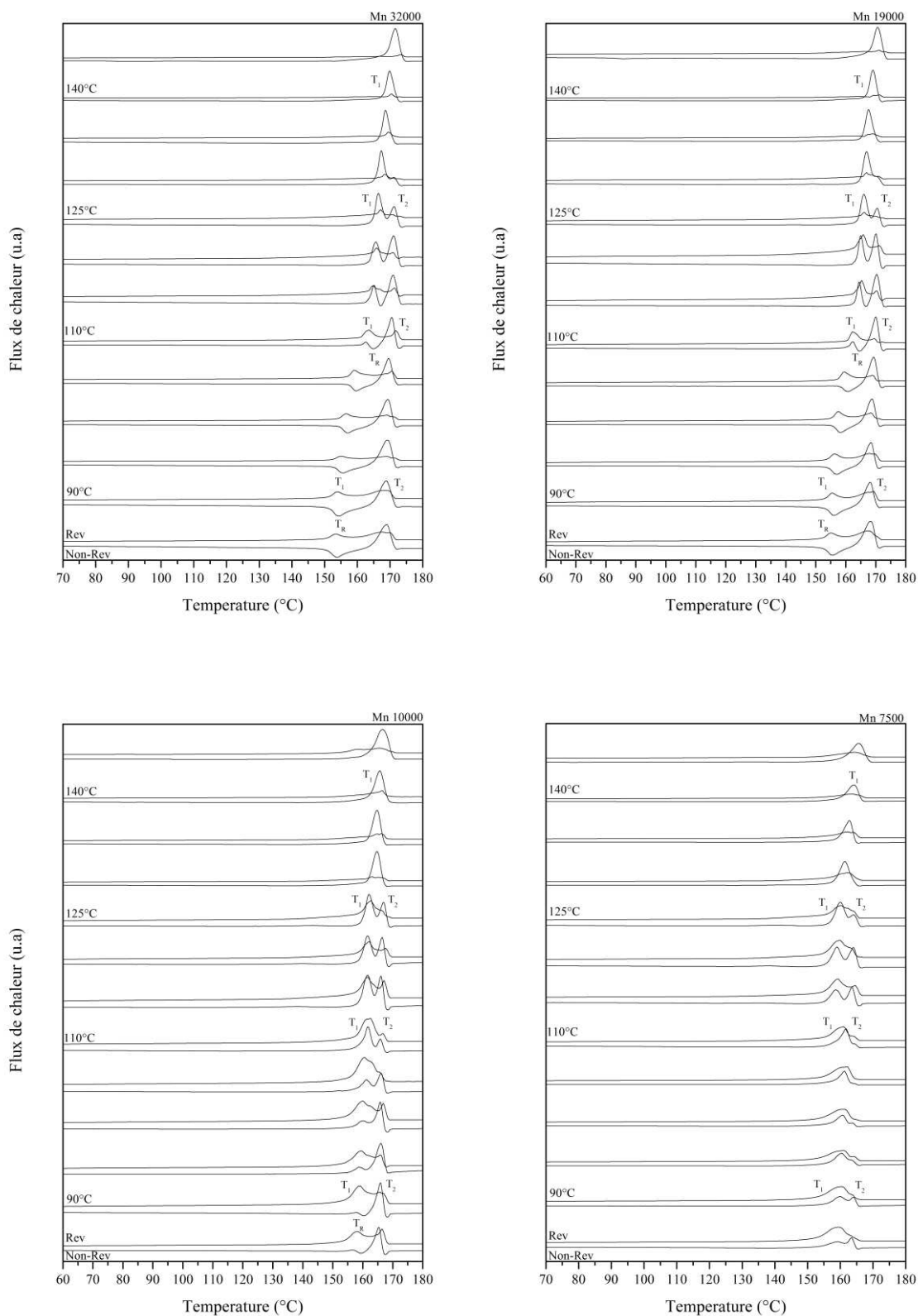


Figure IV-15. "Flux inversibles" et "Flux non-inversibles" pour chaque échantillon

L'analyse TMDSC nous a donc permis de montrer que la transition  $\alpha'$ - $\alpha$  présente un phénomène endothermique. En conséquence, le suivi du pic  $T_f$  peut être utilisé pour représenter l'évolution de la température de fusion des cristallites majoritairement formées lors du refroidissement. Néanmoins, il est important de considérer la forme cristalline majoritaire à chaque température considérée. Le suivi du pic  $T_f$  sera donc réalisé sur les thermogrammes inversibles jusqu'à 110°C, puis sur les thermogrammes non-inversibles à partir de 115°C.

Nous avons reporté sur la Figure IV-16 les profils obtenus pour chaque masse moléculaire. On obtient ainsi un pseudo-diagramme de phase, comme suggéré par Zhang et al. [95].

En première approche, nous remarquerons que tous les profils présentent une partie relativement linéaire pour  $T_c \leq 95^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C} \leq T_c$  correspondant aux zones de formation des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  seules (ces zones sont identifiées sur la Figure IV-16). Nous avons également réalisé des essais supplémentaires à  $T_c=75^\circ\text{C}$  pour chaque masse moléculaire afin d'obtenir une meilleure lecture. Les thermogrammes pour  $T_c=75^\circ\text{C}$  n'ont pas été utilisés lors de l'étude isotherme. Ceci est lié à leur faible intensité qui les rend difficilement exploitables.

Pour  $T_c \leq 95^\circ\text{C}$ , les températures de fusion mesurées augmentent lorsque la masse moléculaire diminue alors que pour  $120^\circ\text{C} \leq T_c$  on observe l'inverse. En d'autres termes, lorsque la masse moléculaire diminue, la forme  $\alpha'$  devient plus stable alors que la forme  $\alpha$  devient moins stable.

De plus, il apparaît qu'indépendamment de la masse moléculaire, à  $T_c=107^\circ\text{C}$ - $108^\circ\text{C}$  tous les échantillons présentent la même température de fusion  $T_f=161,8^\circ\text{C}$ . Si l'on se reporte aux essais de diffraction, cette  $T_c$  coïncide avec un échantillon composé de 50% de chacune des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

Ce comportement est assez surprenant et suggère qu'il existe un état d'équilibre entre les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  qui serait indépendant de la masse moléculaire. A partir de nos seuls résultats, il apparaît difficile d'expliquer ce phénomène et de plus amples investigations seraient nécessaires. Par exemple, il serait intéressant d'effectuer des analyses structurales sur des échantillons réalisés à cette température pour chaque masse moléculaire. La mesure des épaisseurs de lamelles par SAXS pourrait par exemple valider nos observations.

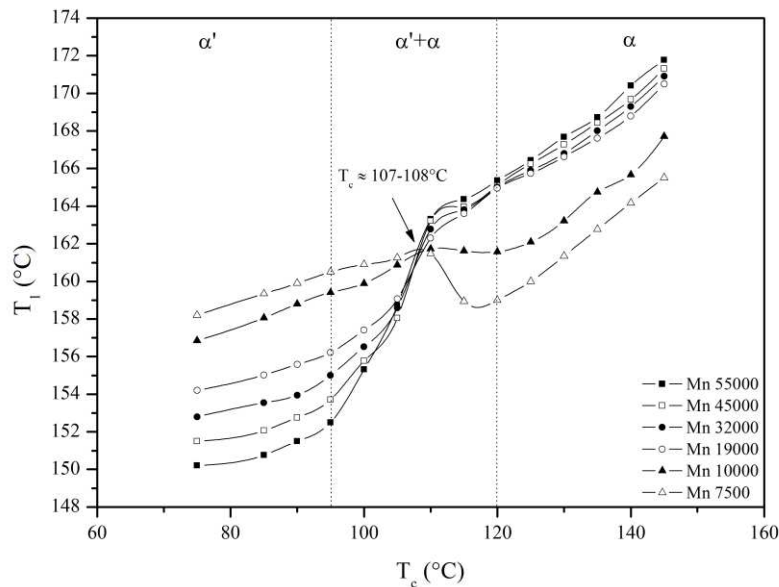


Figure IV-16. Suivi du pic endothermique  $T_f$

A partir du suivi du pic  $T_f$ , on peut donc mesurer la température de fusion thermodynamique de chacune des formes cristallines. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode d'extrapolation d'Hoffman-Weeks. Il existe deux approches pour cette méthode : une approche linéaire et une approche non-linéaire. L'approche non-linéaire proposée par Marand et al. [178] est souvent considérée comme plus précise car elle permet d'éliminer l'épaississement des lamelles cristallines imputé à des phénomènes de recuit ou de cristallisation secondaire qui peuvent se dérouler lors de la cristallisation isotherme.

La forme des données pour chaque échantillon dans les zone  $\alpha'$  et  $\alpha$  n'étant pas strictement linéaire nous avons donc choisi d'appliquer la méthode d'extrapolation non-linéaire d'Hoffman-Weeks représentée par l'Équation IV-5.

$$\frac{T_f^0}{T_f^0 - T_f} = \gamma \left( \frac{T_f^0}{T_f^0 - T_c} + \alpha \right) \tag{Équation IV-5}$$

Avec  $\alpha$  qui est une constante et  $\gamma$  qui est le coefficient d'épaississement.

Afin déterminer  $T_f^0$  l'Équation IV-5 est transformée en l'Équation IV-6.

$$A = \gamma(X + \alpha) \tag{Équation IV-6}$$

Avec  $A = \frac{T_f^0}{T_f^0 - T_f}$  et  $X = \frac{T_f^0}{T_f^0 - T_c}$ .

Dans l'Équation IV-6,  $A(X)$  est une fonction linéaire de  $X$ , si et seulement si  $\gamma$  est constant. Si chaque température de fusion  $T_f$  mesurée et par conséquent chaque  $A$  correspond à la fusion de lamelle n'ayant subi aucun phénomène d'épaississement alors  $A(X)$  est une fonction linéaire avec une pente de 1. Par conséquent, si l'on trace  $A(X)$  avec une valeur estimée de  $T_f^0$ , on peut retrouver le vrai  $T_f^0$  en appliquant différentes valeurs jusqu'à obtenir une droite de pente 1.

Sur la Figure IV-17, nous avons tracé un exemple la construction d'Hoffman-Weeks et dans le Tableau IV-4 sont rapportées les valeurs mesurées pour chaque forme cristalline et pour chaque échantillon.

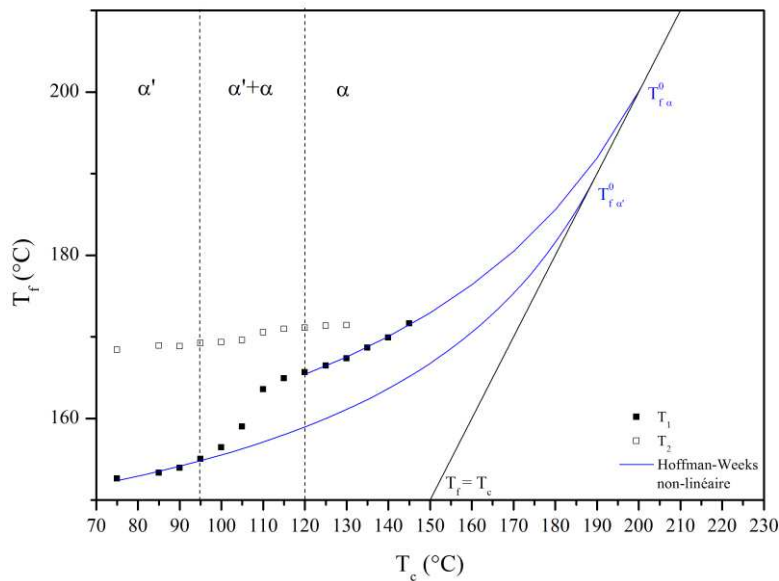


Figure IV-17. Extrapolation Non-Linéaire d'Hoffman-Weeks

Tableau IV-4. Températures de fusion thermodynamiques déterminées

| $M_n$ (g/mol) | $T_f^0$ (°C) |           |
|---------------|--------------|-----------|
|               | $\alpha$     | $\alpha'$ |
| 55000         | 205          | 184,8     |
| 45000         | 202,2        | 185,6     |
| 32000         | 200,5        | 186,7     |
| 19000         | 197,8        | 187,5     |
| 10000         | 195,3        | 198,8     |
| 7500          | 192,9        | 199,5     |

Comme l'on pouvait le prévoir  $T_f^0$  diminue avec la masse moléculaire pour la forme  $\alpha$ , alors que  $T_f^0$  augmente pour la forme  $\alpha'$ . L'évolution des températures de fusion thermodynamique en fonction de la longueur de chaîne peut être modélisée par l'équation de Broadhurst (Équation IV-7)

$$T_{f(n)}^0 = T_{f(\infty)}^0 \frac{(n + a)}{(n + b)} \quad \text{Équation IV-7}$$

Les résultats obtenus par le modèle ont été confrontés à l'expérience sur la Figure IV-18 et les paramètres du modèle sont rapportés dans le

Tableau IV-5.

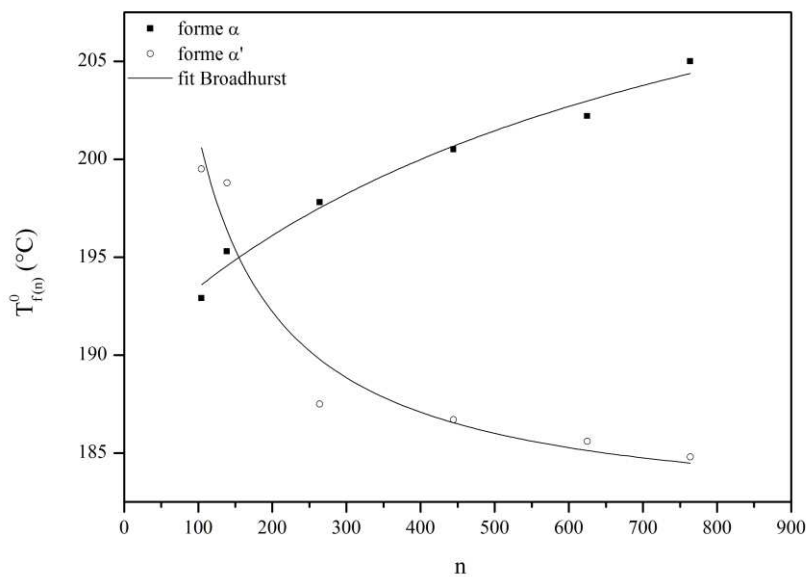
Figure IV-18. Evolution de  $T_f^0$  en fonction de la longueur de chaîne

Tableau IV-5. Paramètre du modèle de Broadhurst

| Paramètres      | $\alpha$ | $\alpha'$ |
|-----------------|----------|-----------|
| $T_f^0(\infty)$ | 218      | 181,5     |
| $a$             | 636,79   | 31,39     |
| $b$             | 730,33   | 18,49     |
| $R^2$           | 0,9650   | 0,9084    |

L'application du modèle de Broadhurst nous permet d'obtenir la température de fusion thermodynamique d'un échantillon de masse infini évalué à 218°C pour la forme  $\alpha$  et 181,5°C pour la forme  $\alpha'$ . On trouve dans la littérature des valeurs très diverses pour la forme  $\alpha$  selon que la méthode linéaire ou non-linéaire d'Hoffman-Weeks ait été utilisée. Pour la méthode non-linéaire une valeur d'environ 210°C est généralement proposée [118, 130, 141]. Néanmoins la modélisation est généralement basée sur l'équation de Flory qui ne fournissait pas de bons résultats dans notre cas.

#### IV-2.2.4.2 Condition non-isotherme

Si l'on s'intéresse maintenant au profil de fusion résultant de la cristallisation non-isotherme (Figure IV-8), on peut comme précédemment, considérer deux types de comportements en fonction la masse moléculaire.

- Pour les **HMM**, les thermogrammes présentent un double pic de fusion (noté  $T_1$  et  $T_2$ ) pour chaque échantillon dont la cristallisation s'est déroulée lors du refroidissement. On notera que le premier pic de fusion tend à diminuer lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Lorsque la cristallisation a été incomplète, on peut observer un faible phénomène de recristallisation (noté  $T_R$ ) juste avant un pic de fusion principal  $T_2$ . Pour Mn 55000, le pic  $T_2$  présente un léger épaulement voir un pic correspondant à  $T_1$ . On notera également que les températures  $T_R$ ,  $T_1$ , et  $T_2$ , sont quasiment identiques sur toute la gamme de vitesse pour les quatre échantillons.
- Pour les **BMM**, les profils de fusions varient beaucoup plus d'un échantillon à l'autre. Pour Mn 10000, on peut observer un double pic de fusion (noté  $T_1$  et  $T_2$ ) lorsque la cristallisation est complétée lors du refroidissement. Lorsque la cristallisation a été incomplète, le premier pic prend la forme d'un fort épaulement correspondant à  $T_1$  suivi d'un pic principal  $T_2$ . Pour Mn 7500, les comportements sont sensiblement similaires sur la gamme de vitesse, avec un pic de fusion principal (noté  $T_1$ ) contenant un léger épaulement correspondant à  $T_2$ . Cet épaulement semble plus intense pour les échantillons dont la cristallisation a été complétée lors du refroidissement. Cependant, pour les deux masses moléculaires, aucun phénomène de recristallisation  $T_R$  n'est observé avant le pic de fusion.

En condition non-isotherme, l'analyse des pics de fusion apparaît donc plus complexe. Ceci est lié aux effets cinétiques qui vont jouer un rôle sur les profils observés. Néanmoins, si l'on réalise une analyse globale, on s'aperçoit que pour les échantillons dont une grande partie de la cristallisation a été réalisée à des températures suffisamment élevées pour former majoritairement de la forme  $\alpha$ , on observe un pic  $T_1$  prononcé. A l'inverse, pour les échantillons dont la cristallisation a été réalisée à basse température ou lors de la recristallisation et donc contenant majoritairement de la forme  $\alpha'$ , on observe un phénomène de recristallisation  $T_R$  ou un faible pic  $T_1$ . On peut donc corrélérer ces comportements avec le mécanisme de fusion proposé précédemment. Cependant, si l'on souhaite approfondir l'étude de la fusion en condition non-isotherme, il serait nécessaire d'effectuer comme précédemment une étude par TMDSC.

#### IV-2.2.5 Calcul du taux de cristallinité

La présence de deux formes cristallines dans un échantillon de PLA nécessite qu'elles soient prises en compte dans le calcul du taux de cristallinité.

Afin de calculer le taux de cristallinité en condition isotherme ou non-isotherme nous proposons donc d'utiliser l'Équation IV-8.

$$X_{C_{réel}} = \frac{\Delta H_{C_{iso}}}{x(T) \cdot \Delta H_{m_{\alpha}}^0 + (1 - x(T)) \cdot \Delta H_{m_{\alpha'}}^0} \quad \text{Équation IV-8}$$

Avec  $x(T)$  obtenu par l'Équation IV-1, et  $\Delta H_{m_{\alpha}}^0 = 89,2 \text{ J/g}$  et  $\Delta H_{m_{\alpha'}}^0 = 60 \text{ J/g}$  d'après Rathi et al. [105].

Les taux de cristallinité obtenus pour l'échantillon Mn 55000 en condition isothermes ont été tracés sur la Figure IV-19 et comparés à ceux obtenus lors des essais de diffraction. On observe une bonne corrélation entre les deux méthodes, même si entre 100°C et 115°C, on observe une diminution du taux de cristallinité qui peut s'expliquer par la faible précision des mesures d'enthalpie lors de l'intégration des pics de cristallisation.

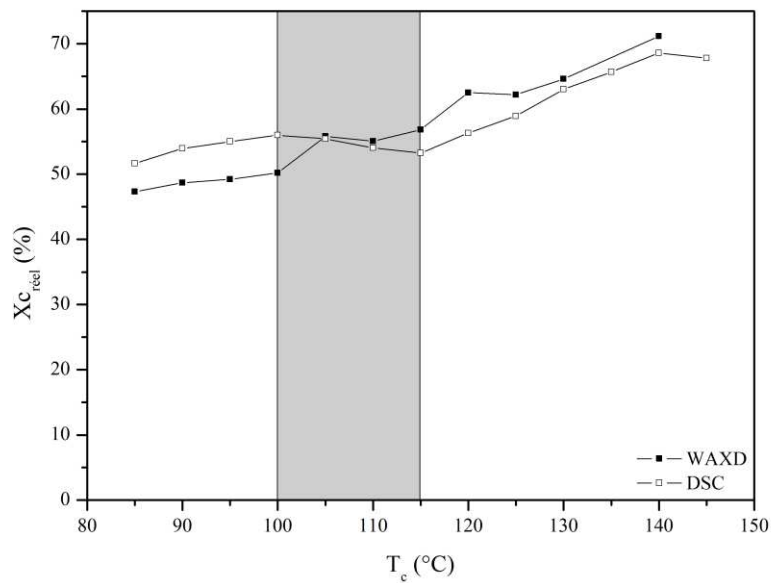


Figure IV-19. Taux de cristallinité réel en condition isotherme par DSC et WAXD pour Mn 55000

Si l'on applique la même relation pour calculer le taux de cristallinité obtenu en condition non-isotherme, on peut ainsi déterminer l'apport de la forme  $\alpha$  et de la forme  $\alpha'$  à la cristallisation.

Sur la Figure IV-20 nous avons tracé pour l'échantillon Mn 55000 le taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement, ainsi que l'apport de chaque forme cristalline.

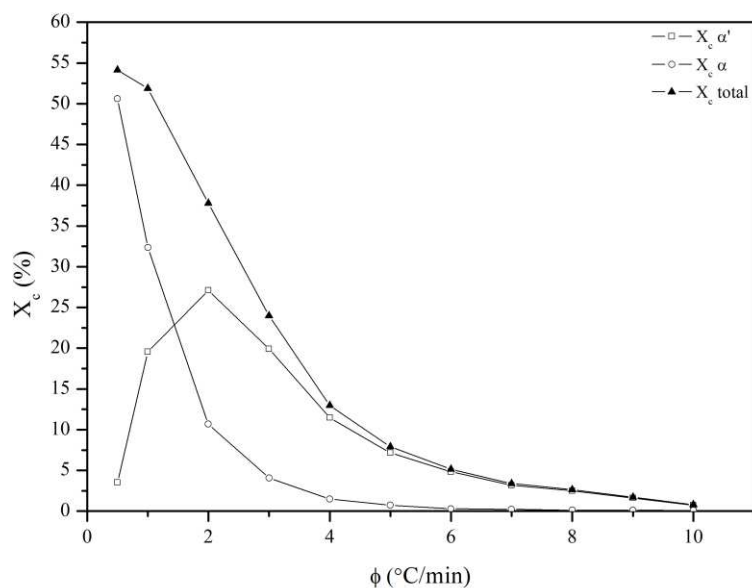


Figure IV-20. Taux de cristallinité réel en condition non isotherme pour Mn 55000

Ce type de calcul peut se révéler très utile pour de futures études mécaniques. En effet, comme le montrent certains auteurs, la forme  $\alpha$  et  $\alpha'$  présente des propriétés mécaniques différentes. En conséquence, si l'on connaît le taux de chacune des formes cristallines, des analyses mécaniques plus approfondies pourront être réalisées.



### IV-2.3 Analyse microscopique

Les analyses microscopiques ont été réalisées par microscopie optique polarisée (MOP), couplées avec une platine chauffante. Ce procédé permet de traiter chaque échantillon selon les mêmes protocoles que ceux appliqués lors des analyses thermiques.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés seulement au cas isotherme. Les suivis ont donc été réalisés comme précédemment entre 85°C et 145°C pour chaque échantillon.

Ces analyses ont pour objectif d'une part, de mesurer les paramètres microcinétiques tels que la vitesse de croissance ( $G$ ) et le taux de germination ( $N$ ) nécessaire à l'analyse cinétique, et d'autre part, d'observer et de discuter la morphologie de la structure cristalline, notamment en tenant compte des deux formes cristallines.

Afin de simplifier la discussion, nous avons choisi de nous appuyer seulement sur deux échantillons pour l'analyse de la morphologie cristalline. L'échantillon Mn 55000 et Mn 10000, correspondant aux **HMM** et **BMM** précédemment établis. Ce choix se justifie par les faibles différences observées entre les différents échantillons. Les clichés sont présentés à la fin de cette section (Figure IV-24 à Figure IV-29).

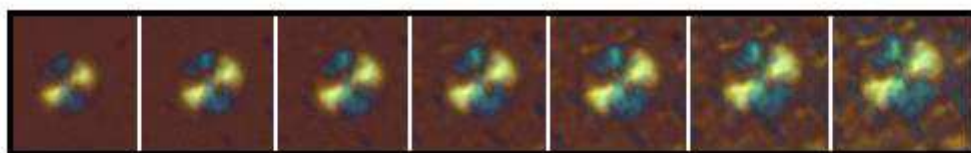
#### IV-2.3.1 Croissance cristalline

A partir des clichés réalisés pour chaque échantillon et selon le protocole de mesure présenté dans le Chapitre 2 (§II-4.4), nous avons mesuré la vitesse de croissance sur l'intervalle de température isotherme.

Pour chaque température, nous avons réalisé la mesure sur au moins cinq sphérolites, selon le taux de germination disponible. Dans le cas de faibles germinations, nous avons répété l'expérience afin d'obtenir cinq mesures.

Pour les températures de cristallisation élevée la mesure est relativement simple, car les entités cristallines sont suffisamment grosses. Néanmoins, pour les faibles températures, la qualité des clichés peut rendre la mesure difficile et peu précise (voir Figure IV-24 à Figure IV-29). Nous avons donc utilisé une autre méthode de mesure proposée et vérifiée par Di Lorenzo [138].

Cette méthode consiste lors du refroidissement, à réaliser un palier isotherme à une température élevée afin d'engendrer la formation de quelques sphérolites. Une fois ces sphérolites suffisamment développés et clairement observables, l'échantillon est refroidi rapidement jusqu'à la température de cristallisation de l'essai. On suit alors la croissance des sphérolites précédemment créés comme illustrée sur la Figure IV-21. On peut alors voir le sphérolite croître alors que de nouveaux germes apparaissent autour de lui.



25µm

Figure IV-21. Croissance d'un sphérolite à basse température par la méthode de Di Lorenzo.

Pour chaque échantillon et pour chaque température de cristallisation, nous avons observé une évolution linéaire du rayon des sphérolites au cours du temps. La pente de ces droites correspondant à la vitesse de croissance. Elle peut être obtenue par régression linéaire. Ainsi pour chaque  $T_c$ , nous avons calculé la vitesse de croissance des cinq sphérolites mesurés, puis nous avons réalisé une moyenne et calculé l'écart type. Par ce biais, nous avons pu estimer une erreur de mesure à  $\pm 0,05 \mu\text{m}/\text{min}$  pour l'ensemble des échantillons. Les vitesses de croissance ainsi obtenues sont rapportées dans le Tableau IV-6.

Sur la Figure IV-22 nous avons tracé l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de  $T_c$  pour chaque masse moléculaire.

On y voit tout d'abord une forte dépendance de la vitesse de croissance sur la masse moléculaire avec des vitesses qui augmentent lorsque la masse moléculaire diminue. Ce type de comportement est classique et observé pour la majorité des polymères [36].

On remarque également que l'évolution de vitesse de croissance est marquée par une discontinuité entre 110°C et 115°C, indépendamment de la masse moléculaire. Ce comportement contraste avec les formes Gaussiennes généralement observées pour les polymères semi-cristallins. Néanmoins, elle concorde avec ce l'on peut trouver dans la littérature sur le PLA [102, 121, 134, 135, 138] et rappelle les observations réalisées sur les temps de demi-cristallisation. On peut donc attribuer ce comportement à la croissance des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  et conclure qu'elles présentent une cinétique différente.

Il est intéressant de noter que nous observons un maximum autour de 130°C qui suggère que la forme  $\alpha$  a une vitesse de croissance plus rapide que la forme  $\alpha'$ . Cette observation contraste avec les exemples relevés dans la littérature pour le PLLA, où le maximum est observé entre 105°C et 110°C. Ce phénomène est certainement lié à la quantité de motif D présent dans la résine NW30. En effet, comme le montre Tsuji et al. [121] (qui résonne en termes de régime de cristallisation), la contribution de la forme  $\alpha'$  à la vitesse de croissance diminue fortement lorsque l'on fait varier le taux de forme D dans un échantillon de PDLLA.

En outre, si l'on se base sur les temps de demi-cristallisation mesurés, la forme  $\alpha'$  présente une cinétique bien plus rapide que la forme  $\alpha$ . On peut en conclure que la cinétique de cristallisation du PLA est fortement influencée par la germination.

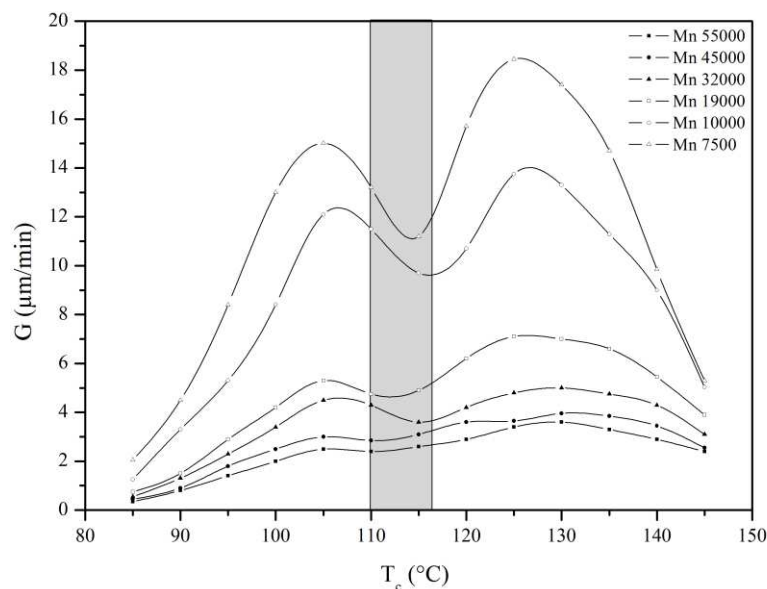


Figure IV-22. Mesure de la vitesse de croissance par MOP

#### IV-2.3.2 Estimation de la germination

Les fortes densités de germinations observées à partir de 115°C rendent l'analyse de la germination difficile. Par conséquent, nous nous sommes limités aux clichés réalisés à partir de 120°C, soit à l'étude de la germination dans la zone  $\alpha$ .

Les Figure IV-24 et Figure IV-27 montrent que dans la majorité des cas, on peut considérer que la germination est instantanée. En effet, la plupart des sphérolites ont des diamètres similaires qui suggèrent qu'ils ont été formés au même moment. On observe cependant quelques sphérolites de plus petites tailles suggérant une faible portion sporadique de la germination.

Globalement, la germination est donc hétérogène au cours de la transformation.

La mesure du taux de germination a été réalisée par estimation du nombre de sphérolites développés à chaque température de cristallisation. Cette méthode est peu précise puisqu'elle consiste à compter le nombre de sphérolites formés sur la surface analysée. De plus, lorsque le taux de germination devient trop important, le comptage s'effectue sur de plus petite zone, ce qui augmente l'incertitude. La densité de germination par unité de surface ( $N_s$ ) ainsi obtenue est présentée dans le Tableau IV-6.

Sur la Figure IV-23 nous avons tracé les taux de germes par unité de surface sur une échelle logarithmique en fonction de la température de cristallisation. Le tracé montre une évolution linéaire à partir de 130°C pour l'ensemble des échantillons. Pour les plus hautes températures, le faible nombre de sphérolites observés sur la surface analysée donne des résultats plus aléatoires. Il apparaît également que le taux de nucléation semble diminuer avec la masse moléculaire. Néanmoins, on peut considérer que pour les échantillons Mn 55000 à Mn 19000 les taux de nucléation sont quasi similaires en comparaison avec des échantillons Mn 10000 et Mn 7500 qui présentent des densités de nucléation plus faibles.

Il semble donc que la masse moléculaire ait peu d'influence sur la nucléation dans la zone  $\alpha$  pour les **HMM**.

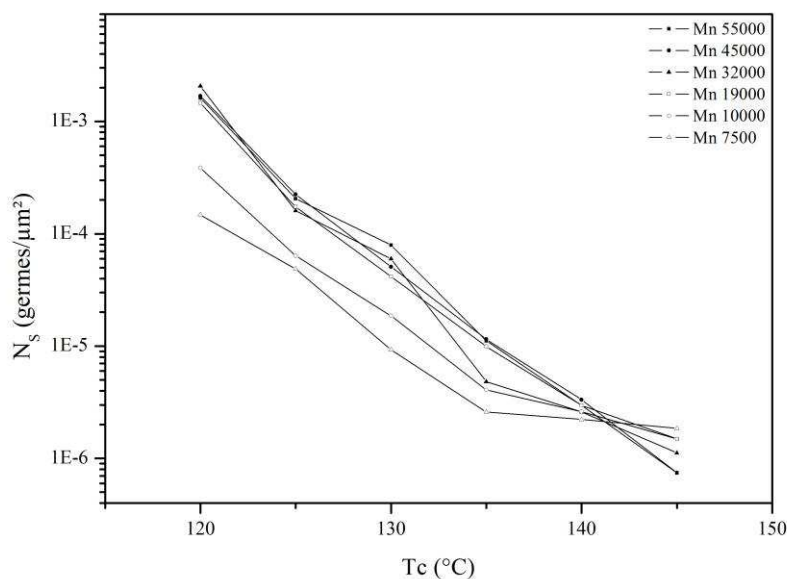


Figure IV-23. Estimation du taux de nucléation par MOP

Tableau IV-6. Vitesses de croissance et taux de germination pour les différents échantillons

| $T_c$<br>(°C) | $G$<br>( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | $dN_s$<br>(germes. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $G$<br>( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | $dN_s$<br>(germes. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $G$<br>( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | $dN_s$<br>(germes. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $G$<br>( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | $dN_s$<br>(germes. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $G$<br>( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | $dN_s$<br>(germes. $\mu\text{m}^{-2}$ ) | $G$<br>( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | $dN_s$<br>(germes. $\mu\text{m}^{-2}$ ) |
|---------------|--|---|--|---|--|---|--|---|--|---|--|---|
| 85            | 0,35   | -                                       | 0,45   | -                                       | 0,55   | -                                       | 0,75   | -                                       | 1,25   | -                                       | 2,05   | -                                       |
| 90            | 0,80   | -                                       | 0,90   | -                                       | 1,30   | -                                       | 1,50   | -                                       | 3,30   | -                                       | 4,50   | -                                       |
| 95            | 1,40   | -                                       | 1,80   | -                                       | 2,30   | -                                       | 2,90   | -                                       | 5,30   | -                                       | 8,40   | -                                       |
| 100           | 2,00   | -                                       | 2,50   | -                                       | 3,40   | -                                       | 4,20   | -                                       | 8,45   | -                                       | 12,95  | -                                       |
| 105           | 2,50   | -                                       | 3,00   | -                                       | 4,50   | -                                       | 5,30   | -                                       | 12,10  | -                                       | 15,00  | -                                       |
| 110           | 2,40   | -                                       | 2,85   | -                                       | 4,35   | -                                       | 4,75   | -                                       | 11,55  | -                                       | 13,20  | -                                       |
| 115           | 2,65   | -                                       | 3,10   | -                                       | 3,60   | -                                       | 4,90   | -                                       | 9,70   | -                                       | 11,25  | -                                       |
| 120           | 2,90   | $1,62\cdot 10^{-3}$                     | 3,60   | $1,68\cdot 10^{-3}$                     | 4,20   | $2,06\cdot 10^{-3}$                     | 6,20   | $1,46\cdot 10^{-3}$                     | 10,70  | $3,86\cdot 10^{-4}$                     | 15,70  | $1,47\cdot 10^{-4}$                     |
| 125           | 3,40   | $2,05\cdot 10^{-4}$                     | 3,65   | $2,24\cdot 10^{-4}$                     | 4,80   | $1,60\cdot 10^{-4}$                     | 7,10   | $1,74\cdot 10^{-4}$                     | 13,75  | $6,38\cdot 10^{-5}$                     | 18,45  | $4,86\cdot 10^{-5}$                     |
| 130           | 3,60   | $7,94\cdot 10^{-5}$                     | 3,95   | $5,08\cdot 10^{-5}$                     | 5,00   | $5,98\cdot 10^{-5}$                     | 7,00   | $4,15\cdot 10^{-5}$                     | 13,30  | $1,85\cdot 10^{-5}$                     | 17,40  | $9,27\cdot 10^{-6}$                     |
| 135           | 3,30   | $1,11\cdot 10^{-5}$                     | 3,85   | $1,15\cdot 10^{-5}$                     | 4,75   | $4,82\cdot 10^{-6}$                     | 6,60   | $9,92\cdot 10^{-6}$                     | 11,30  | $4,08\cdot 10^{-6}$                     | 14,70  | $2,60\cdot 10^{-6}$                     |
| 140           | 2,90   | $2,97\cdot 10^{-6}$                     | 3,45   | $3,34\cdot 10^{-6}$                     | 4,30   | $2,60\cdot 10^{-6}$                     | 5,45   | $2,97\cdot 10^{-6}$                     | 9,00   | $2,61\cdot 10^{-6}$                     | 9,85   | $2,23\cdot 10^{-6}$                     |
| 145           | 2,40   | $7,42\cdot 10^{-7}$                     | 2,55   | $7,47\cdot 10^{-7}$                     | 3,10   | $1,12\cdot 10^{-6}$                     | 3,90   | $1,49\cdot 10^{-6}$                     | 5,05   | $1,49\cdot 10^{-6}$                     | 5,30   | $1,85\cdot 10^{-6}$                     |

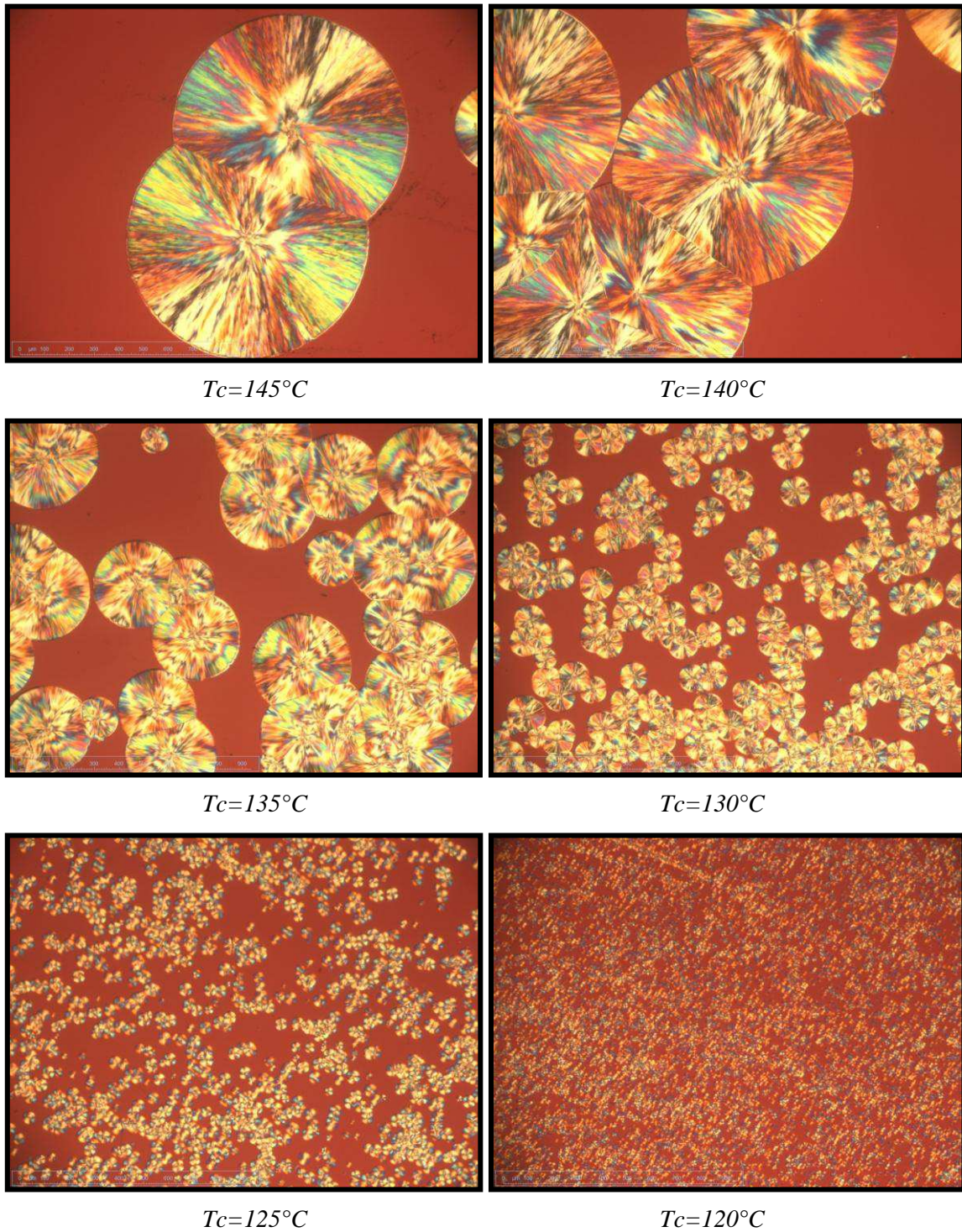
### IV-2.3.3 Morphologie cristalline

Les clichés présentés de la Figure IV-24 à la Figure IV-26 pour l'échantillon Mn55000 et de la Figure IV-27 à la Figure IV-29 pour l'échantillon Mn10000 ont été réalisés à des temps intermédiaires pour les différentes températures de cristallisation et ont été séparés en trois catégories, selon les zones d'apparition des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

Pour réaliser ces clichés nous avons utilisé deux grossissements différents : un grossissement x50 jusqu'à 120°C, puis lié à la forte augmentation du taux de germination, un grossissement x200 à partir de 115°C.

- Sur les clichés réalisés dans la zone  $\alpha$  (Figure IV-24 et Figure IV-27), on observe clairement la formation de sphérolites pour les deux échantillons. Selon le taux de nucléation les sphérolites observés ont des tailles comprises entre quelques dizaines et plusieurs centaines de microns. Pour l'échantillon Mn 55000, les sphérolites formés entre 125°C et 120°C ont une morphologie de type "croix de Malte" (illustré sur la Figure IV-30) caractéristique de la structure lamellaire des polymères [36, 41]. La morphologie en "croix de Malte" est liée à la biréfringence des polymères et caractérise un bon alignement des lamelles cristallines entre elles. A partir de 130°C, la taille des sphérolites est beaucoup plus importante et l'on observe une structure fortement fibrillaire. Ce comportement est régulièrement observé lorsque l'on cristallise à haute température [179]. En effet, lorsque la taille des sphérolites devient trop importante, la quantité de phase amorphe interlamellaire augmente et la biréfringence de la structure diminue, atténuant fortement l'aspect en "croix de Malte". Pour l'échantillon Mn 10000, on peut considérer que seuls les clichés réalisés à 145°C et 135°C présentent une morphologie de type "croix de Malte" qui est relativement atténuée. La majorité des structures ont plutôt un aspect fibrillaire. D'après la remarque précédente, on peut donc penser que pour les faibles masses moléculaires les sphérolites contiennent plus de phase amorphe interlamellaire. Cependant, la qualité des sphérolites et particulièrement leur géométrie semble fortement altérée. En effet, on obtient des sphérolites qui ne sont plus totalement circulaires, d'ailleurs il est intéressant de noter qu'au début de leur croissance, ces sphérolites présentent une géométrie parfaitement hexagonale comme l'illustre la Figure IV-31 pour l'essai à 145°C.
- Sur les clichés réalisés dans la zone mixte (Figure IV-25 et Figure IV-28), la morphologie des sphérolites est plus difficilement observable, du fait de la forte nucléation. De plus, compte tenu de l'épaisseur de l'échantillon (2 $\mu$ m) et du grossissement utilisé, il devient difficile d'obtenir des clichés nets sur la globalité de l'échantillon, car les germes formés sont présents sur plusieurs plans. On peut tout de même visualiser dans les deux cas la présence d'entités plus ou moins circulaires, se présentant sous forme de "croix de Malte". Il apparaît également que pour l'échantillon Mn 10000, certaines entités de types axialites peuvent également être repérées (illustré Figure IV-30). Ces axialites peuvent être attribuées à des sphérolites naissant qui n'ont pas eu totalement le temps de se former.
- Sur les clichés réalisés dans la zone  $\alpha'$  (Figure IV-26), l'observation est toujours difficile du fait de l'abondance de germes. Néanmoins si l'on regarde précisément la morphologie des cristaux, leurs formes laissent penser que l'on est plutôt en présence d'axialites ou de structures en "croix de Malte" fortement contrastée. Lorsque le contraste entre les branches devient très important, cela suggère que l'orientation des lamelles est beaucoup plus désordonnée [121]. Cet aspect est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle la forme  $\alpha'$  serait une forme désordonnée.

**Note :** Sur certain clichés de la zone mixte et de la zone  $\alpha'$  on peut observer des sphérolites de tailles importantes. Ces entités doivent être ignorées car elles résultent de germes formés à plus haute température qui peuvent apparaître lors du refroidissement, et ne sont pas liés à la cristallisation isotherme.



300 $\mu\text{m}$

Figure IV-24. Echantillon Mn 55000 cristallisé dans la zone  $\alpha$

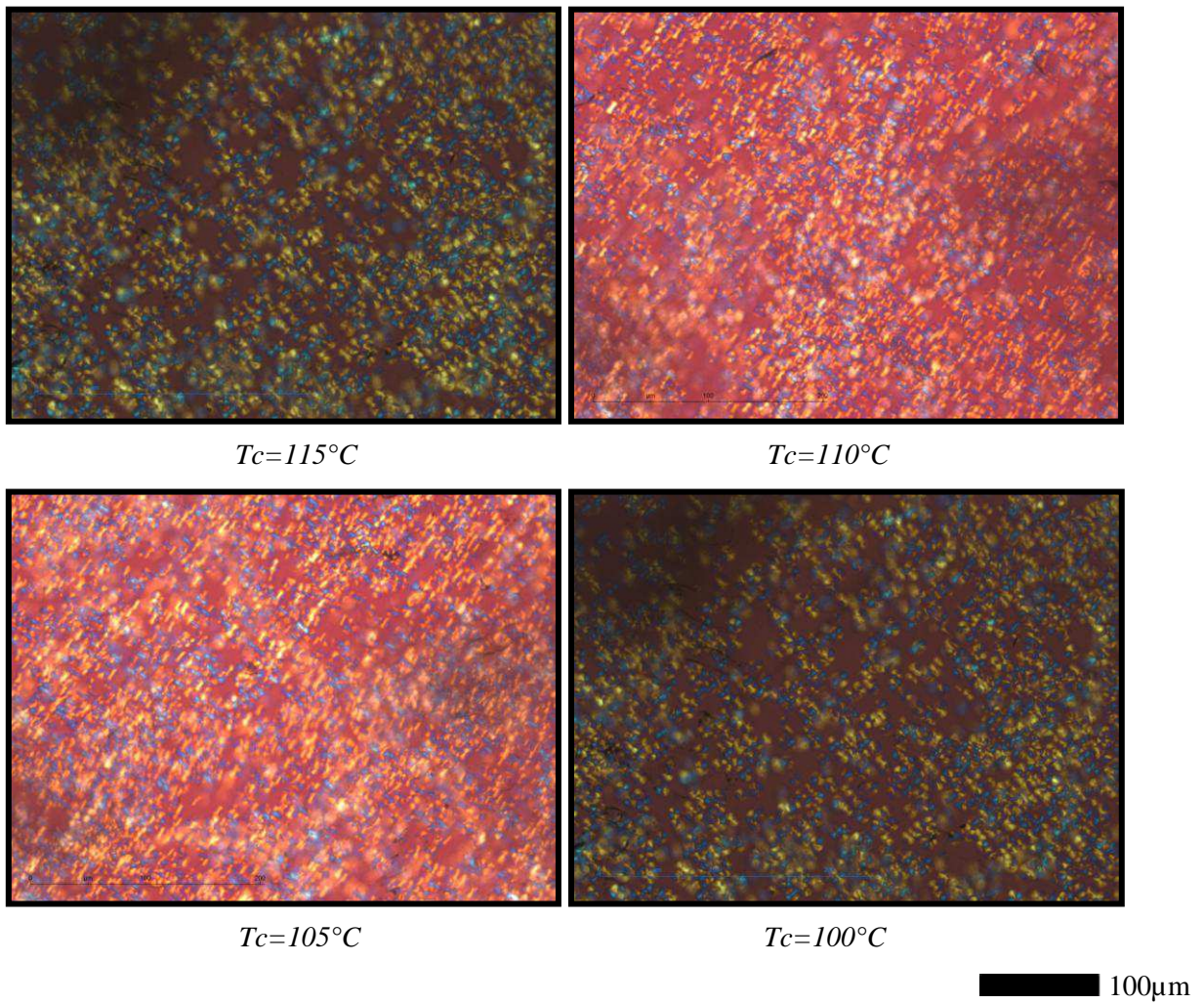


Figure IV-25. Echantillon Mn 55000 cristallisé dans la zone mixte

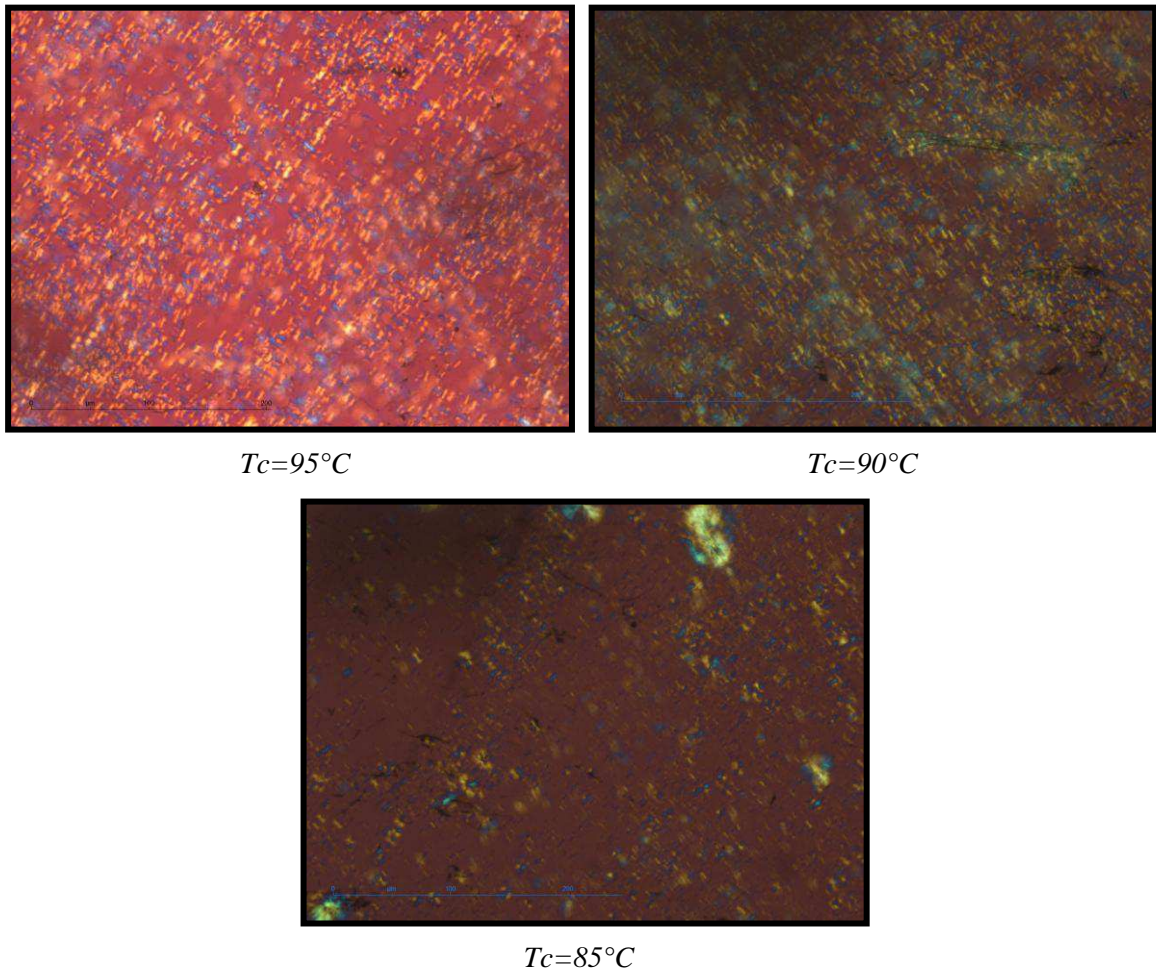
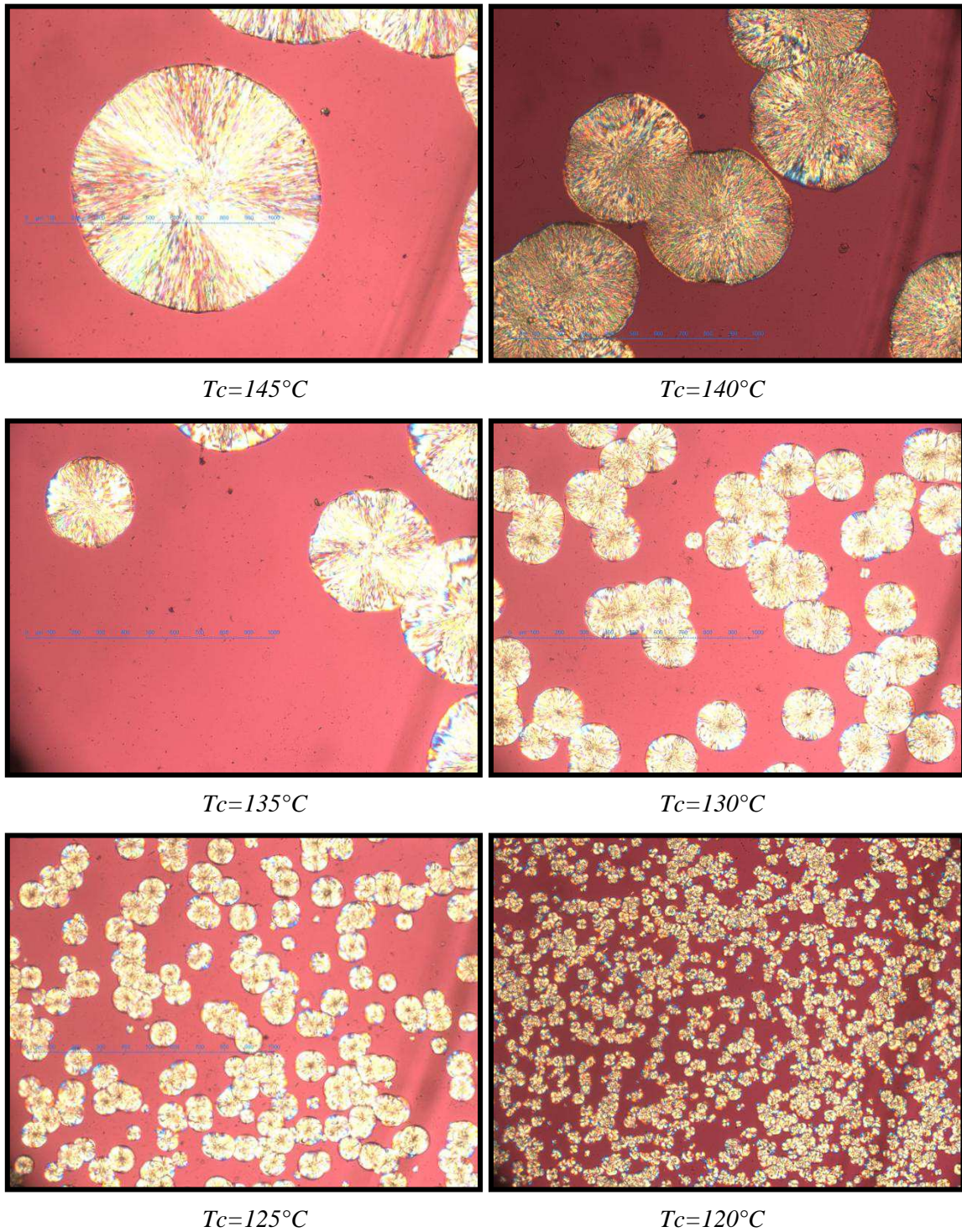


Figure IV-26. Echantillon Mn 55000 cristallisé dans la zone  $\alpha'$



300 $\mu\text{m}$

Figure IV-27. Echantillon Mn 10000 cristallisé dans la zone  $\alpha$



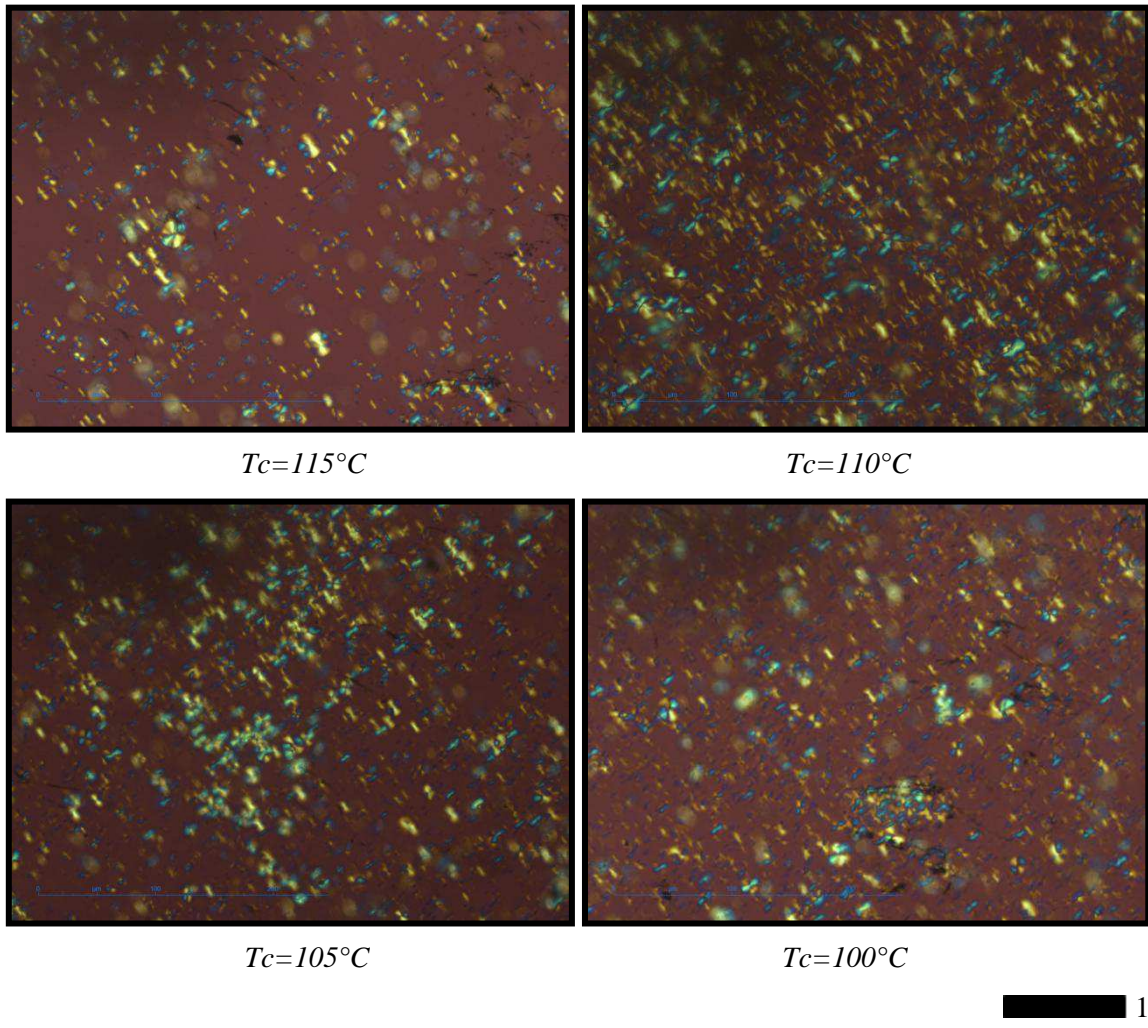


Figure IV-28. Echantillon Mn 10000 cristallisé dans la zone mixte

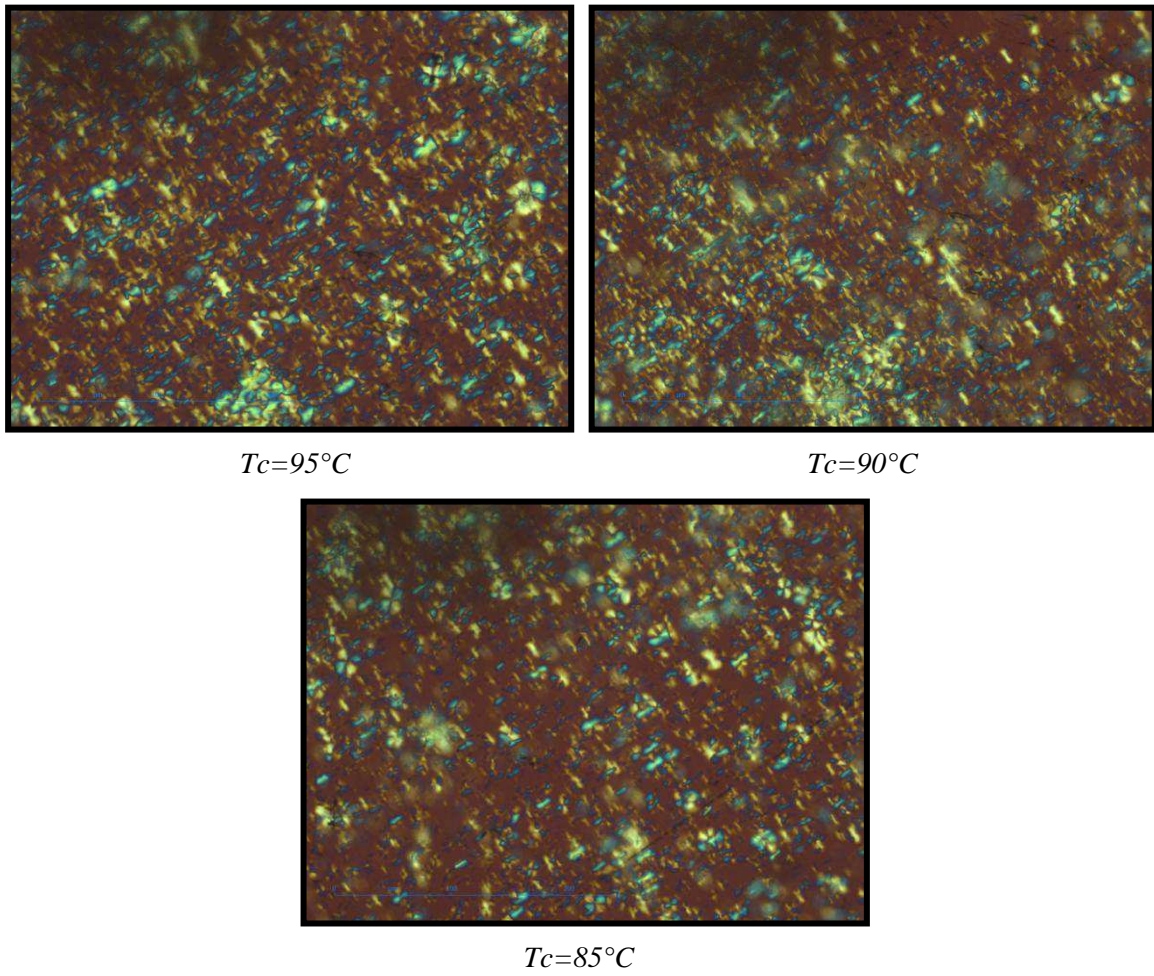


Figure IV-29. Echantillon Mn 55000 cristallisé dans la zone  $\alpha'$

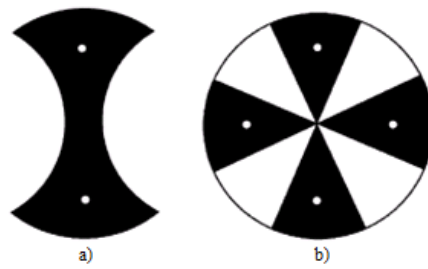


Figure IV-30. Aspect microscopique a) d'un axialite; b) d'un sphérolite

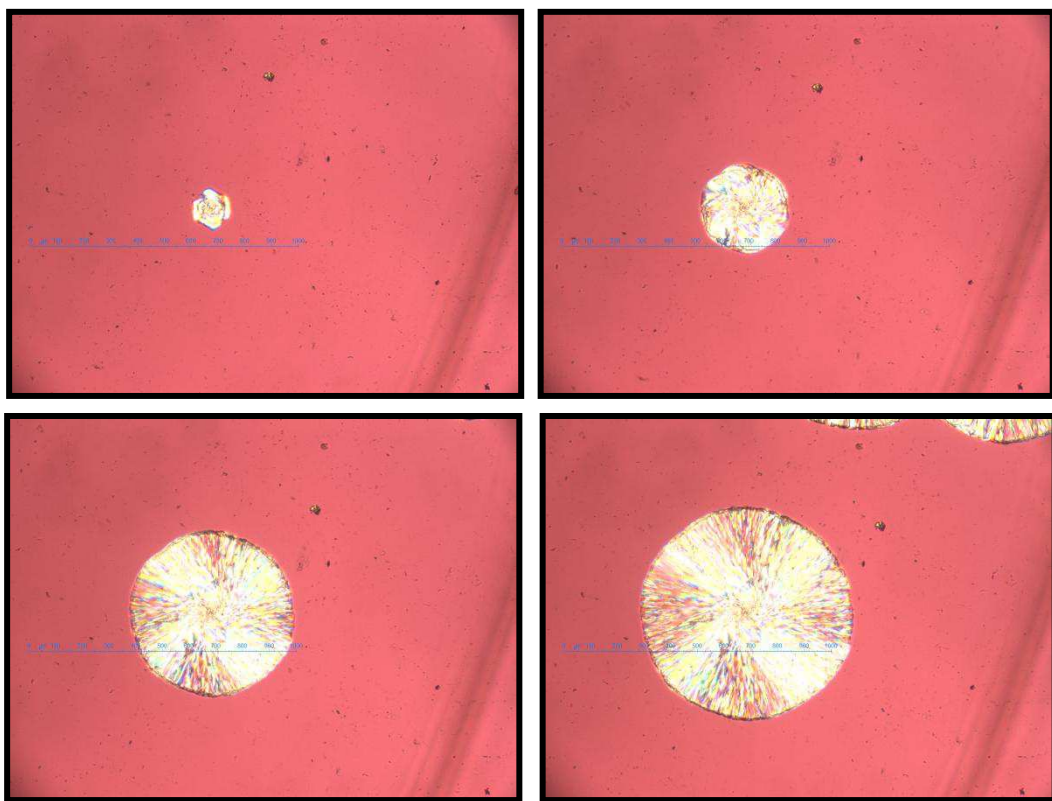


Figure IV-31. Croissance sphérolitique hexagonale pour Mn 10000 à 145°C

## IV-2.4 Synthèse de la caractérisation cristalline

La cristallisation de la résine NW30 a été caractérisée en condition isotherme et non-isotherme en tenant compte de son polymorphisme et de l'influence de la masse moléculaire.

Tout d'abord nous avons montré que la résine NW30 qui est un PDLLA avec 3,6% de D, présente bien un polymorphisme avec l'apparition de deux formes cristallines  $\alpha$  et  $\alpha'$ . D'après les mesures de vitesse de croissance et une étude de Tsuji et al. [121], nous avons également suggéré que plus le taux de D augmente plus la cinétique de cristallisation de la forme  $\alpha'$  ralentit voir tend à disparaître.

A partir des analyses structurales nous avons proposé une méthode quantitative afin d'estimer le taux de forme  $\alpha$  et  $\alpha'$  créée en fonction de la température de cristallisation et indépendamment de la masse moléculaire. De plus, suite à des analyses thermiques, nous avons montré que l'apparition de chacune des formes cristallines ne dépend que de la température. De fait, la méthode quantitative peut être appliquée aux conditions isothermes et non-isothermes pour quantifier l'apport de chaque forme cristalline à la transformation, quelque soit la masse moléculaire.

A partir des analyses thermiques, nous avons également discuté la formation de la phase cristalline et ses caractéristiques thermiques considérant d'une part, la masse moléculaire et d'autre part, le polymorphisme. Nos observations suggèrent que les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  présentent des enthalpies de cristallisation et une cinétique de formation différente. Nous avons également constaté que la résine NW30 ne cristallise pas totalement lors du refroidissement et nous avons déterminé les taux de transformation réels dans chaque cas.

D'après des données thermodynamiques trouvées dans la littérature [97], nous avons proposé une méthode permettant d'estimer le taux de cristallinité en considérant l'apport de chaque forme cristalline. Nous avons également déterminé les températures thermodynamiques de fusion de chacune des formes pour chaque masse moléculaire en nous appuyant sur un mécanisme de fusion proposé dans la littérature [102] que nous avons vérifié par *TMDSC*. L'évolution des températures thermodynamiques de fusion en fonction de la masse moléculaire a ensuite été décrite par le modèle de *Broadhurst*. Nous avons déterminé une température de fusion thermodynamique pour une macromolécule de masse infinie à 218°C pour la forme  $\alpha$  et à 181,5°C pour la forme  $\alpha'$ .

Enfin, à partir des analyses microscopiques, nous avons mesuré la vitesse de croissance des sphérolites sur toute la gamme de vitesse et nous avons estimé le taux de germination pour la forme  $\alpha$  seulement. Ces résultats montrent que la vitesse de croissance évolue avec la masse moléculaire, alors que la germination apparaît relativement stable pour les hautes masses moléculaires ( $55000 \leq M_n \leq 19000$ ) avant de diminuer pour les basses masses moléculaires ( $10000 \leq M_n \leq 7500$ ). Néanmoins, il est difficile de généraliser cette observation puisque les données de germination pour la forme  $\alpha'$  n'ont pas pu être déterminées.

Les observations morphologiques nous ont également permis de discuter le développement de la structure cristalline. Nous avons suggéré une germination majoritairement hétérogène et une morphologie pouvant varier entre les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Néanmoins, sur la seule base d'analyse par microscopie optique, on ne peut tirer aucune conclusion précise.

Les informations obtenues et les relations établies dans cette section seront donc utilisées par la suite afin de modéliser la cinétique cristallisation non-isotherme de la résine NW30 et lors de la simulation du procédé de rotomoulage appliqué au PLA.

## IV-3 Cinétique de cristallisation

### IV-3.1 Etude isotherme

#### IV-3.1.1 Analyse d'Avrami

A partir des taux de transformation isotherme déterminés dans la section précédente, on peut utiliser le modèle d'Avrami pour analyser la cristallisation isotherme de la résine NW30. Ce modèle, largement utilisé pour décrire la cristallisation isotherme des polymères, est surtout physiquement intéressant car il permet d'obtenir des informations quant au mécanisme de cristallisation. En effet, les valeurs prises par l'exposant et la constante d'Avrami fournissent des informations quant à la géométrie de croissance des entités cristallines ou encore le type de germination, comme décrit dans le chapitre 1 (§I-2.3.1).

De plus, à partir des paramètres d'Avrami il est généralement possible de décrire également la cinétique de cristallisation non-isotherme par l'équation de Nakamura qui utilise les mêmes paramètres. Nous aborderons ce point par la suite.

Les composantes du modèle sont obtenues à partir de l'Équation IV-9 qui est la forme linéaire de l'équation d'Avrami. Si l'on trace  $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$  en fonction de  $\ln t$ , on obtient une droite permettant de déterminer les valeurs de  $n_A$  et  $k_A$ .

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln k_A + n_A \ln t \quad \text{Équation IV-9}$$

Comme le suggère la littérature, nous avons appliqué le modèle pour  $0,2 < \alpha(t) < 0,8$ , afin d'éliminer les effets liés à l'initiation de la germination en début de transformation et à une possible cristallisation secondaire en fin de transformation. A titre d'exemple, les tracés obtenus pour l'échantillon Mn 55000 sont présentés sur la Figure IV-32. Du fait de la superposition de certaines données, nous les avons séparées en trois parties afin d'en simplifier la lecture. On notera également que les mêmes types de profils sont obtenus pour chaque masse moléculaire.

Les tracés montrent une bonne linéarité pour chaque température, suggérant que le modèle décrit correctement le phénomène de cristallisation dans l'intervalle de transformation 0,2-0,8, pour chaque  $T_c$ . Les composantes du modèle,  $n_A$  et  $k_A$  pour chaque masse moléculaire sont présentés dans le *Tableau V-7*.

Les résultats obtenus montrent une forte variation de l'exposant d'Avrami pour chaque échantillon avec des valeurs comprises entre 1,2 et 2,8 selon les  $T_c$  considérées. Ces résultats sont surprenants sachant qu'en règle générale on s'attend à obtenir une série d'exposants, certes non identiques, mais dans le même ordre de grandeur.

Afin d'observer l'évolution de  $n_A$ , nous avons tracé ce paramètre en fonction de  $T_c$ , pour chaque échantillon sur la Figure IV-33.

Encore une fois, on observe que même s'il y a une évolution continue de la valeur d'exposant, on peut considérer une stabilisation pour les basses ( $95^\circ\text{C} < T_c$ ) et hautes ( $T_c < 120^\circ\text{C}$ ) températures. Par conséquent, on peut penser que les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  présentent des paramètres de cristallisation différents.

Si l'on compare maintenant son évolution en tenant compte des masses moléculaires, il apparaît que pour  $55000 < Mn < 19000$  l'évolution de  $n_A$  est similaire avec des valeurs moyennes de 1,3 pour la forme  $\alpha'$  et 2,3 pour la forme  $\alpha$ , alors que pour  $10000 < Mn < 7500$ . On peut considérer que  $n_A$  conserve une valeur proche de 2 pour l'ensemble des  $T_c$ .

Tableau IV-7. Composantes du modèle d'Avrami pour les différents échantillons

| $T_c(^{\circ}C)$ | Mn 55000 |                      | Mn 45000 |                      | Mn 32000 |                      | Mn 19000 |                      | Mn 10000 |                      | Mn 7500 |                      |
|------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|---------|----------------------|
|                  | $n_A$    | $k_A (min^{-n})$     | $n_A$    | $k_A (min^{-n})$     | $n_A$    | $k_A (min^{-n})$     | $n_A$    | $k_A (min^{-n})$     | $n_A$    | $k_A (min^{-n})$     | $n_A$   | $k_A (min^{-n})$     |
| 85               | 1,3      | $5,3 \cdot 10^{-3}$  | 1,2      | $9,5 \cdot 10^{-3}$  | 1,3      | $5,85 \cdot 10^{-3}$ | 1,4      | $8,49 \cdot 10^{-3}$ | 1,5      | $3,12 \cdot 10^{-2}$ | 2       | $3,2 \cdot 10^{-2}$  |
| 90               | 1,3      | $1,35 \cdot 10^{-2}$ | 1,2      | $2,43 \cdot 10^{-2}$ | 1,3      | $1,78 \cdot 10^{-2}$ | 1,4      | $3,02 \cdot 10^{-2}$ | 1,8      | $8,54 \cdot 10^{-2}$ | 2       | $1,23 \cdot 10^{-1}$ |
| 95               | 1,3      | $2,85 \cdot 10^{-2}$ | 1,2      | $4,34 \cdot 10^{-2}$ | 1,5      | $2,95 \cdot 10^{-2}$ | 1,5      | $5,84 \cdot 10^{-2}$ | 1,8      | $2,13 \cdot 10^{-1}$ | 2       | $2,87 \cdot 10^{-1}$ |
| 100              | 1,4      | $5,37 \cdot 10^{-2}$ | 1,3      | $6,72 \cdot 10^{-2}$ | 1,5      | $5,97 \cdot 10^{-2}$ | 1,5      | $1 \cdot 10^{-1}$    | 1,9      | $3,06 \cdot 10^{-1}$ | 2,1     | $4,75 \cdot 10^{-1}$ |
| 105              | 1,4      | $5,04 \cdot 10^{-2}$ | 1,3      | $8,43 \cdot 10^{-2}$ | 1,5      | $9,53 \cdot 10^{-2}$ | 1,7      | $1,09 \cdot 10^{-1}$ | 2        | $3,5 \cdot 10^{-1}$  | 2,3     | $4,67 \cdot 10^{-1}$ |
| 110              | 1,4      | $3,95 \cdot 10^{-2}$ | 1,5      | $5,71 \cdot 10^{-2}$ | 1,5      | $5,56 \cdot 10^{-2}$ | 1,6      | $1,39 \cdot 10^{-1}$ | 1,9      | $1,93 \cdot 10^{-1}$ | 2,1     | $2,2 \cdot 10^{-1}$  |
| 115              | 1,6      | $2,75 \cdot 10^{-2}$ | 1,8      | $2,59 \cdot 10^{-2}$ | 1,8      | $3,52 \cdot 10^{-2}$ | 1,9      | $3,14 \cdot 10^{-2}$ | 2,3      | $4,81 \cdot 10^{-2}$ | 2,1     | $6,22 \cdot 10^{-2}$ |
| 120              | 1,8      | $1,18 \cdot 10^{-2}$ | 2        | $1,2 \cdot 10^{-2}$  | 2        | $1,27 \cdot 10^{-2}$ | 2        | $2,38 \cdot 10^{-2}$ | 2,4      | $1,18 \cdot 10^{-2}$ | 2,2     | $2,92 \cdot 10^{-2}$ |
| 125              | 2,1      | $2,68 \cdot 10^{-3}$ | 2,1      | $2,89 \cdot 10^{-3}$ | 2,1      | $3,94 \cdot 10^{-3}$ | 2,1      | $6,35 \cdot 10^{-3}$ | 2        | $2,01 \cdot 10^{-2}$ | 2,1     | $2,03 \cdot 10^{-2}$ |
| 130              | 2,2      | $4,89 \cdot 10^{-4}$ | 2,2      | $9,67 \cdot 10^{-4}$ | 2,1      | $1,32 \cdot 10^{-3}$ | 2,2      | $2,55 \cdot 10^{-3}$ | 2,2      | $5 \cdot 10^{-3}$    | 2,4     | $2,79 \cdot 10^{-3}$ |
| 135              | 2,5      | $3,69 \cdot 10^{-5}$ | 2,4      | $9,61 \cdot 10^{-5}$ | 2,5      | $8,61 \cdot 10^{-5}$ | 2,6      | $1,03 \cdot 10^{-4}$ | 2,4      | $3,08 \cdot 10^{-4}$ | 2,4     | $2,96 \cdot 10^{-4}$ |
| 140              | 2,2      | $2,49 \cdot 10^{-5}$ | 2,6      | $2,91 \cdot 10^{-6}$ | 2,6      | $5,27 \cdot 10^{-6}$ | 2,2      | $5,09 \cdot 10^{-5}$ | 2        | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | 2,4     | $2,86 \cdot 10^{-5}$ |
| 145              | 2,1      | $8,33 \cdot 10^{-6}$ | 2,6      | $6,51 \cdot 10^{-7}$ | 2,8      | $5,7 \cdot 10^{-7}$  | 2,5      | $2,57 \cdot 10^{-6}$ | 2,4      | $7,61 \cdot 10^{-6}$ | 2,3     | $9,27 \cdot 10^{-6}$ |

Avec  $0,9900 \leq R^2$  pour l'ensemble des essais.

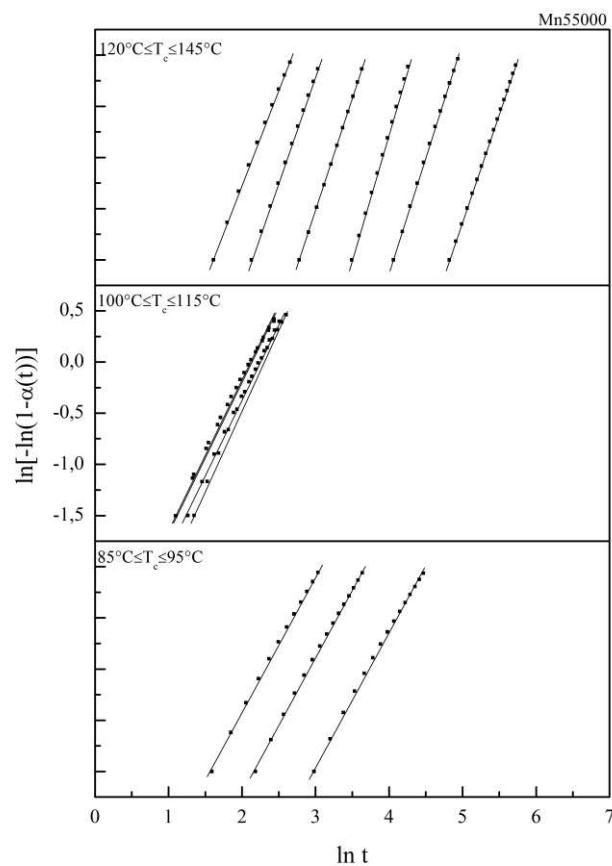


Figure IV-32. Application de l'équation d'Avrami pour Mn 55000

Les valeurs de  $k_A$  ont été reportées Figure IV-34 sur une échelle logarithmique. Comme pour tous les autres paramètres cinétiques ( $t_{1/2}$  et  $G$ ) on observe une transition dans leur évolution, ici entre 115°C et 120°C, qui caractérise la variation de la cinétique entre les forme  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Rappelons que  $k_A$  est liée à  $t_{1/2}$  par l'Équation IV-10 et à  $G$  selon le type de germination et de géométrie des sphérolites (§I-2.3.1).

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{k_A} \right)^{1/n} \quad \text{Équation IV-10}$$

D'un point de vue analytique, les valeurs d'exposants observées ne correspondent pas à ce que l'on pourrait attendre en termes de géométrie.

En effet, si l'on se base sur notre étude morphologique, on obtient des structures sphérolitiques nettes dans la zone  $\alpha$ , alors que dans la zone  $\alpha'$  on peut considérer un mélange d'axialites et de sphérolites de faibles organisations. De plus, nous avons observé majoritairement une germination hétérogène, même si l'apparition de nouveaux noyaux dans le temps suggère une faible part de germination homogène.

En conséquence, nous devrions obtenir des valeurs de  $n_A$  qui évoluent entre 2 et 3, voir 3,5 si l'on considère une part de germination homogène.

En outre, si l'on se base sur la littérature, la plupart des auteurs obtiennent des valeurs comprises entre 2 et 3. Notons néanmoins que nombre d'entre eux ont utilisé une méthode numérique à partir d'une forme différentielle de l'équation d'Avrami et comme nous l'avons suggéré précédemment, ce type de méthode est critiquable.

Les valeurs de  $n_A$  ont toujours été un sujet de discussion dans la littérature. En effet, dans de nombreux cas, les résultats obtenus par l'analyse d'Avrami ne correspondent pas vraiment avec l'analyse morphologique.

Plusieurs explications peuvent être fournies pour justifier les faibles valeurs de  $n_A$  dans le cas de la résine NW30.

Premièrement, l'aspect de l'échantillon peut être mis en cause. Ici nous avons travaillé avec de la poudre. Lorsque celle-ci fusionne, des bulles se forment et vont lentement remonter à la surface avant d'être évacuées. Lorsqu'elles sont évacuées, elles engendrent une diminution de l'épaisseur. Cette diminution d'épaisseur n'étant pas homogène, il est probable qu'à certains endroits elle soit très faible et inférieure au diamètre des sphérolites à la fin de la cristallisation. Une étude par Esclaine et al. [180] a montré que  $n_A$  pouvait subir de forte diminution lorsque l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de grandeur du rayon final des sphérolites. Ce qui est probablement le cas pour la résine NW30, au moins aux  $T_c$  les plus élevées où les sphérolites peuvent atteindre plusieurs centaines de microns.

Deuxièmement, la structure lamellaire des polymères semi-cristallins peut également expliquer les valeurs incohérentes d'exposant [181]. En effet, la théorie d'Avrami est basée sur la croissance de sphères pleines représentant les sphérolites. Elle a d'ailleurs initialement été mise en place pour décrire la cristallisation de métaux qui ont des structures beaucoup plus compactes. Les sphérolites obtenus par cristallisation de polymères sont composés en grande partie de phase amorphe interlamellaire. D'ailleurs notre étude morphologique suggère que les sphérolites de nos échantillons contiennent de forte quantités de phase amorphe. Cet aspect peut donc influencer les valeurs prises par l'exposant d'Avrami.

Enfin, Cruz-Pinto, Martins et Oliveira [182, 183] mettent en cause les bases même de l'équation d'Avrami lorsqu'elle est appliquée à des polymères qui présentent des temps de cristallisation long, comme par exemple le POM (Polyoxyméthylène). Il suggère que le modèle de Tobin qui prend en compte le phénomène de compactage de manière plus adéquate est mieux adapté à décrire le comportement de ce type de polymères.

Afin de vérifier cette dernière hypothèse, nous avons appliqué le modèle de Tobin à nos résultats expérimentaux.

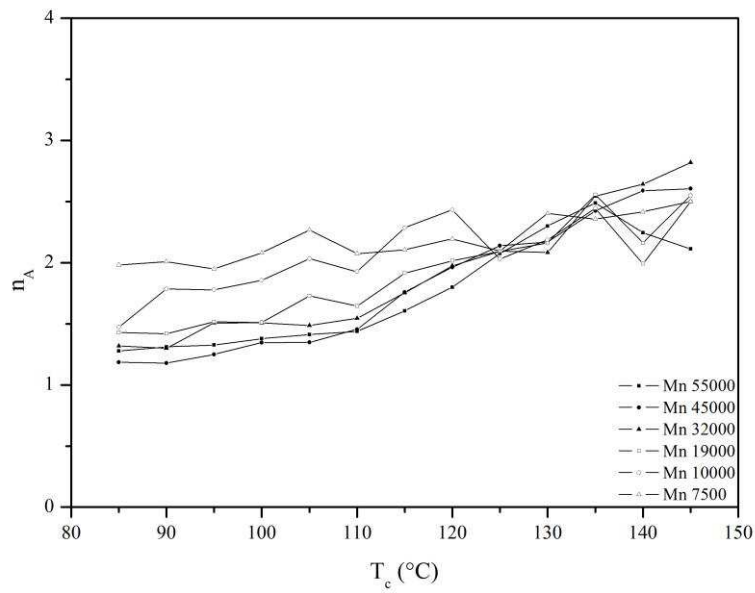


Figure IV-33. Exposant d'Avrami en fonction de Tc

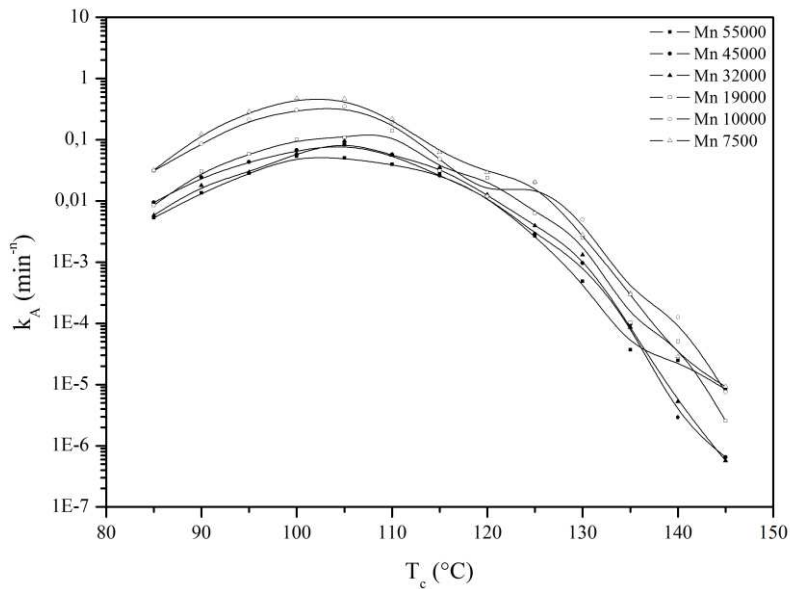


Figure IV-34. Constante d'Avrami en fonction de Tc

### IV-3.1.2 Analyse de Tobin

Comme précédemment, une forme linéaire du modèle de Tobin (Équation IV-11) est utilisée afin de déterminer  $n_T$  et  $k_T$ . Dans le modèle de Tobin,  $n_T$  a exactement la même signification que dans le modèle d'Avrami.

$$\ln\left(\frac{\alpha(t)}{1-\alpha(t)}\right) = \ln k_T + n_T \ln t \tag{Équation IV-11}$$



Dans le Tableau IV-8 sont présentés les paramètres obtenus pour le modèle de Tobin. Les variations de l'exposant et de la constante en fonction de  $T_c$  ne sont pas présentées ici puisque les données ont été traitées à partir de la même routine que pour l'analyse d'Avrami. De fait elles présentent exactement les mêmes profils et ont donc peu d'intérêt.

Comme suggéré par Cruz-Pinto, Martins et Oliveira [182, 183], les valeurs prises par l'exposant de Tobin ont une plus grande cohérence avec nos observations morphologiques. En effet, on obtient cette fois des exposants compris entre 2 et 3,9 pour l'ensemble des échantillons. Cependant, les écarts observés entre les valeurs de  $n_T$  sont plus importants que pour le modèle d'Avrami, rendant l'utilisation de valeur moyenne encore moins précise.

Tableau IV-8. Composantes du modèle de Tobin pour les différents échantillons

| $T_c$ (°C) | Mn 55000 |                            | Mn 45000 |                            | Mn 32000 |                            | Mn 19000 |                            | Mn 10000 |                            | Mn 7500 |                            |
|------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|---------|----------------------------|
|            | $n_T$    | $k_T$ (min <sup>-n</sup> ) | $n_T$    | $k_T$ (min <sup>-n</sup> ) | $n_T$    | $k_T$ (min <sup>-n</sup> ) | $n_T$    | $k_T$ (min <sup>-n</sup> ) | $n_T$    | $k_T$ (min <sup>-n</sup> ) | $n_T$   | $k_T$ (min <sup>-n</sup> ) |
| 85         | 1,9      | 6,50.10 <sup>-4</sup>      | 1,9      | 1,33.10 <sup>-3</sup>      | 2,1      | 6,54.10 <sup>-4</sup>      | 2,2      | 1,20.10 <sup>-3</sup>      | 2,2      | 1,09.10 <sup>-2</sup>      | 2,9     | 1,17.10 <sup>-2</sup>      |
| 90         | 2,0      | 2,47.10 <sup>-3</sup>      | 1,8      | 6,13.10 <sup>-3</sup>      | 2,0      | 4,03.10 <sup>-3</sup>      | 2,1      | 9,84.10 <sup>-3</sup>      | 2,6      | 4,99.10 <sup>-2</sup>      | 3,0     | 8,46.10 <sup>-2</sup>      |
| 95         | 2,0      | 8,00.10 <sup>-3</sup>      | 1,9      | 1,57.10 <sup>-2</sup>      | 2,3      | 8,94.10 <sup>-3</sup>      | 2,3      | 2,73.10 <sup>-2</sup>      | 2,6      | 1,89.10 <sup>-1</sup>      | 2,8     | 2,99.10 <sup>-1</sup>      |
| 100        | 2,1      | 2,31.10 <sup>-2</sup>      | 2,0      | 3,20.10 <sup>-2</sup>      | 2,3      | 2,72.10 <sup>-2</sup>      | 2,2      | 6,15.10 <sup>-2</sup>      | 2,7      | 3,31.10 <sup>-1</sup>      | 3,0     | 6,23.10 <sup>-1</sup>      |
| 105        | 2,1      | 2,02.10 <sup>-2</sup>      | 2,0      | 4,55.10 <sup>-2</sup>      | 2,2      | 5,47.10 <sup>-2</sup>      | 2,5      | 7,32.10 <sup>-2</sup>      | 2,9      | 4,06.10 <sup>-1</sup>      | 3,2     | 6,16.10 <sup>-1</sup>      |
| 110        | 2,2      | 1,45.10 <sup>-2</sup>      | 2,2      | 2,60.10 <sup>-2</sup>      | 2,4      | 2,35.10 <sup>-2</sup>      | 2,4      | 1,04.10 <sup>-1</sup>      | 2,7      | 1,78.10 <sup>-1</sup>      | 3,0     | 2,06.10 <sup>-1</sup>      |
| 115        | 2,4      | 8,83.10 <sup>-3</sup>      | 2,6      | 8,33.10 <sup>-3</sup>      | 2,6      | 1,27.10 <sup>-2</sup>      | 2,9      | 1,06.10 <sup>-2</sup>      | 3,4      | 2,00.10 <sup>-2</sup>      | 3,2     | 2,97.10 <sup>-2</sup>      |
| 120        | 2,8      | 2,37.10 <sup>-3</sup>      | 3,0      | 2,41.10 <sup>-3</sup>      | 3,0      | 2,52.10 <sup>-3</sup>      | 3,0      | 6,72.10 <sup>-3</sup>      | 3,7      | 2,42.10 <sup>-3</sup>      | 3,3     | 9,41.10 <sup>-3</sup>      |
| 125        | 3,2      | 2,40.10 <sup>-4</sup>      | 3,3      | 2,68.10 <sup>-4</sup>      | 3,2      | 4,13.10 <sup>-4</sup>      | 3,2      | 8,65.10 <sup>-4</sup>      | 3,1      | 5,01.10 <sup>-3</sup>      | 3,2     | 5,13.10 <sup>-3</sup>      |
| 130        | 3,3      | 1,79.10 <sup>-5</sup>      | 3,3      | 5,00.10 <sup>-5</sup>      | 3,2      | 8,14.10 <sup>-5</sup>      | 3,3      | 2,10.10 <sup>-4</sup>      | 3,4      | 5,84.10 <sup>-4</sup>      | 3,7     | 2,50.10 <sup>-4</sup>      |
| 135        | 3,8      | 3,76.10 <sup>-7</sup>      | 3,7      | 1,61.10 <sup>-6</sup>      | 3,9      | 1,20.10 <sup>-6</sup>      | 3,9      | 1,69.10 <sup>-6</sup>      | 3,7      | 8,72.10 <sup>-6</sup>      | 3,6     | 8,99.10 <sup>-6</sup>      |
| 140        | 3,4      | 2,20.10 <sup>-7</sup>      | 3,9      | 9,19.10 <sup>-9</sup>      | 4,0      | 1,76.10 <sup>-8</sup>      | 3,3      | 5,97.10 <sup>-7</sup>      | 3,1      | 1,67.10 <sup>-6</sup>      | 3,6     | 3,33.10 <sup>-7</sup>      |
| 145        | 3,2      | 3,59.10 <sup>-8</sup>      | 3,9      | 9,28.10 <sup>-10</sup>     | 4,3      | 7,08.10 <sup>-10</sup>     | 3,8      | 7,45.10 <sup>-9</sup>      | 3,2      | 8,67.10 <sup>-8</sup>      | 3,5     | 1,33.10 <sup>-8</sup>      |

Avec  $0,9900 \leq R^2$  pour l'ensemble des essais.

#### IV-3.1.3 Cinétique de croissance -Analyse d'Hoffman et Lauritzen-

La théorie d'Hoffman et Lauritzen a été largement utilisée dans la littérature afin de décrire le mécanisme de croissance du PLA. De manière générale, la plupart des auteurs rapportent une transition de régime III à II localisée à environ 110°C. En d'autres termes, ils considèrent la déformation sur les gaussiennes de croissance comme étant liée à un changement de régime de cristallisation.

Au cours de la caractérisation de la phase cristalline, nous nous sommes attachés à démontrer l'existence des deux formes cristallines  $\alpha$  et  $\alpha'$ , et nous avons suggéré que chacune de ces formes soit caractérisée par une température de fusion thermodynamique particulière qui évolue avec la masse moléculaire.

Dans l'équation d'Hoffman et Lauritzen (équation chapitre 1), si l'on considère que l'énergie d'activation apparente du mouvement des macromolécules ( $U^*$ ) prend une valeur universelle quelque soit le polymère alors la température de fusion thermodynamique est la seule variable qui définit les propriétés cristallines intrinsèques d'un échantillon. En effet, elle va définir le degré de surfusion et imposer à partir de quel moment, la formation de germes est possible et donc l'initiation de la croissance. Elle a d'ailleurs été utilisée dans de nombreux cas pour prendre en compte l'influence de facteurs tels que la masse moléculaire [184] ou encore la pression [185].

En conséquence, nous proposons dans le cas du PLA, une approche différente qui prend en compte les propriétés thermodynamiques de chacune des formes. Pour cela  $T_f^0_{\alpha}$  et  $T_f^0_{\alpha'}$  doivent être utilisées pour décrire la croissance des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

Une telle approche revient à proposer une forme modifiée de l'équation d'Hoffman et Lauritzen selon l'Équation IV-12.

$$G(T) = x(T) \left( G_{0\alpha} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_{g\alpha}}{T\Delta T_{\alpha} \cdot f}\right) \right) + (1-x(T)) \left( G_{0\alpha'} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_{g\alpha'}}{T\Delta T_{\alpha'} \cdot f}\right) \right) \quad \text{Équation IV-12}$$

Avec  $U^*=6270\text{J/mol}$ ,  $T_\infty=T_g-30$  où  $T_g=60^\circ\text{C}$  et  $\Delta T=T_f^0-T$  où les valeurs de  $T_f^0$  sont celles déterminées précédemment pour chaque forme cristalline selon le modèle de Broadhurst, et  $x(T)$  est obtenu par l'Équation IV-1 à une température donnée.

En conséquence, en appliquant la forme linéaire de l'équation d'Hoffman et Lauritzen pour les données correspondantes à 100% de forme  $\alpha'$  ( $T_c \leq 95^\circ\text{C}$ ) et à 100% de forme  $\alpha$  ( $120^\circ\text{C} \leq T_c$ ) comme le montre la Figure IV-35, on obtient deux portions linéaires et les paramètres  $G_0$  et  $Kg$  des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  peuvent être déterminés par régressions linéaires.

Nous avons rassemblé les valeurs des paramètres obtenus pour chaque échantillon dans le Tableau IV-9 et les profils reconstitués à partir de l'Équation V-12 sont comparés aux données expérimentales sur la Figure IV-36. On remarque que l'équation d'Hoffman et Lauritzen modifiée permet une bonne représentation de données expérimentales. Néanmoins avec seulement trois valeurs pour la forme  $\alpha'$ , la représentation du pic de transition à  $105^\circ\text{C}$  est sous-estimée par la modélisation.

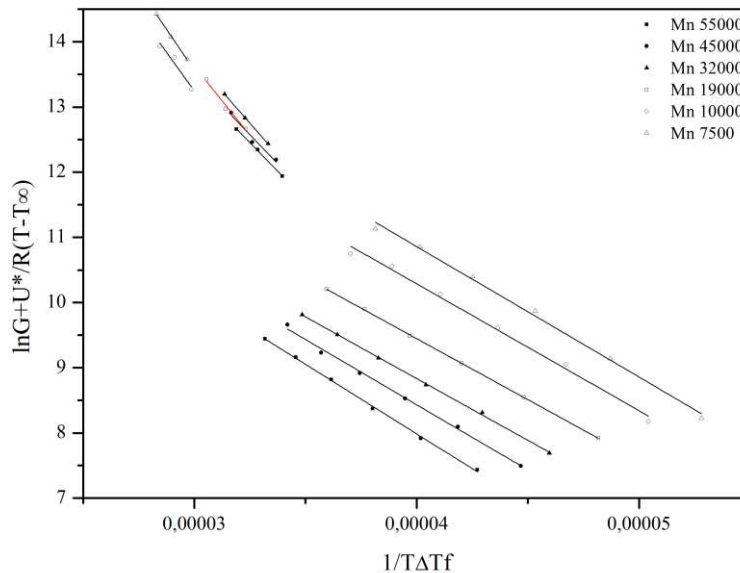


Figure IV-35. Construction d'Hoffman et Lauritzen

Tableau IV-9. Paramètres de croissance par l'équation d'Hoffman et Lauritzen.

| Mn (g/mol) | forme $\alpha'$               |                       |  |        | forme $\alpha$                |                       |  |        |
|------------|-------------------------------|-----------------------|--|--------|-------------------------------|-----------------------|--|--------|
|            | $Tf_n^0$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $Kg$ ( $\text{K}^2$ ) | $\ln G_0$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) | $R^2$  | $Tf_n^0$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $Kg$ ( $\text{K}^2$ ) | $\ln G_0$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) | $R^2$  |
| 55000      | 184,5                         | 363000                | 24,26                                  | 0,9974 | 204,4                         | 211000                | 16,48                                  | 0,9987 |
| 45000      | 185,1                         | 366000                | 24,5                                   | 0,9737 | 203                           | 207000                | 16,61                                  | 0,9963 |
| 32000      | 186,5                         | 356000                | 24,31                                  | 0,9951 | 200,7                         | 191000                | 16,46                                  | 0,9993 |
| 19000      | 189,8                         | 406000                | 25,78                                  | 0,9713 | 197,5                         | 185000                | 16,9                                   | 0,9998 |
| 10000      | 196,4                         | 441000                | 26,76                                  | 0,9461 | 194,6                         | 189000                | 17,93                                  | 0,9932 |
| 7500       | 200,6                         | 505000                | 28,59                                  | 0,9972 | 193,6                         | 205000                | 18,98                                  | 0,9956 |

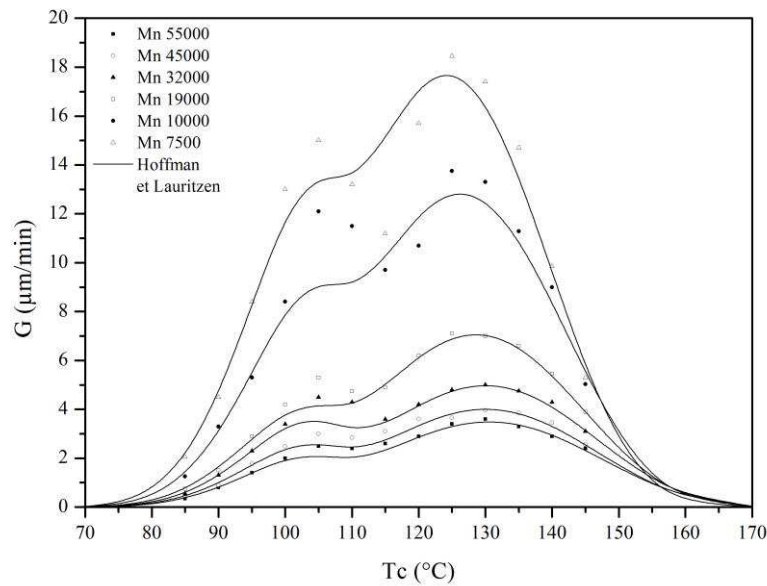


Figure IV-36. Comparaison entre les vitesses de croissance mesurées et calculées par l'équation d'Hoffman et Lauritzen modifiée

L'analyse d'Hoffman et Lauritzen est généralement utilisée afin d'observer l'influence de divers paramètres sur la constante  $Kg$  qui caractérise la déposition de nouveaux germes à la surface d'une lamelle en croissance. En considérant les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ , nous avons obtenu deux portions linéaires qui suggèrent que la croissance de chacune des formes cristallines se déroule sous un seul régime de cristallisation. Si l'on se base sur la littérature et notamment sur les études [136, 141] qui ont été réalisées à des températures allant bien au-delà de 145°C permettant d'observer une transition de régime I, on peut penser qu'avec une valeur de  $Kg_\alpha$  autour de 200000 K<sup>2</sup>, la croissance de la forme  $\alpha$  est de régime II. Concernant la forme  $\alpha'$ , il est difficile d'estimer son régime de cristallisation. Au vu du fort degré de surfusion auquel apparaît la forme  $\alpha'$ , il est néanmoins fort probable qu'il s'agisse d'un régime II ou III. En outre, si l'on considère la faible qualité des sphérolites formés dans la zone  $\alpha'$ , un régime III serait plutôt favorisé [41].

La question qui se pose maintenant est la dépendance des paramètres de l'équation d'Hoffman et Lauritzen à la masse moléculaire. De nombreux auteurs se sont penchés sur le sujet. Hoffman et Lauritzen eux mêmes ont initialement abordé le sujet [186], et plus récemment Okada, Nishi et al. [187, 188] spécifiquement sur le polyéthylène et Yamada et al. [189] sur le polypropylène.

Tous s'accordent à dire que  $Kg$  est constant au moins pour les fortes masses moléculaires, alors  $G_0$  suit une loi de puissance avec  $Mn$  selon l'Équation IV-13.

$$G_0 \propto M_n^{-H} \quad \text{Équation IV-13}$$

Si l'on combine les différentes études  $0,7 < H < 1,7$ . Selon leurs auteurs,  $H$  a une signification physique et représente le degré d'ordre du cristal. Plus  $H$  est faible plus le cristal est ordonné.

Nous avons tracé l'évolution des paramètres obtenus pour les différents échantillons sur la Figure IV-37 pour  $Kg$  (a) et pour  $G_0$  (b). Les différents paramètres sont rassemblés dans le *Tableau IV-10*.

Nous pouvons observer pour la forme  $\alpha$  que  $Kg_\alpha$  en fonction de la masse moléculaire est constant pour chaque échantillon, alors que pour la forme  $\alpha'$ , on observe une variation de  $Kg_{\alpha'}$  à partir de Mn 19000 comme illustré sur la Figure IV-37 (a) par une ligne pointillée.

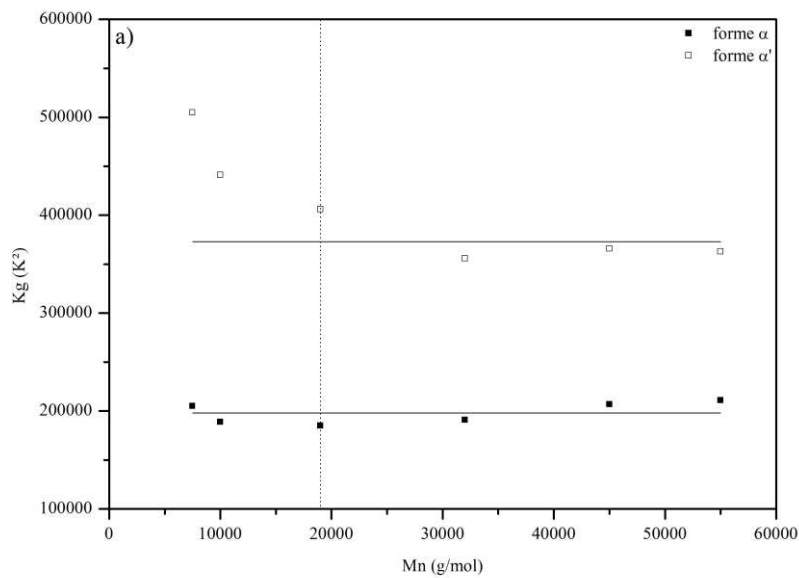
Concernant  $G_0$ , l'évolution de  $\ln G_0$  en fonction de  $\ln M_n$  ne présente pas une bonne linéarité au vu des coefficients de corrélation. Néanmoins, si l'on applique le modèle sur l'intervalle où les  $Kg$  restent constants, nous pouvons constater que les valeurs de  $H$  sont de l'ordre de grandeur rapportées dans la littérature. Elles suivent également l'hypothèse selon laquelle les valeurs les plus faibles représentent les formes les plus

stables, avec la plus faible valeur pour la forme  $\alpha$ . Cependant, les faibles coefficients de corrélation obtenus, ne permettent pas d'utiliser ces paramètres afin de modéliser avec précision la vitesse de croissance, en tenant compte de la masse moléculaire.

Tableau IV-10. Paramètres de dépendance de  $K_G$  et  $G_0$  selon  $M_n$

|                       | forme $\alpha'$      | forme $\alpha$       |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| $K_G$ moyen ( $K^2$ ) | 377000               | 198000               |
| $H$                   | 1,34                 | 1,15                 |
| $Cte$                 | $6,78 \cdot 10^{16}$ | $3,12 \cdot 10^{12}$ |
| $R^2$                 | 0,7564               | 0,8462               |

Nous avons montré que la vitesse de croissance peut être décrite par l'équation d'Hoffman et Lauritzen en considérant chacune des deux formes cristallines. De plus, il semble qu'il existe un lien entre les paramètres de l'équation et la masse moléculaire.  $K_G$  reste constant alors que  $G_0$  suit une loi de puissance avec la masse moléculaire.



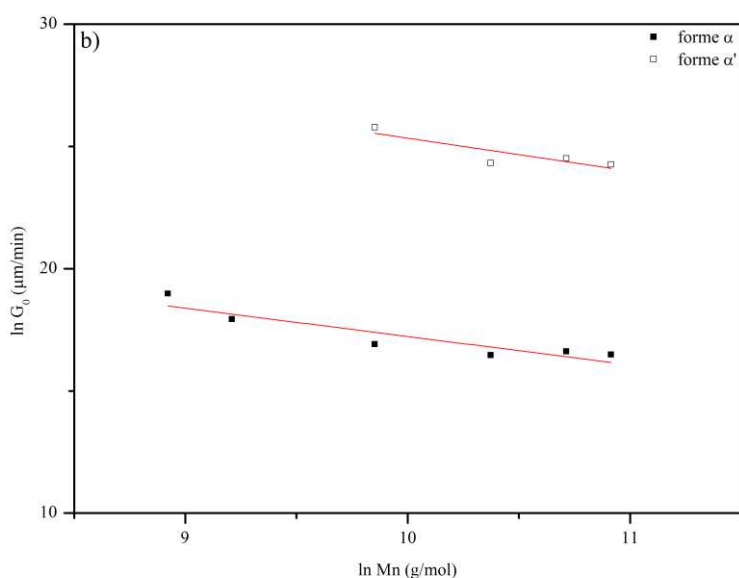


Figure IV-37. a) Evolution de  $K_g$  en fonction de  $M_n$ ; b) Evolution de  $\ln G_0$  en fonction de  $\ln M_n$ .

#### IV-3.1.4 Synthèse de l'étude isotherme

L'application des modèles d'Avrami et de Tobin nous a permis d'obtenir plusieurs informations :

- La variation de l'exposant confirme les observations morphologiques et suggère des modifications géométriques et/ou du mode de germination entre la zone d'apparition des formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .
- La transition observée sur l'évolution de la constante est cohérente avec la plupart des observations effectuées lors de la caractérisation de la phase cristalline. Elle confirme que les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  ne suivent pas la même cinétique.

Cependant, si les modèles d'Avrami ou de Tobin permettent d'analyser la cristallisation, les fortes variations des exposants rendent la modélisation de la cristallisation isotherme du PLA, à partir d'hypothèse simplificatrice sur la géométrie de croissance, peu exploitable. Dans ce contexte, son utilisation est purement analytique.

L'analyse d'Hoffman et Lauritzen sur les données de croissance nous a permis de montrer que la forme  $\alpha$  suit un régime II de cristallisation et que la forme  $\alpha'$  suivrait un régime II ou III. Nous avons ensuite montré qu'il existe une corrélation entre les paramètres de l'équation d'Hoffman et Lauritzen et la masse moléculaire valable au moins jusqu'à  $M_n$  19000 pour chaque forme cristalline. Ce point est très intéressant et il pourra être exploité par la suite, puisqu'il existe une proportionnalité entre la vitesse de croissance et les paramètres cinétiques tels que  $t_{1/2}$  ou les constantes des différents modèles globaux. Si le même type de corrélation est obtenu entre les paramètres cinétiques et la masse moléculaire, alors la modélisation de la cristallisation pourra être réalisée en tenant compte de la masse moléculaire.

## IV-3.2 Etude non-isotherme

### IV-3.2.1 Analyse d'Ozawa

Le modèle d'Ozawa est une forme dérivée du modèle d'Avrami, largement utilisée afin de décrire la cristallisation non-isotherme pour un refroidissement linéaire.

Comme le modèle d'Avrami, il s'applique par linéarisation de sa forme présentée chapitre 1 (§I-2.3.2). La forme linéaire correspondant à l'Équation IV-14.

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(T))) = \ln k_o - m \ln \varphi \quad \text{Équation IV-14}$$

Ainsi, si l'on trace  $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$  en fonction de  $\ln \varphi$  pour une température donnée, on doit obtenir des droites qui par régression linéaire permettent de déterminer  $m$  qui est l'exposant d'Ozawa, et  $k_o$  la constante d'Ozawa pour chaque température. Notons que les valeurs prises par  $m$  ont la même signification que l'exposant d'Avrami.

On peut trouver dans la littérature une application du modèle d'Ozawa par Li et al. [123] à la cristallisation non-isotherme du PLA entre 1°C/min et 10°C/min. Deux échantillons ont été utilisés un PLLA et un PDLA avec 4% de motif D,L soit 2% de D. Ils montrent que si la cristallisation du PLLA peut être décrite par le modèle d'Ozawa, la faible cristallinité du PDLA ne le permet pas. Néanmoins, si l'on observe les enthalpies de cristallisation de leur PLLA, les taux de transformation sont très faibles. En conséquence, la cristallinité l'est également. Le modèle d'Ozawa ne devrait donc pas non plus décrire la cristallisation du PLLA.

En réalité, leur application du modèle d'Ozawa est erronée. En effet, ce modèle découle du modèle d'Avrami qui normalement est appliqué sur des échantillons ayant des taux de transformation de 1. Du reste, on limite généralement son application à  $0,1-0,2 < \alpha(t) < 0,8-0,9$ , afin d'éliminer les effets de la germination et de la cristallisation secondaire.

En conséquence, si l'on souhaite appliquer le modèle d'Ozawa à un PLA qui ne cristallise pas totalement lors du refroidissement, il est nécessaire de tenir compte des taux de transformation réels obtenus selon l'Équation IV-4.

Dans leur étude Li et al.[123] ont appliqué le modèle sur des taux de transformation relatifs obtenus par intégration des thermogrammes DSC. Ce qui revient à utiliser le modèle dans des zones où il n'est pas applicable. En effet, prenons l'exemple d'un échantillon dont le taux de transformation réel à la fin du refroidissement serait de 10%. Si l'on utilise le taux de transformation relatif issu de l'intégration des thermogrammes DSC, alors on appliquera le modèle sur des données qui correspondent à moins de 10% de cristallisation. On se trouve donc en dehors des limites généralement appliquées au modèle.

Par conséquent, nous avons appliqué le modèle d'Ozawa sur les taux de transformation réels obtenus pour chaque échantillon. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour l'échantillon Mn 55000 sont présentés sur la Figure IV-38. Dans notre approche, nous avons étendu l'étude à  $0,08 < \alpha(t) < 0,8$  du fait des faibles taux de transformation obtenus à certaines vitesses de refroidissement et d'une bonne linéarité permettant de justifier les limites choisies.

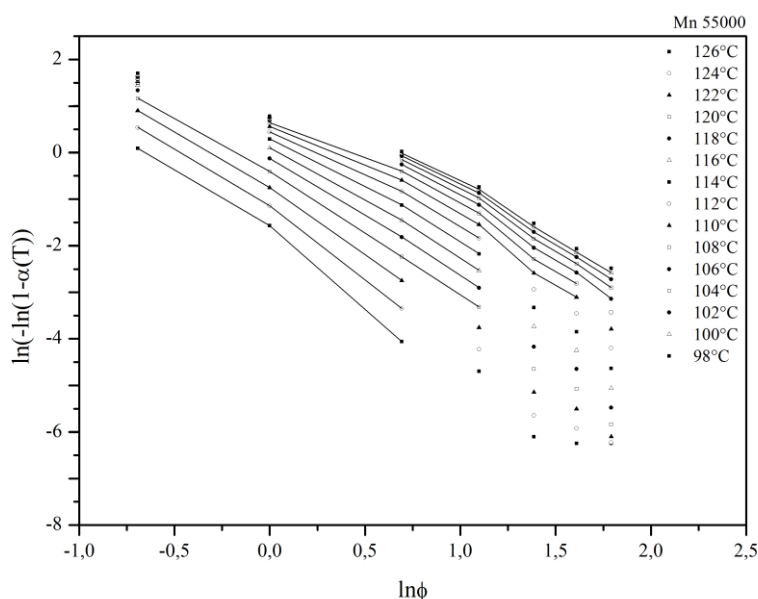


Figure IV-38. Application du modèle d'Ozawa pour Mn 55000

Dans le *Tableau IV-11* nous avons rassemblé les composantes du modèle d'Ozawa pour chaque échantillon, et sur la *Figure IV-39* et sur la *Figure IV-40* nous avons tracé leur évolution en fonction de  $T_c$ .

*Tableau IV-11. Composantes du modèle d'Ozawa*

| $T_c(^{\circ}C)$ | Mn 55000 |                  | Mn 45000 |                  | Mn 32000 |                  | Mn 19000 |                  | Mn 10000 |                  | Mn 7500 |                  |
|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|---------|------------------|
|                  | $m$      | $k_O (min^{-m})$ | $m$      | $k_O (min^{-m})$ | $m$      | $k_O (min^{-m})$ | $m$      | $k_O (min^{-m})$ | $m$      | $k_O (min^{-m})$ | $m$     | $k_O (min^{-m})$ |
| 118              | 2,72     | 0,161            | 2,44     | 0,254            | 2,93     | 0,386            | 2,49     | 0,642            | 2,65     | 2,195            | 2,75    | 3,031            |
| 116              | 2,83     | 0,266            | 2,50     | 0,398            | 2,87     | 0,504            | 2,47     | 0,931            | 2,65     | 3,343            | 2,66    | 4,384            |
| 114              | 2,89     | 0,414            | 2,54     | 0,586            | 2,87     | 0,751            | 2,40     | 1,242            | 2,63     | 4,807            | 2,57    | 5,743            |
| 112              | 2,90     | 0,601            | 2,52     | 0,815            | 2,82     | 1,061            | 2,67     | 2,765            | 2,58     | 6,482            | 2,45    | 6,924            |
| 110              | 3,00     | 1,153            | 2,47     | 1,066            | 2,76     | 1,452            | 2,63     | 3,916            | 2,47     | 8,314            | 2,33    | 8,069            |
| 108              | 2,98     | 1,505            | 2,38     | 1,336            | 2,86     | 2,653            | 2,57     | 5,398            | 2,3      | 9,777            | 2,89    | 28,933           |
| 106              | 2,87     | 1,874            | 2,64     | 2,705            | 2,75     | 3,515            | 2,47     | 6,924            | 2,68     | 14,585           | 2,75    | 36,343           |
| 104              | 2,73     | 2,239            | 2,55     | 3,432            | 2,63     | 4,419            | 2,35     | 8,107            | 2,5      | 16,445           | 2,55    | 40,772           |
| 102              | 2,59     | 2,552            | 2,45     | 4,133            | 2,51     | 5,286            | 2,22     | 9,052            | 1,81     | 21,456           | 2,31    | 41,637           |
| 100              | 2,45     | 2,782            | 2,35     | 4,778            | 2,41     | 6,050            | 2,11     | 9,641            | 1,86     | 24,754           | 2,10    | 41,141           |
| 98               | 2,32     | 2,936            | 2,27     | 5,291            | 2,31     | 6,527            | 2,00     | 9,944            | 1,91     | 29,666           | 2,10    | 53,464           |
| 96               | 2,21     | 3,037            | 2,18     | 5,590            | 2,21     | 6,653            | 1,92     | 10,176           | 1,83     | 30,478           | 1,92    | 47,799           |
| 94               | 2,13     | 3,096            | 2,11     | 5,720            | 2,15     | 6,848            | 1,86     | 10,444           | 1,76     | 30,846           | 1,78    | 43,598           |
| 92               | 2,06     | 3,124            | 2,06     | 5,847            | 2,11     | 7,142            | 1,82     | 10,644           | 1,72     | 31,690           | 2,02    | 70,669           |
| 90               | 2,08     | 3,142            | 2,03     | 6,032            | 2,07     | 7,135            | 1,79     | 10,751           | 1,72     | 33,818           | 1,93    | 66,753           |

Avec  $0,9000 \leq R^2$  pour l'ensemble des essais.

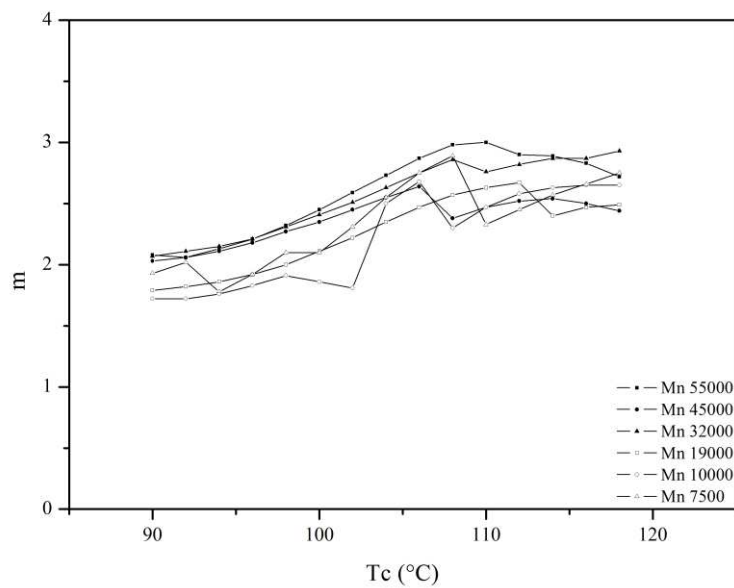


Figure IV-39. Exposé d'Ozawa en fonction de  $T_c$

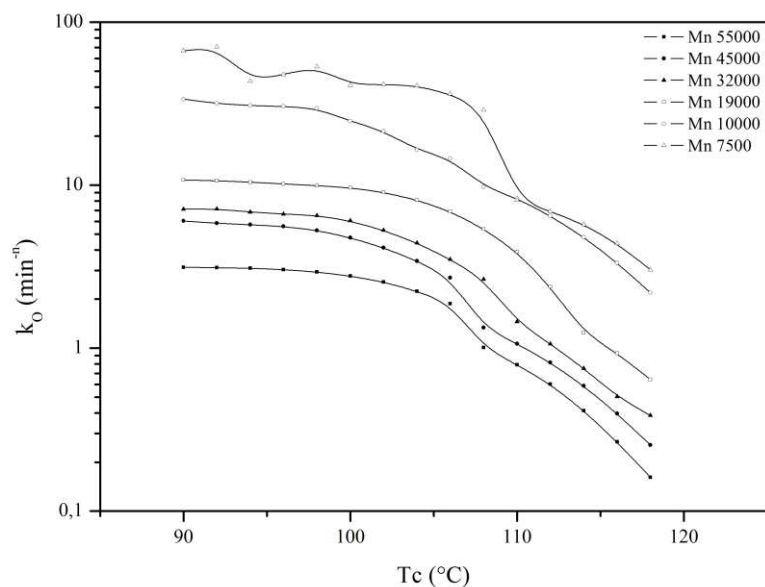


Figure IV-40. Constante d'Ozawa en fonction de  $T_c$

On peut observer que l'exposant d'Ozawa varie entre 1,7 et 3 de manière progressive pour chaque échantillon. Il semble donc que les observations effectuées précédemment en conditions isothermes, montrant une variation de la valeur d'exposant entre les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ , se confirment.

Dans le cas de l'analyse d'Ozawa, la cristallisation de la résine NW30 pourrait donc être décrite comme une germination hétérogène avec une croissance 2D de type axialite pour la forme  $\alpha'$ , et une croissance 3D de type sphérolites pour la forme  $\alpha$  (§I-2.3.1).

Si l'on s'intéresse maintenant à la constante d'Ozawa, elle présente comme tous les autres paramètres cinétiques une transition à environ 110°C que l'on peut attribuer au passage entre les formes  $\alpha'$  et  $\alpha$ .



### IV-3.2.2 Analyse de Nakamura

Le principal avantage de l'équation de Nakamura en comparaison avec l'équation d'Ozawa est qu'elle permet de décrire des refroidissements non-linéaires. Dans un contexte de simulation, cette forme sera donc privilégiée car elle permet de se rapprocher un peu plus des conditions de mise en œuvre.

A partir des paramètres cinétiques obtenus en condition isotherme par l'analyse d'Avrami, il est généralement assez facile de modéliser la cinétique de cristallisation non-isotherme d'un polymère [48, 49].

En effet, l'équation de Nakamura est une simplification de l'équation générale d'Avrami appliquée au cas non-isotherme. D'après Nakamura, en conditions non-isothermes, l'hypothèse isocinétique est toujours valable. Par conséquent, il existe un lien entre la constante d'Avrami et la constante de Nakamura selon l'Équation IV-15.

$$k_N = k_A^{1/n} \quad \text{Équation IV-15}$$

Patel et al. [190] ont proposé une forme différentielle de l'équation de Nakamura (Équation IV-16) permettant d'éliminer le temps de l'équation et ainsi d'obtenir une forme mieux adaptée à la résolution par des méthodes numériques classiques.

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = nk_N(T)[1 - \alpha(t)][-\ln(1 - \alpha(t))]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Équation IV-16}$$

Tout comme l'équation d'Avrami, l'Équation IV-16 ne présente que deux paramètres, l'exposant d'Avrami ( $n$ ) et la constante de Nakamura ( $k_N$ ).

En comparaison avec la constante d'Avrami, la constante de Nakamura a perdu son caractère intégral selon l'Équation IV-15. Par conséquent, on peut utiliser une valeur approchée de  $n$  dans l'Équation IV-16 puisque son influence sur l'équation globale est fortement diminuée. On peut donc représenter l'évolution de  $n$  dans le cas de la résine NW30 par l'Équation IV-17 qui tient compte de la variation de la valeur d'exposant, observée entre les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

$$n(T) = x(T) \cdot n_\alpha + (1 - x(T)) \cdot n_{\alpha'} \quad \text{Équation IV-17}$$

Avec  $n_\alpha = 2,3$  et  $n_{\alpha'} = 1,3$  pour  $55000 \leq Mn \leq 19000$  et  $n_\alpha = 2$  et  $n_{\alpha'} = 2$  pour  $10000 \leq Mn \leq 75000$  selon l'étude isotherme.  $x(T)$  est obtenu par l'Équation IV-1.

Afin de décrire l'évolution de la constante de Nakamura, nous nous sommes appuyés sur la proportionnalité existante entre les grandeurs microcinétiques ( $G$  et  $N$ ) et les grandeurs macrocinétiques (constantes de vitesse des modèles globaux) [191]. L'évolution de la constante de Nakamura peut donc être décrite comme précédemment par une équation modifiée du type Hoffman et Lauritzen (Équation IV-18) permettant de tenir compte de la transition entre les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

$$k_N(T) = x(T) \left( k_{N0\alpha} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g k_N \alpha}{T \Delta T_\alpha \cdot f}\right) \right) + (1 - x(T)) \left( k_{N0\alpha'} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g k_N \alpha'}{T \Delta T_{\alpha'} \cdot f}\right) \right) \quad \text{Équation IV-18}$$

Les valeurs de  $n$  calculées selon l'Équation IV-17 et les valeurs de  $k_N$  obtenues selon l'Équation IV-15 sont rassemblées dans le Tableau IV-12.

Dans le

Tableau IV-13 nous avons rapporté les paramètres de l'analyse d'Hoffman et Lauritzen obtenus par l'Équation IV-18. Enfin, nous avons tracé leur évolution sur les Figure IV-41 et Figure IV-42. On peut observer que l'équation d'Hoffman et Lauritzen modifiée permet une bonne représentation de  $k_N$ .

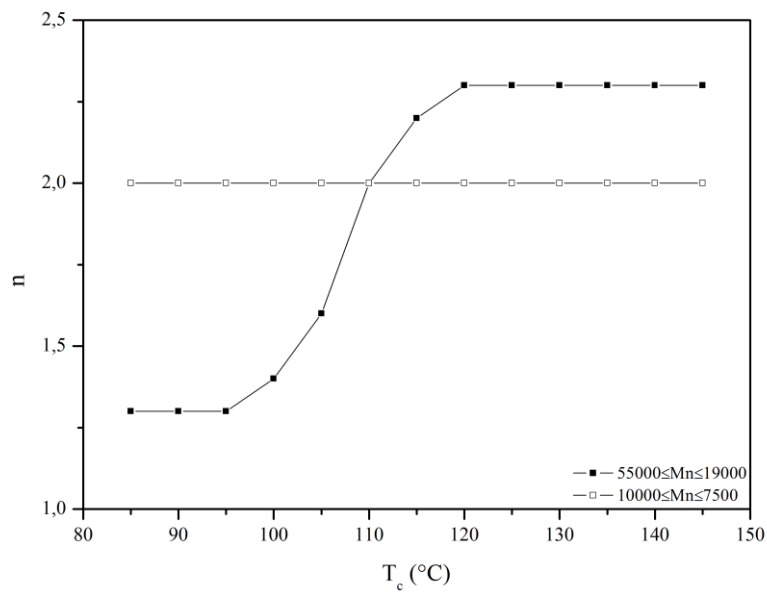


Figure IV-41. Evolution de  $n$  en fonction de  $T_c$

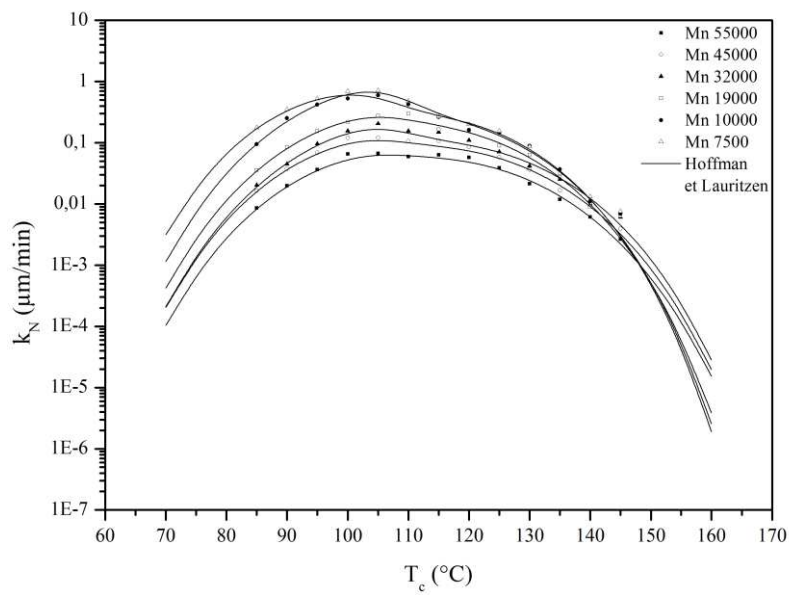


Figure IV-42. Comparaison entre  $k_N$  obtenu par Avrami et  $k_N$  obtenu par Hoffman et Lauritzen.

Tableau IV-12.  $n$  calculé et  $k_N$  obtenu à partir d'Avrami

| $T_c$ (°C) | Mn 55000 |                             | Mn 45000 |                             | Mn 32000 |                             | Mn 19000 |                             | Mn 10000 |                             | Mn 7500 |                             |
|------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|---------|-----------------------------|
|            | $n$      | $k_N$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $n$      | $k_N$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $n$      | $k_N$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $n$      | $k_N$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $n$      | $k_N$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $n$     | $k_N$ ( $\text{min}^{-1}$ ) |
| 85         | 1,3      | $1,65 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $1,96 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $2,03 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $3,55 \cdot 10^{-2}$        | 2        | $9,49 \cdot 10^{-2}$        | 2       | $1,76 \cdot 10^{-1}$        |
| 90         | 1,3      | $3,75 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $4,27 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $4,51 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $8,47 \cdot 10^{-2}$        | 2        | $2,52 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $3,53 \cdot 10^{-1}$        |
| 95         | 1,3      | $6,84 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $8,12 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $9,64 \cdot 10^{-2}$        | 1,3      | $1,54 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $4,19 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $5,27 \cdot 10^{-1}$        |
| 100        | 1,4      | $1,20 \cdot 10^{-1}$        | 1,4      | $1,35 \cdot 10^{-1}$        | 1,4      | $1,54 \cdot 10^{-1}$        | 1,4      | $2,18 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $5,28 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $6,99 \cdot 10^{-1}$        |
| 105        | 1,6      | $1,21 \cdot 10^{-1}$        | 1,6      | $1,60 \cdot 10^{-1}$        | 1,6      | $2,05 \cdot 10^{-1}$        | 1,6      | $2,77 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $5,97 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $7,15 \cdot 10^{-1}$        |
| 110        | 2        | $1,06 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $1,40 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $1,54 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $3,02 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $4,26 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $4,82 \cdot 10^{-1}$        |
| 115        | 2,2      | $1,07 \cdot 10^{-1}$        | 2,2      | $1,25 \cdot 10^{-1}$        | 2,2      | $1,48 \cdot 10^{-1}$        | 2,2      | $1,64 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $2,65 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $2,67 \cdot 10^{-1}$        |
| 120        | 2,3      | $8,50 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $1,05 \cdot 10^{-1}$        | 2,3      | $1,09 \cdot 10^{-1}$        | 2,3      | $1,57 \cdot 10^{-1}$        | 2        | $1,61 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $2 \cdot 10^{-1}$           |
| 125        | 2,3      | $5,77 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $6,51 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $7,11 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $8,92 \cdot 10^{-2}$        | 2        | $1,46 \cdot 10^{-1}$        | 2       | $1,56 \cdot 10^{-1}$        |
| 130        | 2,3      | $3,64 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $4,09 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $4,16 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $6,32 \cdot 10^{-2}$        | 2        | $8,87 \cdot 10^{-2}$        | 2       | $8,64 \cdot 10^{-2}$        |
| 135        | 2,3      | $1,66 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $2,20 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $2,53 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $2,75 \cdot 10^{-2}$        | 2        | $3,66 \cdot 10^{-2}$        | 2       | $3,19 \cdot 10^{-2}$        |
| 140        | 2,3      | $8,92 \cdot 10^{-3}$        | 2,3      | $7,27 \cdot 10^{-3}$        | 2,3      | $1,01 \cdot 10^{-2}$        | 2,3      | $1,03 \cdot 10^{-2}$        | 2        | $1,10 \cdot 10^{-2}$        | 2       | $1,32 \cdot 10^{-2}$        |
| 145        | 2,3      | $3,96 \cdot 10^{-3}$        | 2,3      | $4,22 \cdot 10^{-3}$        | 2,3      | $6,09 \cdot 10^{-3}$        | 2,3      | $6,41 \cdot 10^{-3}$        | 2        | $6,91 \cdot 10^{-3}$        | 2       | $7,54 \cdot 10^{-3}$        |

Tableau IV-13. Paramètres de la constante de Nakamura par l'équation d'Hoffman et Lauritzen.

| $M_n$ (g/mol) | forme $a'$       |                  |  |        | forme $a$        |                  |  |        |
|---------------|------------------|------------------|--|--------|------------------|------------------|--|--------|
|               | $T_{f_n}^0$ (°C) | $Kg_G$ ( $K^2$ ) | $\ln G_0$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) | $R^2$  | $T_{f_n}^0$ (°C) | $Kg_G$ ( $K^2$ ) | $\ln G_0$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) | $R^2$  |
| 55000         | 184,5            | 320000           | 19,18                                  | 0,9781 | 204,4            | 499000           | 22,04                                  | 0,9947 |
| 45000         | 185,1            | 337000           | 20,33                                  | 1      | 203              | 481000           | 21,08                                  | 0,9943 |
| 32000         | 186,5            | 280000           | 18,57                                  | 0,9682 | 200,7            | 431000           | 20,98                                  | 0,9885 |
| 19000         | 189,8            | 359000           | 21,36                                  | 0,9975 | 197,5            | 466000           | 23,27                                  | 0,9851 |
| 10000         | 196,4            | 415000           | 23,43                                  | 0,9923 | 194,6            | 430000           | 22,81                                  | 0,9489 |
| 7500          | 200,6            | 746000           | 32,91                                  | 0,9991 | 193,6            | 422000           | 22,81                                  | 0,9971 |

Si l'on s'intéresse maintenant à la dépendance des paramètres de l'équation d'Hoffman et Lauritzen à la masse moléculaire, on observe à nouveau que  $Kg_{k_N\alpha}$  est relativement stable pour l'ensemble des échantillons, ainsi que  $Kg_{k_N\alpha'}$  jusqu'à Mn 19000. En revanche si l'on considère la même relation de proportionnalité que précédemment, aucun comportement particulier ne peut être déduit des tracés  $\ln k_{NO}$  en fonction de  $\ln M_n$ .

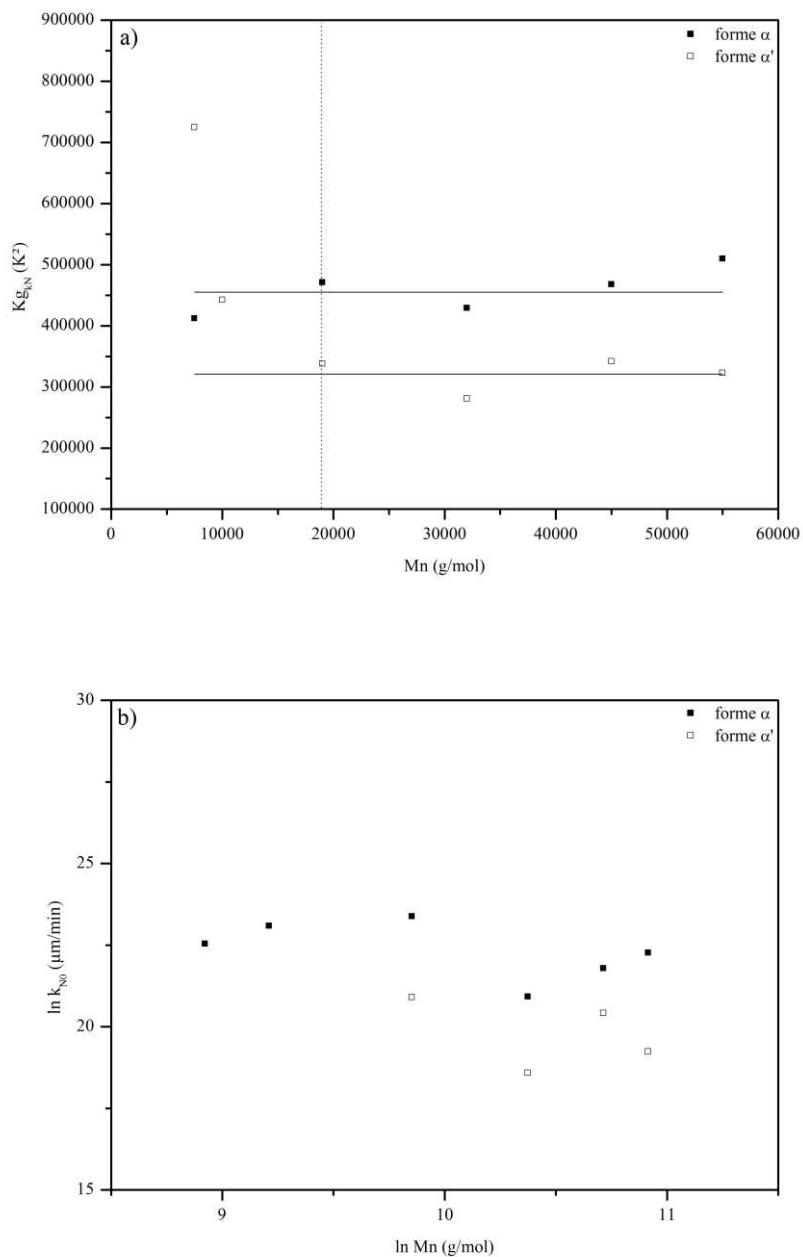


Figure IV-43. a) Evolution de  $K_{gN}$  en fonction de  $M_n$ ; b) Evolution de  $\ln N_0$  en fonction de  $\ln M_n$ .

Bien qu'il apparaisse difficile de prédire l'évolution de la constante de Nakamura en fonction de la masse moléculaire, la résolution peut tout de même être effectuée indépendamment pour chaque masse moléculaire.

La résolution de la forme différentielle de l'équation de Nakamura (Équation IV-16) a été réalisée sous *Matlab*, à partir du solveur *ODE45* basé sur la méthode de *Runge-Kutta*. Il est important de noter que pour la résolution de cette équation il est nécessaire d'utiliser une condition initiale différente de zéro. En effet, pour  $n > 1$  si  $\alpha(0) = 0$  alors  $d\alpha(t)/dt = 0$  et la résolution s'arrête. En conséquence, nous avons donc utilisé comme condition initiale  $\alpha(0) = 10^{-8}$ .

Les taux de transformation obtenus à partir de l'équation de Nakamura sont comparés à l'expérience Figure IV-44.

On observe que les prédictions réalisées à partir des paramètres obtenus en condition isotherme sont relativement proche des données non-isothermes. Cependant, ils ne fournissent pas une représentation fidèle des résultats expérimentaux.

Néanmoins, le point satisfaisant est que le modèle permet une bonne représentation des taux de transformation réel. En effet, le modèle de Nakamura, tout comme celui d'Avrami représente l'occupation de l'espace par les entités cristallines en considérant leur géométrie. De fait, si le processus d'occupation n'arrive pas à son terme, le modèle fournira le taux d'occupation réel à la fin du refroidissement.

Cet aspect du modèle est très avantageux car appliqué au procédé, il permettra de définir le temps nécessaire à la cristallisation complète d'une pièce et ainsi, d'estimer les meilleures conditions de refroidissement.

Dans la littérature on trouve de nombreuses critiques du modèle de Nakamura, notamment liées au fait qu'il ne prend pas en compte le temps d'induction à la cristallisation. Dans le cas du PLA, cet aspect ne semble pas poser de problèmes. Si la modélisation échoue dans la majorité des cas, le départ de la cristallisation semble, lui, être bien respecté. De plus, si l'on considère le problème de l'induction, il est majoritairement lié à l'abondance de germes et à une croissance cristalline rapide, ce qui n'est pas le cas du PLA.

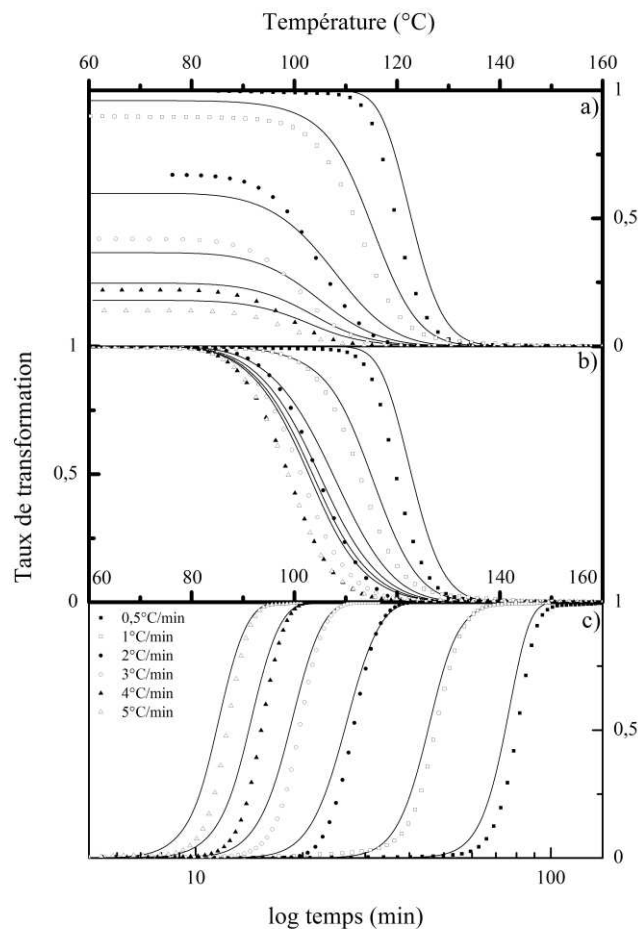


Figure IV-44. Comparaison des taux de transformation obtenus par l'équation de Nakamura et par l'expérience: a) Taux de transformation réels en fonction de  $T_c$ , b) Taux de transformation relatifs en fonction de  $T_c$ , c) Taux de transformation relatifs en fonction du temps.

### *IV-3.2.3 Synthèse de l'étude non-isotherme*

Nous avons montré que le modèle d'Ozawa peut être appliqué au cas du PLA et décrire correctement la cristallisation non-isotherme. Néanmoins, les faibles taux de transformation obtenus rendent son application fastidieuse et nécessitent de tenir compte des taux de transformation réels.

D'un point de vue analytique, l'application du modèle d'Ozawa reste tout de même intéressante. En effet, elle confirme que les observations effectuées précédemment à partir des données isothermes sont également valables pour le cas non-isotherme. A savoir une variation de l'exposant entre les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  et une transition dans la constante cinétique caractéristique de la vitesse de cristallisation de chacune des formes.

Cependant son utilisation dans un contexte de simulation reste limitée. En effet, par définition il ne permet de décrire que les refroidissements linéaires.

Par conséquent, nous avons proposé d'utiliser le modèle de Nakamura qui, lui, est mieux adapté à décrire des refroidissements complexes et permet d'estimer les taux de transformation réels.

Les résultats obtenus à partir des paramètres mesurés en condition isotherme sont encourageants. Néanmoins, ils demeurent peu précis et le modèle tend à surestimer la vitesse de transformation. De plus, l'analyse par le modèle d'Hoffman et Lauritzen appliquée à la constante de Nakamura n'a pas permis de corréler convenablement les paramètres du modèle à la masse moléculaire. En conséquence, nous proposons d'aborder le problème par une méthode numérique permettant une approche beaucoup plus généraliste.

### IV-3.3 Approche numérique de l'équation de Nakamura

Afin d'améliorer la modélisation mais également de proposer un outil adaptable à différents polymères, nous avons choisi de considérer le problème par une approche numérique. Cette approche consiste à déterminer les meilleurs paramètres  $Kg$  et  $k_{N0}$  pour chaque forme cristalline et chaque masse moléculaire.

Nous avons montré que l'évolution de la constante de Nakamura pouvait être décrite par une approche macrocinétique selon l'Équation IV-18. En conséquence, nous avons appliqué une méthode de minimisation couplée à la résolution de l'équation de Nakamura afin de déterminer les paramètres  $Kg_{kN\alpha}$ ,  $Kg_{kN\alpha'}$ ,  $k_{N0\alpha}$  et  $k_{N0\alpha'}$ , qui permettent de décrire au mieux les taux de transformation non-isotherme pour chaque vitesse de refroidissement.

La détermination des paramètres a été réalisée sous *Matlab*. Pour ce faire, nous avons combiné la résolution de l'équation de Nakamura par la méthode de *Rugge-Kutta* à une méthode de minimisation de *Levenberg-Marquart* en utilisant la fonction "*lsqcurvefit*" de *Matlab*.

Nous avons choisi de travailler avec  $n_\alpha=3$  et  $n_{\alpha'}=2$ . En effet, dans un contexte de simulation, il est nécessaire d'avoir une approche théorique des équations utilisées. On considérera donc deux géométries de croissance différente pour les formes  $\alpha$  et  $\alpha'$  dans le cas d'une germination hétérogène. En outre, si l'on se base sur les résultats obtenus par le modèle d'Ozawa, ce choix peut se justifier.

Nous avons donc réalisé la minimisation de l'Équation IV-19.

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = x(T) \cdot \left( n_\alpha \cdot k_{N\alpha}(T) \cdot [1 - \alpha(t)] \cdot [-\ln(1 - \alpha(t))]^{\frac{n_\alpha-1}{n_\alpha}} \right) + (1 - x(T)) \cdot \left( n_{\alpha'} \cdot k_{N\alpha'}(T) \cdot [1 - \alpha(t)] \cdot [-\ln(1 - \alpha(t))]^{\frac{n_{\alpha'}-1}{n_{\alpha'}}} \right) \quad \text{Équation IV-19}$$

Avec

$$\begin{cases} k_{N\alpha}(T) = k_{N0\alpha} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{Kg_{kN\alpha}}{T\Delta T_{\alpha'} \cdot f}\right) \\ k_{N\alpha'}(T) = k_{N0\alpha'} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{Kg_{kN\alpha'}}{T\Delta T_{\alpha'} \cdot f}\right) \\ n_\alpha = 3 \\ n_{\alpha'} = 2 \end{cases}$$

Il est bien entendu qu'avec quatre paramètres pour la résolution d'une seule équation, de nombreuses solutions permettront de minimiser les taux de transformation. En conséquence, il est nécessaire d'introduire certaines hypothèses limitantes.

Notre étude expérimentale nous a permis de montrer que  $Kg$  est constante pour chacune des formes lorsque  $55000 \leq Mn \leq 19000$ . On peut donc fixer  $Kg$  et ainsi limiter la résolution à la détermination des paramètres  $k_{N0}$ .

Logiquement, nous avons choisi de travailler avec des paramètres  $Kg_{kN}$  proches de ceux obtenus par l'expérience. Néanmoins, si  $Kg_{kN}$  n'est pas connu, il est possible de déterminer son ordre de grandeur. On peut par exemple réaliser une première résolution par une méthode de minimisation permettant d'inclure des bornes, tel que la *méthode des moindres carrés* également disponible dans la fonction "*lsqcurvefit*" de *Matlab*.

Une fois la valeur de  $Kg_{kN}$  choisie nous avons testé sa validité selon la méthode proposée par Patel et al. [190]. Elle consiste à choisir deux autres valeurs de  $Kg_{kN}$  qui encadrent la valeur considérée valide et par la suite d'analyser la qualité de la minimisation et la constance des paramètres  $k_{N0}$  obtenus.

Nous avons donc testé la minimisation pour les valeurs de  $Kg_{kN}$  suivante :

- $Kg_{kN\alpha} = 400\ 000, 500\ 000$  et  $600\ 000$
- $Kg_{kN\alpha'} = 200\ 000, 300\ 000$  et  $400\ 000$

Les valeurs de  $k_{N0\alpha}$  et  $k_{N0\alpha'}$  obtenues par la minimisation ainsi que les coefficients de régression entre le modèle et l'expérience pour l'échantillon Mn55000 sont présentés dans le Tableau IV-16.

L'analyse des résultats montre que la meilleure description des données expérimentales est obtenue pour  $Kg_{k_{N\alpha}} = 500\ 000$  et  $Kg_{k_{N\alpha'}} = 300\ 000$ .

En effet, dans chaque cas où l'on utilise  $Kg_{k_{N\alpha}} = 500\ 000$  ou  $Kg_{k_{N\alpha'}} = 300\ 000$ , les valeurs  $k_{N0\alpha}$  et  $k_{N0\alpha'}$  sont constantes pour l'ensemble des vitesses de refroidissement. Par contre, si l'on utilise  $Kg_{k_{N\alpha}} = 400\ 000$  ou  $Kg_{k_{N\alpha'}} = 200\ 000$  les valeurs  $k_{N0\alpha}$  et  $k_{N0\alpha'}$  diminuent avec la vitesse de refroidissement et inversement elles augmentent pour  $Kg_{k_{N\alpha}} = 600\ 000$  ou  $Kg_{k_{N\alpha'}} = 400\ 000$ . De plus les meilleurs coefficients de régression sont globalement obtenus pour  $Kg_{k_{N\alpha}} = 500\ 000$  ou  $Kg_{k_{N\alpha'}} = 300\ 000$ . Ces remarques sont en accord avec celles de Patel et al. [190] qui ont appliqué cette méthode à l'étude d'un Nylon 6.

On notera également que le même type de résultats est obtenu pour chaque échantillon jusqu'à Mn 19000.

Les valeurs de  $k_{N0\alpha}$  et  $k_{N0\alpha'}$  calculées pour chaque échantillon avec  $Kg_{k_{N\alpha}} = 500\ 000$  et  $Kg_{k_{N\alpha'}} = 300\ 000$ , ainsi que leurs moyennes correspondantes sont présentées dans le Tableau IV-15.

Sur la Figure IV-45, nous avons également représenté  $\ln k_{N0\alpha}$  et  $\ln k_{N0\alpha'}$  moyen en fonction de  $\ln Mn$ . On peut observer que cette fois, on obtient une très bonne linéarité. Ceci confirme la relation de puissance entre les valeurs de  $k_{N0}$  et la masse moléculaire pour chacune des formes cristallines. Les paramètres obtenus par régression linéaire sont rapportés dans le Tableau IV-14. Il apparaît qu'inversement à la vitesse de croissance, dans le cas des constantes de Nakamura,  $H$  est plus faible pour la forme la plus désordonnée. Néanmoins, il est important de considérer que ces paramètres n'ont pas réellement de valeur physique dans un contexte macrocinétique. En effet, l'utilisation de l'équation d'Hoffman et Lauritzen pour représenter la constante de Nakamura n'est basée que sur la proportionnalité de ces grandeurs avec la vitesse de croissance.

Cependant, les très bons coefficients de corrélation obtenus par régression linéaire valident l'application de cette méthode et permettent donc à partir de  $n_\alpha$ ,  $n_{\alpha'}$ ,  $Kg_{k_{N\alpha}}$ ,  $Kg_{k_{N\alpha'}}$ ,  $H$  et la constante de la relation de puissance, d'estimer  $k_{N0\alpha}$  et  $k_{N0\alpha'}$  et ainsi pouvoir simuler la cristallisation non-isotherme de la résine NW30 quelque soit la masse moléculaire jusqu'à Mn 19000.

A titre d'exemple, nous avons confronté sur la Figure IV-46, les résultats obtenus par la modélisation aux données expérimentales pour l'échantillon Mn 55000 entre 0,5°C/min et 5°C/min. On peut constater que la méthode numérique utilisée permet de représenter fidèlement les taux de transformation aux différentes vitesses de refroidissement. Les résultats pour les échantillons Mn45000, Mn32000 et Mn 19000 ont été ajoutés dans l'Annexe F.

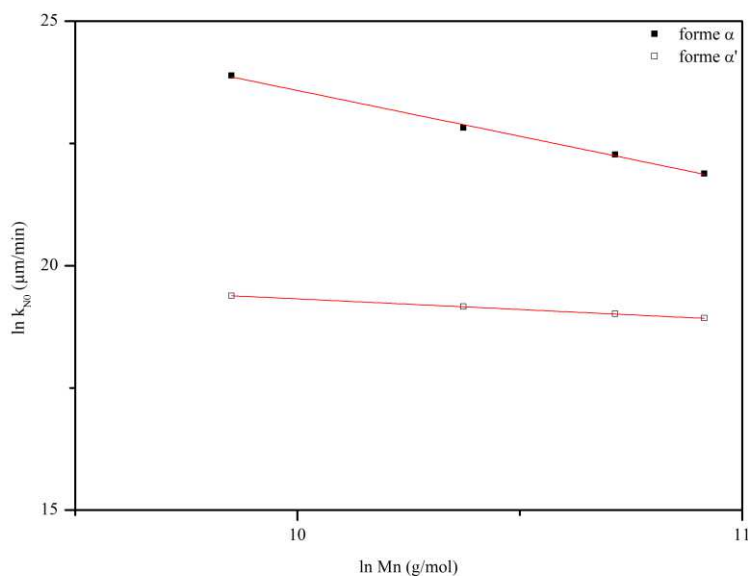


Figure IV-45.  $\ln k_{N0\alpha}$  et  $\ln k_{N0\alpha'}$  moyen en fonction de  $\ln Mn$



Tableau IV-14. Paramètres de dépendance à Mn de  $Kg_{kN}$  et  $k_{N0}$ 

|                           | forme $\alpha'$       | forme $\alpha$        |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $Kg_{kN}$ moyen ( $K^2$ ) | 300000                | 500000                |
| $H$                       | 0,43                  | 1,88                  |
| $Cte$                     | $1,89 \times 10^{10}$ | $2,43 \times 10^{18}$ |
| $R^2$                     | 0,9999                | 0,9975                |

Tableau IV-15. Valeurs de  $\ln k_{N0\alpha}$  et  $\ln k_{N0\alpha'}$  pour les échantillons Mn 55000 à Mn 19000, déterminés avec  $Kg_{kN\alpha}=500\ 000$  et  $Kg_{kN\alpha'}=300\ 000$  pour des vitesses de refroidissements comprises entre 0,5 et 9°C/min.

| $\phi$<br>(°C/min) | Mn 55000           |                     |        | Mn 45000           |                     |        | Mn 32000           |                     |        | Mn 19000           |                     |        |
|--------------------|--------------------|---------------------|--------|--------------------|---------------------|--------|--------------------|---------------------|--------|--------------------|---------------------|--------|
|                    | $\ln k_{N0\alpha}$ | $\ln k_{N0\alpha'}$ | $R^2$  | $\ln k_{N0\alpha}$ | $\ln k_{N0\alpha'}$ | $R^2$  | $\ln k_{N0\alpha}$ | $\ln k_{N0\alpha'}$ | $R^2$  | $\ln k_{N0\alpha}$ | $\ln k_{N0\alpha'}$ | $R^2$  |
| 0,5                | 21,83              | -                   | -      | 22,16              | -                   | -      | 22,84              | -                   | -      | 23,82              | -                   | -      |
| 1                  | 21,97              | -                   | -      | 22,37              | -                   | -      | 22,92              | -                   | -      | 23,79              | -                   | -      |
| 2                  | 21,92              | 18,96               | 0,9991 | 22,32              | 18,96               | 0,9987 | 22,89              | 19,04               | 0,9989 | 23,86              | 19,31               | 0,9930 |
| 3                  | 21,95              | 18,86               | 0,9998 | 22,36              | 18,93               | 0,9989 | 22,72              | 19,19               | 0,9921 | 23,93              | 19,41               | 0,9994 |
| 4                  | 21,79              | 18,92               | 0,9997 | 22,27              | 18,94               | 0,9982 | 22,79              | 19,08               | 0,9997 | 23,84              | 19,38               | 0,9953 |
| 5                  | 21,85              | 18,89               | 0,9997 | 22,14              | 19,10               | 0,9996 | 22,91              | 19,24               | 0,9939 | 23,99              | 19,49               | 0,9945 |
| 6                  | 21,85              | 18,97               | 0,9979 | 22,26              | 19,11               | 0,9993 | 22,76              | 19,18               | 0,9988 | 23,91              | 19,37               | 0,9957 |
| 7                  | 21,89              | 18,93               | 0,9958 | 22,30              | 19,01               | 0,9965 | 22,84              | 19,17               | 0,9998 | 23,94              | 19,46               | 0,9921 |
| 8                  | 21,86              | 18,99               | 0,9957 | 22,31              | 19,03               | 0,9918 | 22,74              | 19,17               | 0,9990 | 23,89              | 19,32               | 0,9939 |
| 9                  | 21,87              | 18,81               | 0,9945 | 22,16              | 18,97               | 0,9962 | 22,78              | 19,25               | 0,9971 | 23,96              | 19,33               | 0,9965 |
| Moyenne            | 21,88              | 18,92               | -      | 22,27              | 19,01               | -      | 22,82              | 19,16               | -      | 23,89              | 19,38               | -      |

Tableau IV-16. Valeurs de  $k_{N0\alpha}$  et  $k_{N0\alpha'}$  de Mn 55000 déterminées avec différentes valeurs de  $Kg_{kN\alpha}$  et  $Kg_{kN\alpha'}$  et pour des vitesses de refroidissement comprises entre 0,5 et 9°C/min.

|                           | $Kg_{kN\alpha}=600\ 000$ |                    |                     |                | $Kg_{kN\alpha}=500\ 000$ |                     |                | $Kg_{kN\alpha}=400\ 000$ |                     |                |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|----------------|--------------------------|---------------------|----------------|--------------------------|---------------------|----------------|
|                           | $\phi$ (°C/min)          | $Ln\ k_{N0\alpha}$ | $Ln\ k_{N0\alpha'}$ | R <sup>2</sup> | $Ln\ k_{N0\alpha}$       | $Ln\ k_{N0\alpha'}$ | R <sup>2</sup> | $Ln\ k_{N0\alpha}$       | $Ln\ k_{N0\alpha'}$ | R <sup>2</sup> |
| $Kg_{kN\alpha'}=400\ 000$ | 0,5                      | 25,39              | -                   | -              | 21,85                    | -                   | -              | 18,52                    | -                   | -              |
|                           | 1                        | 25,41              | -                   | -              | 21,98                    | -                   | -              | 18,49                    | -                   | -              |
|                           | 2                        | 25,71              | 22,05               | 0,9894         | 21,74                    | 22,11               | 0,9969         | 18,74                    | 22,01               | 0,9913         |
|                           | 3                        | 25,49              | 22,31               | 0,9989         | 21,82                    | 22,32               | 0,9984         | 18,66                    | 22,46               | 0,9969         |
|                           | 4                        | 25,57              | 22,41               | 0,9975         | 21,97                    | 22,46               | 0,9991         | 18,52                    | 22,46               | 0,9987         |
|                           | 5                        | 25,45              | 22,30               | 0,9989         | 22,07                    | 22,39               | 0,9987         | 18,44                    | 22,50               | 0,9964         |
|                           | 6                        | 25,19              | 22,69               | 0,9996         | 21,80                    | 22,49               | 0,9995         | 18,24                    | 22,56               | 0,9993         |
|                           | 7                        | 25,04              | 22,51               | 0,9995         | 21,78                    | 22,45               | 0,9994         | 18,24                    | 22,54               | 0,9996         |
|                           | 8                        | 25,03              | 22,63               | 0,9997         | 21,77                    | 22,56               | 0,9995         | 18,16                    | 22,58               | 0,9998         |
| 9                         | 25,11                    | 22,61              | 0,9991              | 21,91          | 22,62                    | 0,9985              | 18,19          | 22,59                    | 0,9993              |                |
| $Kg_{kN\alpha'}=300\ 000$ | 0,5                      | 25,39              | -                   | -              | 21,83                    | -                   | -              | 18,14                    | -                   | -              |
|                           | 1                        | 25,56              | -                   | -              | 21,97                    | -                   | -              | 18,36                    | -                   | -              |
|                           | 2                        | 25,58              | 18,54               | 0,9887         | 21,92                    | 18,96               | 0,9991         | 18,58                    | 18,89               | 0,9975         |
|                           | 3                        | 25,59              | 18,56               | 0,9947         | 21,95                    | 18,86               | 0,9998         | 18,20                    | 19,02               | 0,9942         |
|                           | 4                        | 25,47              | 18,61               | 0,9934         | 21,79                    | 18,92               | 0,9997         | 18,35                    | 18,94               | 0,9998         |
|                           | 5                        | 25,40              | 18,48               | 0,9947         | 21,85                    | 18,89               | 0,9997         | 18,28                    | 18,95               | 0,9997         |
|                           | 6                        | 25,21              | 18,47               | 0,9859         | 21,85                    | 18,97               | 0,9979         | 17,78                    | 19,06               | 0,9993         |
|                           | 7                        | 25,37              | 18,54               | 0,9854         | 21,89                    | 18,93               | 0,9958         | 17,72                    | 18,95               | 0,9979         |
|                           | 8                        | 25,31              | 18,48               | 0,9824         | 21,86                    | 18,99               | 0,9957         | 17,68                    | 18,99               | 0,9977         |
| 9                         | 25,28                    | 18,53              | 0,9897              | 21,87          | 18,81                    | 0,9945              | 17,91          | 18,88                    | 0,9967              |                |
| $Kg_{kN\alpha'}=200\ 000$ | 0,5                      | 25,36              | -                   | -              | 21,83                    | -                   | -              | 18,14                    | -                   | -              |
|                           | 1                        | 25,34              | -                   | -              | 21,95                    | -                   | -              | 18,46                    | -                   | -              |
|                           | 2                        | 25,50              | 15,59               | 0,9961         | 21,95                    | 15,65               | 0,9999         | 18,65                    | 15,56               | 0,9957         |
|                           | 3                        | 25,26              | 15,43               | 0,9990         | 21,84                    | 15,46               | 0,9996         | 18,56                    | 15,57               | 0,9986         |
|                           | 4                        | 24,43              | 15,49               | 0,9988         | 21,76                    | 15,38               | 0,9953         | 17,63                    | 15,52               | 0,9991         |
|                           | 5                        | 24,47              | 15,47               | 0,9991         | 21,83                    | 15,41               | 0,9987         | 17,78                    | 15,48               | 0,9992         |
|                           | 6                        | 24,75              | 15,54               | 0,9908         | 21,98                    | 15,23               | 0,9786         | 17,62                    | 15,50               | 0,9935         |
|                           | 7                        | 24,89              | 15,28               | 0,9842         | 21,81                    | 15,25               | 0,9817         | 17,72                    | 15,42               | 0,9922         |
|                           | 8                        | 24,97              | 15,33               | 0,9811         | 21,83                    | 15,25               | 0,9769         | 17,68                    | 15,36               | 0,9909         |
| 9                         | 24,73                    | 15,20              | 0,9857              | 21,90          | 15,27                    | 0,9762              | 17,86          | 15,24                    | 0,9874              |                |

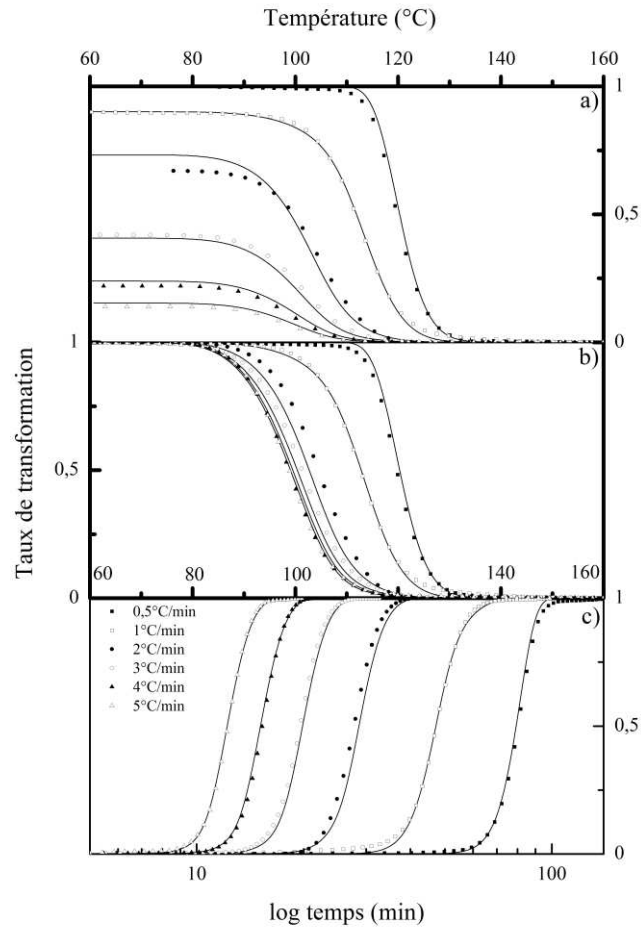


Figure IV-46. Comparaison des taux de transformation obtenus par ajustement de l'équation de Nakamura et par l'expérience pour Mn 55000: a) Taux de transformation réels en fonction de  $T_c$ , b) Taux de transformation relatifs en fonction de  $T_c$ , c) Taux de transformation relatifs en fonction du temps sur une échelle logarithmique.

#### IV-3.3.1 Exemple d'application à un refroidissement non-linéaire

Afin de vérifier le fonctionnement de l'équation de Nakamura appliquée à un refroidissement non-linéaire, nous avons réalisé une série d'essais DSC pour lesquels le refroidissement a été effectué par une succession de rampes linéaires.

Nous avons travaillé sur deux séries de vitesse :

- 1- 4°C/min jusqu'à 120°C, puis 3°C/min jusqu'à 110°C, puis 2°C/min jusqu'à 80°C, puis 1°C/min.
- 2- 6°C/min jusqu'à 120°C, puis 5°C/min jusqu'à 110°C, puis 4°C/min jusqu'à 80°C, puis 3°C/min.

Afin de modéliser les vitesses de refroidissement, nous avons utilisé une équation de forme exponentielle (Équation IV-20) permettant une bonne représentation de leur évolution comme le souligne la Figure IV-47.

$$T = T_0 + A \cdot \exp\left(-\frac{t}{B}\right) \quad \text{Équation IV-20}$$

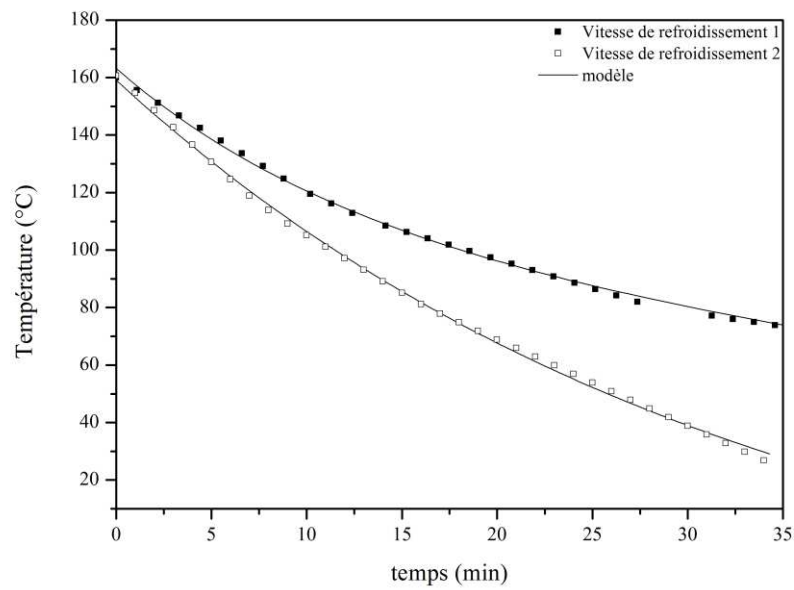
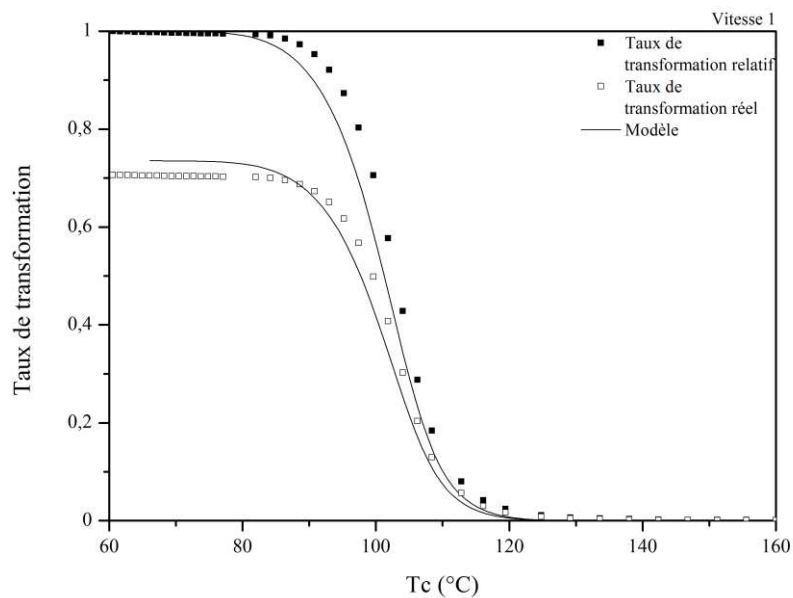


Figure IV-47. Evolution des vitesses de refroidissement

Le modèle de cristallisation associé aux paramètres déterminés par l'approche numérique et en combinaison de l'Équation IV-20 pour décrire la vitesse de refroidissement a été utilisé afin de déterminer les taux de transformation selon la rampe de vitesse considérée.

La Figure IV-48 présente la comparaison des taux de transformation obtenus par la modélisation et par l'expérience.



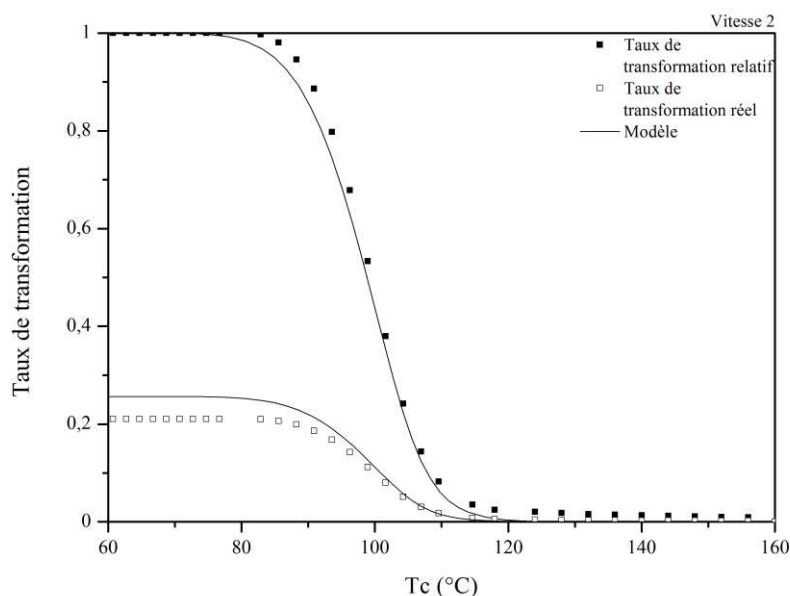


Figure IV-48. Confrontation Modèle/Expérience des refroidissements non-linéaire 1 et 2.

Ces résultats confirment que la méthode utilisée permet de décrire de manière précise le développement de structure cristalline ainsi que de prédire le taux de transformation réel au cours d'un refroidissement non-linéaire. Son application aux conditions de mise en œuvre peut donc être envisagée.

#### IV-4 Synthèse de l'étude

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la cristallisation de la résine NW30 ainsi qu'à la modélisation de sa cinétique dans l'optique de proposer un modèle visant à prédire ses propriétés cristallines pour des refroidissements complexes.

Dans la première partie de cette étude, nous avons réalisé une caractérisation détaillée de la phase cristalline. Cette caractérisation nous a permis de démontrer le polymorphisme de la résine NW30 et de mettre en place une relation permettant de le quantifier. Au travers de différentes analyses thermiques et microscopiques nous avons montré l'influence du polymorphisme et de la masse moléculaire sur les propriétés cristallines. Enfin, l'ensemble des analyses réalisées nous a permis d'obtenir une grande quantité de données que nous avons utilisées par la suite, pour l'étude cinétique.

Dans une seconde partie, nous avons étudié la cinétique de cristallisation en condition isotherme et non-isotherme, par le biais de modèles cinétiques globaux. Nous avons ainsi montré que le modèle de Nakamura apparaît comme le mieux adapté à décrire la cinétique de cristallisation, en condition non-isotherme. Cependant, son application directe à partir des données expérimentales n'a pas été totalement satisfaisante. Par conséquent, nous avons proposé une méthode numérique, initialement développée par Patel et al. [190], que nous avons adaptée au cas d'un polymère polymorphe, afin d'améliorer la modélisation. A partir de cette méthode, nous avons obtenu une série de paramètres cinétiques pour chaque masse moléculaire, pouvant être corrélés entre eux, de manière précise, par une relation empirique. Ainsi, nous disposons d'un modèle de cristallisation permettant de tenir compte d'une part, du polymorphisme de la résine NW30 et d'autre part, de sa masse moléculaire. Le couplage à un modèle de dégradation peut donc être envisagé.

# Chapitre V: Rotomoulage

## V-1 Introduction

Ce cinquième chapitre est consacré à l'étude de la modélisation thermique du procédé de rotomoulage et plus particulièrement de la phase de refroidissement.

Au cours de nos travaux, nous avons développé deux modèles visant à décrire la cristallisation du PLA en condition de mise en œuvre :

- Un modèle de thermodégradation permettant à prédire l'évolution de la masse moléculaire d'un échantillon selon sa durée de séjour à l'état fondu.
- Un modèle de cristallisation tenant compte de l'effet de la masse moléculaire de l'échantillon et pouvant être appliqué au cas de refroidissement complexe.

A l'aide d'un modèle thermique en cours de développement au sein de notre laboratoire, nous allons vérifier la validité de nos deux modèles en condition de mise en œuvre.

A partir d'exemples expérimentaux, que nous comparerons aux résultats de la modélisation, nous identifierons les paramètres importants et nous discuterons leurs validités.

Enfin, nous réaliserons une étude paramétrique en faisant varier certaines conditions expérimentales, et nous examinerons leur influence sur les paramètres du modèle, ceci afin de proposer des pistes d'amélioration.

Ce chapitre s'organisera en quatre parties :

- Une première partie où nous détaillerons le modèle thermique.
- Une seconde partie où nous présenterons les résultats expérimentaux ainsi que les analyses associées.
- Une troisième partie où nous appliquerons le modèle au cas du PLA en incluant l'évolution de cristallisation.
- Une dernière partie où nous ferons varier certaines conditions expérimentales afin d'observer leur influence sur la modélisation.

## V-2 Modèle thermique

### V-2.1 Géométrie

D'un point de vue thermique, le procédé de rotomoulage peut être représenté de manière unidirectionnelle comme illustré par la Figure V-1. Avec  $x=0$  le four,  $x=x_{am}$  la surface externe du moule,  $x=x_{mp}$  l'interface moule-polymère,  $x=x_{pa}$  l'interface polymère-air interne et  $x=L$  le centre du moule.

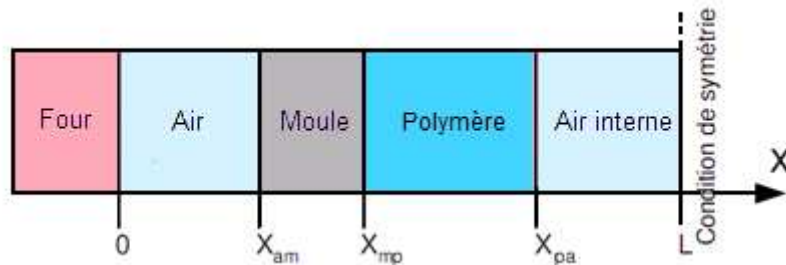


Figure V-1. Modèle unidirectionnel du transfert thermique lors du cycle de rotomoulage

La modélisation thermique revient donc à considérer et à mettre en équation l'ensemble des phénomènes thermiques se déroulant à l'intérieur et à l'interface des différents composants du diagramme. Le résultat de ces calculs permet d'obtenir une représentation du diagramme t-T selon les conditions expérimentales définies.

### V-2.2 Equations et conditions limites

La mise en équation du schéma unidirectionnel décrivant les transferts thermiques en rotomoulage nécessite certaines hypothèses initiales :

- On considère un moule sphérique.
- On admet que la propagation de la chaleur est unidirectionnelle.
- Le moule présente un rayon de courbure très grand devant son épaisseur et celle de la pièce en formation.
- Les épaisseurs des couches de polymères formées sont homogènes.
- On suppose que la poudre de polymère recouvre la surface interne du moule à tout instant.
- On néglige les phénomènes d'écoulement du polymère.

Les relations mathématiques décrivant le diagramme unidirectionnel peuvent ainsi s'écrire sous la forme générale de lois de conservation à chaque étape.

#### Pour $x = 0$

La condition de commande du four est  $T(x=0, t) = T_{four}$  :

- en phase de chauffage  $T_{four} = T_{consigne}$ .
- en phase de refroidissement  $T_{four} = T_{extérieur}$ .

#### $x \in [0 ; x_{am}]$

L'air du four chauffe la paroi du moule par convection selon l'Équation V-1.

$$-k_m \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x_{am}, t} = h_{am} [T(x_{am}, t) - (T(0, t))] \quad \text{Équation V-1}$$

Avec  $k_m$  le coefficient de conductivité du matériau du moule (W/m.K),  $h_{am}$  le coefficient de convection thermique entre l'air et le moule (W/m<sup>2</sup>.K).

$x \in [x_{am} ; x_{mp}]$

Le transfert thermique dans le moule se fait par conduction thermique suivant l'Équation V-2.

$$k_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{x_{am,t}} = \rho_m C_m \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Équation V-2}$$

Avec  $\rho_m$  la masse volumique du matériau du moule ( $\text{kg/m}^3$ ) et  $C_m$  la conductivité thermique du matériau du moule ( $\text{J/kg}$ ).

$x = x_{mp}$

A l'interface moule-polymère l'échange thermique est modélisé par conduction selon l'Équation V-3.

$$k_m \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x_{mp,t}} = k_p \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x_{mp,t}} \quad \text{Équation V-3}$$

Avec  $k_p$  le coefficient de conductivité du polymère ( $\text{W/m.K}$ ).

$x \in [x_{mp} ; x_{pa}]$

Le transfert thermique dans le polymère peut être représenté par l'Équation V-4. Ici, l'équation de chaleur fait intervenir un terme de conduction (gradient spatial), un terme capacitif (dérivée temporelle) et un terme source fonction du temps qui caractérise les dégagements ou absorptions de chaleur lors des changements d'état (fusion, cristallisation).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k_p \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{d\rho_p \cdot h_p}{dt} = C_p \rho_p \frac{dT}{dt} + \rho_p \frac{dq}{dt} \quad \text{Équation V-4}$$

Avec  $\rho_p$  la masse volumique du polymère ( $\text{kg/m}^3$ ) et  $C_m$  la conductivité thermique du polymère ( $\text{J/kg}$ ).

$x = x_{pa}$

A l'interface polymère-Air, l'échange thermique est modélisé par convection selon l'Équation V-5.

$$-k_p \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_{pa,t}} = h_{pa} [T(x = x_{pa} + \Delta x, t) - T(x_{pa}, t)] \quad \text{Équation V-5}$$

Avec  $h_{pa}$  le coefficient de convection thermique entre le polymère et l'air ( $\text{W/m}^2.\text{K}$ ).

$x \in [x_{pa} ; L]$

En  $x = L$  on a un centre de symétrie. La condition limite peut donc s'écrire selon l'Équation V-6.

$$h_{pa} (T(x = L - \Delta x, t) - T(x = L, t)) = \frac{m_a C_{pa}}{A_{pa}} \frac{\partial T_L}{\partial t} = \rho_a C_a \Delta x_a \frac{\partial T_L}{\partial t} \quad \text{Équation V-6}$$

Avec  $m_a$ ,  $C_{pa}$ , et  $A_{pa}$  respectivement la masse ( $\text{kg}$ ), la capacité thermique ( $\text{J/kg}$ ) et l'aire ( $\text{m}^2$ ) de l'air interne.

### V-2.3 Théorie couche par couche et changement d'état

Les travaux de modélisation du procédé de rotomoulage des poudres thermoplastiques au sein de notre laboratoire sont basés sur la théorie couche par couche. Elle a été mise en place afin de décrire la physique des changements d'état à l'échelle du grain et ainsi de permettre de quantifier le gradient thermique dans l'épaisseur du polymère.

D'après cette théorie, la formation d'une pièce en rotomoulage est décrite comme la fusion successive de couches de poudre, d'épaisseur de la taille d'un grain. En d'autres termes, on considère que pour qu'une couche de poudre entre en fusion la couche précédente doit avoir totalement fusionnée. La Figure V-2 illustre ce scénario.



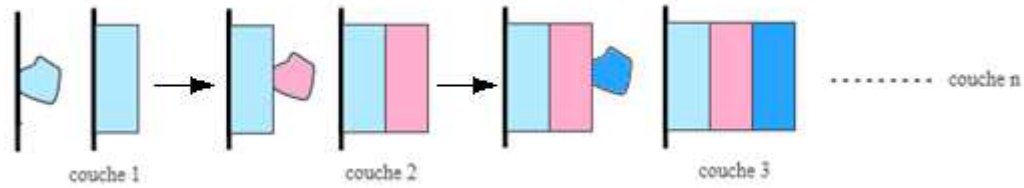


Figure V-2. Scénario de la fusion d'un grain selon la théorie couche par couche.

Dans les études précédentes, cette théorie a été couplée à une méthode enthalpique afin de décrire les changements d'état. Ainsi, il était considéré que les couches identifiées entrent en fusion ou cristallisent à température constante les unes après les autres en absorbant ou en libérant une chaleur latente.

Néanmoins, pour les polymères, on sait que les changements d'état ne se font pas à température constante, mais plutôt sur une plage de température plus ou moins large selon leur aspect cinétique.

Afin de tenir compte de ces remarques, une nouvelle méthode basée sur les travaux de Greco et al.[22] a été développée.

Cette méthode consiste à introduire la notion de capacité thermique apparente ( $C_{p \text{ apparent}}$ ) avec laquelle les changements d'état sont considérés comme une augmentation de la capacité thermique.

Par conséquent, la température ou la chaleur latente de fusion ou de cristallisation ne sont plus utilisées. Elles sont remplacées par une fonction de la température représentant l'évolution de la capacité thermique, associée à la variation d'énergie, liée au changement d'état.

Cette fonction peut être obtenue directement par des essais DSC ou par la modélisation de la capacité thermique et de la chaleur dégagée ou absorbée lors des changements d'états.

En effet, si l'on reprend l'expression du flux de chaleur lors d'un essai DSC, présenté par l'Équation V-7, on peut faire apparaître une variation de capacité thermique dite "apparente" selon l'Équation V-8.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \frac{dq}{dt} = \frac{dT}{dt} \left( C_p + \frac{dq}{dT} \right) \quad \text{Équation V-7}$$

$$C_{p \text{ apparent}}(T) = \frac{1}{K_{DSC}} \cdot \frac{dQ}{dt} = C_p + \frac{dq}{dT} \quad \text{Équation V-8}$$

$$\text{Avec } \frac{dT}{dt} = K_{DSC}$$

Si l'on considère maintenant que  $C_p$  est une fonction linéaire de la température (Équation V-9), quelque soit le type de refroidissement considéré (linéaire ou non-linéaire) [22] et que,  $dq/dT$  peut être obtenue par modélisation des cinétiques de fusion et de cristallisation, alors, il devient simple d'obtenir une représentation de  $C_{p \text{ apparent}}(T)$ .

$$C_p(T) = a_{cp} + b_{cp}T \quad \text{Équation V-9}$$

L'utilisation de  $C_{p \text{ apparent}}(T)$  permet donc de prendre en compte l'influence de la température dans le changement d'état de chaque couche et ainsi de définir un gradient thermique dans l'épaisseur de la pièce en formation beaucoup plus proche de la réalité.

## V-2.4 Discrétisation des équations

La discrétisation dans l'espace unidirectionnel des Équation V-1 à Équation V-6 se fait par un schéma implicite d'Euler d'ordre 1. Dans ce contexte, le domaine spatial de longueur L est divisé en N éléments et la température est déterminée à chacun de N nœuds.

$x=0$

$$T_0^n = T_{consigne} \quad \text{Équation V-10}$$

$x \in [0 ; x_{am}]$

$$k_m \frac{T_{k+1}^n - T_k^n}{\Delta x_m} = h_{am} [T_k^n - T_{k-1}^n] \quad \text{Équation V-11}$$

$x \in [x_{am} ; x_{mp}]$

$$k_m \frac{T_{k+1}^n - 2T_k^n + T_{k-1}^n}{\Delta x_m^2} = \rho_m C_m \frac{T_k^n - T_k^{n-1}}{\Delta t} \quad \text{Équation V-12}$$

$x = x_{mp}$

$$k_m \times \frac{T_k^n - T_{k-1}^n}{\Delta x_m} = k_{pk}^{n-1} \times \frac{T_{k+1}^n - T_k^n}{\Delta x_p} \quad \text{Équation V-13}$$

$x \in [x_{mp} ; x_{pa}]$

$$\frac{k_{pk+1}^{n-1} \cdot T_{k+1}^n - (k_{pk+1}^{n-1} + k_{pk-1}^{n-1}) \cdot T_k^n + k_{pk-1}^{n-1} \cdot T_{k-1}^n}{\Delta x_p^2} = \rho_p \cdot C_{pk}^{n-1} \frac{T_k^n - T_k^{n-1}}{\Delta t} + \dot{q}_k^n \quad \text{Équation V-14}$$

$x = x_{pa}$

$$k_{pk}^{n-1} \frac{T_k^n - T_{k-1}^n}{\Delta x_p} = h_{pa} [T_{k+1}^n - T_k^n] \quad \text{Équation V-15}$$

$x \in [x_{pa} ; L]$

$$h_{pa} [T_k^n - T_{k-1}^n] = \rho_a \cdot \Delta x_a \cdot C_a \frac{T_k^n - T_k^{n-1}}{\Delta t} \quad \text{Équation V-16}$$

## V-2.5 Résolution matricielle

Pour la résolution, nous avons choisi de travailler avec un schéma numérique quasi-linéaire. Ce schéma permet d'écrire les équations sous la forme  $A^{n-1} \cdot T^n = T^{n-1}$ . L'équation de la chaleur apparaît ainsi sous une forme linéaire.

Cette méthode qui facilite la résolution revient néanmoins à négliger la variation des paramètres qui dépendent de la température pendant un pas de calcul ( $\Delta t$ ). On utilise ainsi la matrice  $A^{n-1}$  calculée avec la température précédente. La sélection du pas de calcul sera donc importante afin de conserver une bonne précision. Ainsi, le système matriciel prend donc la forme présentée sur la Figure V-3.

|    |                  |                    |                 |                    |                 |    |                  |                                       |                  |                                       |                  |                  |  |
|----|------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|----|------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|------------------|--|
| 1  | 0                |                    |                 |                    |                 |    |                  |                                       |                  |                                       |                  |                  |  |
| -1 | 1+r <sub>1</sub> | -r <sub>1</sub>    |                 |                    |                 |    |                  |                                       |                  |                                       |                  |                  |  |
|    | -r <sub>2</sub>  | 2r <sub>2</sub> +1 | -r <sub>2</sub> |                    |                 |    |                  |                                       |                  |                                       |                  |                  |  |
|    |                  | ...                | ...             | ...                |                 |    |                  |                                       |                  |                                       |                  |                  |  |
|    |                  |                    | -r <sub>2</sub> | 2r <sub>2</sub> +1 | -r <sub>2</sub> |    |                  |                                       |                  |                                       |                  |                  |  |
|    |                  |                    |                 |                    |                 | -1 | 1+r <sub>3</sub> | -r <sub>3</sub>                       |                  |                                       |                  |                  |  |
|    |                  |                    |                 |                    |                 |    | -r <sub>4a</sub> | (r <sub>4a</sub> +r <sub>4b</sub> )+1 | -r <sub>4b</sub> |                                       |                  |                  |  |
|    |                  |                    |                 |                    |                 |    |                  | ...                                   | ...              | ...                                   |                  |                  |  |
|    |                  |                    |                 |                    |                 |    |                  |                                       | -r <sub>4a</sub> | (r <sub>4a</sub> +r <sub>4b</sub> )+1 | -r <sub>4b</sub> |                  |  |
|    |                  |                    |                 |                    |                 |    |                  |                                       |                  | -r <sub>5</sub>                       | 1+r <sub>5</sub> | -1               |  |
|    |                  |                    |                 |                    |                 |    |                  |                                       |                  |                                       | -r <sub>6</sub>  | 1+r <sub>6</sub> |  |

x

|  |
|--|
|  |
|--|

x

|                               |
|-------------------------------|
| T <sub>four</sub>             |
| 0                             |
| T <sup>n-1</sup>              |
| 0                             |
| T <sup>n-1</sup>              |
| 0                             |
| T <sup>n-1</sup> <sub>L</sub> |

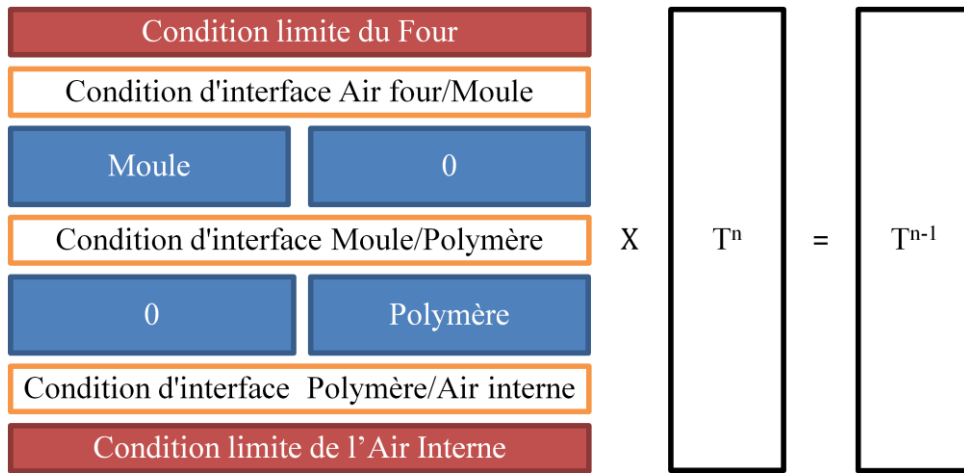


Figure V-3. Equation matricielle et représentation schématique pour le schéma numérique quasi-linéaire

Avec

$$r_1 = \frac{k_m}{\Delta x_m \cdot h_{am}}, r_2 = \frac{\Delta t \cdot k_m}{\Delta x_m^2 \cdot \rho_m C_m}, r_3 = \frac{k_{pk}^{n-1} \cdot \Delta x_m}{\Delta x_p \cdot k_m}, r_{4a} = \frac{\Delta t \cdot k_{pk-1}^{n-1}}{\Delta x_p^2 \cdot \rho_p C_{pk}^{n-1}}, r_{4b} = \frac{\Delta t \cdot k_{pk+1}^{n-1}}{\Delta x_p^2 \cdot \rho_p C_{pk}^{n-1}},$$

$$r_5 = \frac{k_{pk}^{n-1}}{\Delta x_p \cdot h_{pa}} \text{ et } r_6 = \frac{\Delta t \cdot h_{pa}}{\Delta x_a \cdot \rho_a C_a}$$

Il est à noter que  $r_3, r_{4a}, r_{4b}$  et  $r_5$  dépendent de la température  $T^{n-1}$ . Ces paramètres sont mis à jour à chaque pas de temps. Ainsi  $r_{4a}$  et  $r_{4b}$  ne sont, à priori, pas égaux d'une ligne à l'autre puisqu'ils tiennent compte de l'évolution de  $C_p(T)$  et  $dq/dt$ . Le traitement des changements d'état étant réalisé à l'aide du  $C_{p \text{ apparent}}(T)$  dans  $r_{4a}$  et  $r_{4b}$ . Par ce biais, les plages de température sur laquelle se déroule la fusion et particulièrement la cristallisation sont respectées.

A chaque ligne du système d'équation correspond une température  $T^{n-1}$  avec laquelle sont calculées les valeurs de  $k_p(T^{n-1})$  et  $C_p(T^{n-1})$  qui sont enregistrées dans deux vecteurs. Avec ces vecteurs, on met à jour la matrice A en calculant les paramètres  $r_3, r_{4a}, r_{4b}$  et  $r_5$  de chaque ligne.

En résumé, la température en un nœud du maillage se calcule à chaque pas de temps  $n$  avec :

- La température des deux nœuds voisins (Vecteur  $T^n$ )
- La température de ce même nœud à l'instant  $n-1$  (Vecteur  $T^{n-1}$ )
- Les paramètres des équations de transferts thermiques calculés à l'instant  $n-1$

Pour résoudre le système, il faut inverser la matrice  $A$  et la multiplier par le vecteur  $T^{n-1}$ . On trouve dans la bibliographie de nombreuses fonctions d'inversion de matrice. Nous avons choisi de travailler plus spécifiquement avec une fonction d'inversion de matrice tridiagonale [192].

## V-2.6 Paramètres du modèle

### V-2.6.1 Paramètres de simulation

#### V-2.6.1.1 Pas spatial

Par définition le pas spatial donne une dimension physique à la simulation.

Dans le cas du polymère le pas spatial ( $\Delta x_p$ ) représente le rapport entre l'épaisseur de la pièce ( $E_p$ ) et le nombre d'éléments (ou de couches) dans le polymère ( $N_p$ ) selon l'Équation V-17. En conséquence, il doit être choisi en tenant compte de la théorie couche par couche, et correspondre à l'ordre de grandeur d'un grain de poudre.

$$\Delta x_p = \frac{E_p}{N_p} \quad \text{Équation V-17}$$

De la même manière, le pas spatial dans le moule ( $\Delta x_m$ ) prend la même forme que précédemment selon l'Équation V-18.

$$\Delta x_m = \frac{E_m}{N_m} \quad \text{Équation V-18}$$

Pour le pas spatial du moule ( $\Delta x_m$ ) il est préférable de conserver la même valeur que pour  $\Delta x_p$ , afin de garder un rapport de conductivité thermique Métal / Polymère cohérent à l'interface moule/polymère. D'où  $\Delta x_m = \Delta x_p$ .

Dans l'air du four ( $N_f$ ) et l'air interne ( $N_a$ ), l'espace n'est pas discrétisé car le comportement de l'air est modélisé par une équation de convection simplifiant les milieux fluides. D'où  $N_f=1$  et  $N_a=1$ .

#### V-2.6.1.2 Pas temporel

Le pas temporel ( $\Delta t$ ) représente le rapport entre le temps de cycle et le nombre d'éléments temporel ( $N_t$ ) selon l'Équation V-19. Il doit être suffisamment faible pour que l'énergie échangée entre les couches soit réaliste, mais suffisamment grand pour pouvoir négliger le gradient thermique dans une couche.

$$\Delta t = \frac{t_{cycle}}{N_t} \quad \text{Équation V-19}$$

### V-2.6.2 Paramètres du procédé

Les paramètres du procédé regroupent l'ensemble des paramètres qui ne sont pas liés au polymère.

On y inclue les paramètres de consigne, les paramètres du moules et les paramètres de l'air interne et externe.

Ces paramètres sont généralement constants. Ils sont choisis selon les conditions expérimentales ( $E_p$ ,  $T_{consigne}$ ,  $t_{switch}$ ), obtenues dans la littérature ( $\rho_m$ ,  $k_m$ ,  $C_{pm}$ ,  $\rho_a$ ,  $k_a$ ,  $C_{pa}$ ), par mesure directe ( $E_m$ ,  $R_m$ ,  $T_{initial}$ ,  $T_{externe}$ ), ou encore par le calcul ( $N_p$ ,  $N_m$  et  $N_t$ ).

On notera cependant que les paramètres de convection à l'interface air-moule ( $h_{amc}$  et  $h_{amr}$ ) et air-polymère ( $h_{pa}$ ) sont difficilement déterminables. En effet, par définition, les coefficients de convection dépendent de la nature du fluide considéré et de la température de celui-ci. Par conséquent, ces coefficients pourront varier selon la température de chauffage ou le mode de refroidissement utilisé.

Nous utiliserons donc les résultats expérimentaux afin d'ajuster le triplet des coefficients de convection et nous discuterons par la suite leur variation selon les différentes conditions opératoires.

### V-2.6.3 Paramètres du polymère

Les paramètres du polymère sont généralement fonction de la température, mais cette influence de la température est plus ou moins importante pour certains d'entre eux.

Les études précédemment réalisées au laboratoire ont montré que l'évolution de la densité ( $\rho_p$ ) et de la conductivité thermique ( $k_p$ ) avec la température peuvent être négligée. Leur variation étant relativement faible, elles ont peu d'influence sur la simulation. Nous ferons donc l'hypothèse que  $\rho_p$  et  $k_p$  sont deux paramètres constants.

En ce qui concerne la capacité thermique, nous tiendrons compte de son évolution par les fonctions  $C_{p \text{ apparent } C}(T)$ . Deux séries de données doivent donc être déterminées, permettant de décrire en phase de chauffe "la fusion" et en phase de refroidissement "la cristallisation". Nous les nommerons respectivement  $C_{p \text{ apparent } C}(T)$  et  $C_{p \text{ apparent } R}(T)$ .

Dans les études précédentes, les fonctions  $C_{p \text{ apparent } C}(T)$  étaient directement obtenues à partir d'essais DSC à des vitesses de chauffe et de refroidissement proches de celles du procédé. Néanmoins, ce type d'approche utilisant des vitesses de refroidissement linéaire est peu précis. Particulièrement, dans le cas du refroidissement où les vitesses sont loin d'être linéaires.

Dans nos travaux, nous n'avons réalisé aucune étude cinétique pour la fusion. Par conséquent, nous utiliserons l'approche linéaire par DSC afin d'obtenir  $C_{p \text{ apparent } C}(T)$ .

Pour la phase de refroidissement, nous utiliserons le modèle cinétique de cristallisation afin d'obtenir  $C_{p \text{ apparent } R}(T)$ .

En réalité, l'utilisation du modèle thermique dans cette configuration revient à étudier la cristallisation en première approche. Par conséquent, si l'on souhaite déterminer les taux de transformation et l'énergie dégagée par la cristallisation, il est nécessaire de connaître la vitesse de refroidissement pour l'essai que l'on souhaite simuler.

Dans notre cas, cette information peut être obtenue selon deux méthodes. Soit, on estime directement la vitesse de refroidissement à partir des diagrammes t-T obtenus expérimentalement pour l'essai que l'on souhaite comparer. Soit, on utilise la simulation afin d'obtenir une vitesse de refroidissement en considérant, par exemple, un échantillon qui ne changerait pas d'état. Soit  $C_{p \text{ apparent } R}(T) = C_{pR}(T)$ .

Cependant, pour appliquer cette méthode, il est nécessaire de connaître tous les paramètres de la simulation et notamment de définir le triplet des coefficients de convection  $h_{amc}$ ,  $h_{amr}$  et  $h_{pa}$  correspondant aux différentes conditions de mise en œuvre.

Nous utiliserons donc  $C_{pR}(T)$  afin de déterminer le triplet des coefficients de convection qui permet de représenter au mieux les résultats expérimentaux. Puis, à partir de la courbe de refroidissement obtenue, nous appliquerons le modèle de cristallisation afin de déterminer  $C_{p \text{ apparent } R}(T)$ .

**Note:** Le modèle de cristallisation est en cours d'intégration au modèle thermique. Cependant, le modèle thermique étant écrit en C++ et le modèle de cristallisation ayant été développé sous MatLab, le couplage n'a pas pu être réalisé et validé afin d'être intégré à ce travail. Nous nous limitons donc à sa validation en vue de son intégration.

### V-2.6.4 Compilation des paramètres du modèle

Dans le Tableau V-1, nous avons récapitulé l'ensemble des paramètres du modèle et nous avons indiqué leur méthode d'obtention.

Tableau V-1. Paramètres du modèle et méthode d'obtention

| Paramètre   | Terme                      | Méthode d'obtention     |
|---|----------------------------|-------------------------|
| PARAMETRES DE SIMULATION                                      |                            |                         |
| Pas temporel  | $\Delta t$                 | Condition Expérimentale |
| Pas spatial du moule  | $\Delta x_m$               | Condition Expérimentale |
| Pas spatial du polymère                                       | $\Delta x_p$               | Condition Expérimentale |
| Nombre d'éléments dans le four                                | $N_f$                      | Condition Expérimentale |
| Nombre d'éléments dans l'air                                  | $N_a$                      | Condition Expérimentale |
| PARAMETRES DU PROCEDE   |                            |                         |
| Rayon interne du moule  | $R_m$                      | Mesure directe          |
| Epaisseur du moule  | $E_m$                      | Mesure directe          |
| Nombre d'éléments dans le moule                               | $N_m$                      | Calcul (Équation V-18)  |
| Epaisseur de la pièce mise en œuvre                           | $E_p$                      | Condition Expérimentale |
| Nombre d'éléments dans le polymère                            | $N_p$                      | Calcul (Équation V-17)  |
| Temps cycle   | $t_{cycle}$                | Condition Expérimentale |
| Nombre d'élément de temps                                     | $N_t$                      | Calcul (Équation V-19)  |
| Temps de fin de la phase chauffage                            | $t_{switch}$               | Condition Expérimentale |
| Densité de l'air  | $\rho_a$                   | Littérature             |
| Capacité thermique de l'air                                   | $C_a$                      | Littérature             |
| Coefficient convection moule/four en phase de chauffe         | $h_{amc}$                  | A déterminer            |
| Coefficient convection moule/four en phase de refroidissement | $h_{amr}$                  | A déterminer            |
| Coefficient convection moule/air interne                      | $h_{pa}$                   | A déterminer            |
| Densité du matériau du moule                                  | $\rho_m$                   | Littérature             |
| Conduction thermique du matériau du moule                     | $k_m$                      | Littérature             |
| Capacité thermique du matériau du moule                       | $C_m$                      | Littérature             |
| Température de consigne du four                               | $T_{consigne}$             | Condition Expérimentale |
| Température initiale de l'air interne                         | $T_{initial}$              | Mesure expérimentale    |
| Température externe en phase de refroidissement               | $T_{externe}$              | Mesure expérimentale    |
| PARAMETRES DU POLYMERE  |                            |                         |
| Densité du polymère   | $\rho_p$                   | Littérature             |
| Conductivité thermique du polymère                            | $k_p$                      | Littérature             |
| Capacité thermique apparente en phase de chauffe du polymère  | $C_{p\text{ apparent } C}$ | DSC/Modélisation        |
|   | $C_{p\text{ apparent } R}$ | Modélisation            |

## V-3 Résultats expérimentaux -Etude du refroidissement

### V-3.1 Condition de mise en œuvre

Pour cette étude, nous avons utilisé la résine NW30 et le moule Acier. Nous avons travaillé avec la quantité de matière nécessaire à la réalisation de pièce de 5mm d'épaisseur selon l'Équation I-1. Pour chaque essai des thermocouples ont été utilisés afin de mesurer la température de l'air interne au centre du moule et la température extérieure à proximité du moule.

#### V-3.1.1 Paramètres de chauffe

Les meilleures conditions de chauffe ont été déterminées expérimentalement en faisant varier la température du four pour un temps de cycle que nous avons fixé à 20min.

Nous avons choisi de travailler avec des températures de consigne de 225°C, 250°C et 275°C.

Sur la Figure V-4, sont présentés les diagrammes t-T obtenus pour chaque température de consigne. Dans le cas présent, les refroidissements étant réalisés avec un mélange air-eau pulsé.

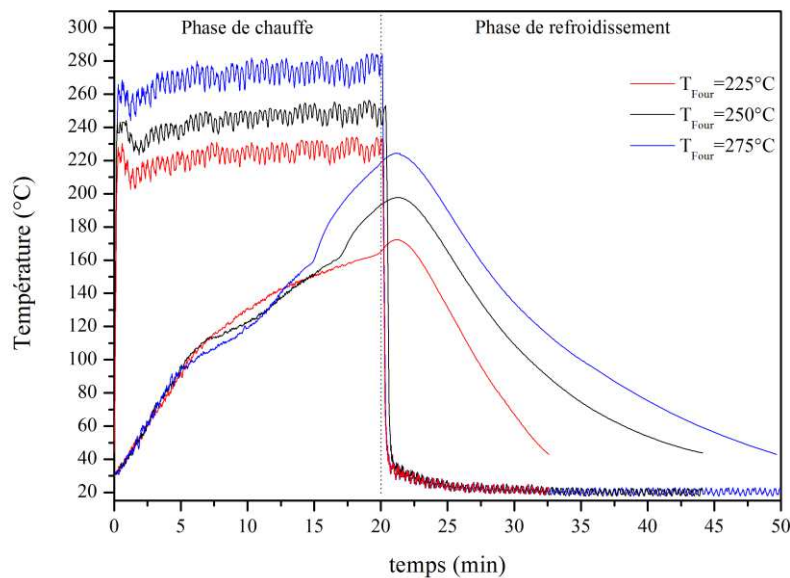


Figure V-4. Diagramme t-T de la résine NW30 à trois températures de consigne différentes pour un moule en acier.

Si l'on analyse visuellement les diagrammes t-T, au fur et à mesure que le cycle de chauffe se déroule, on observe dans l'ordre :

- Une première partie quasi-linéaire marquée par une transition entre 105°C et 110°C qui marque le début du palier de fusion.
- Une nouvelle transition à environ 160°C représentant la fin du palier de fusion.
- Un pic de température à la fin du cycle de chauffe également appelé PIAT (voir Tableau V-2).

Afin de déterminer la meilleure température de consigne, les pièces obtenues ont été caractérisées sur des critères purement visuels et généralement utilisés pour définir la qualité d'une pièce rotomoulée. A savoir, la couleur, la présence de bulle, la qualité de la surface interne de la pièce. Les différentes observations sont rassemblées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2. Mesures et caractéristiques des pièces rotomoulées

| $T_{consigne}$ (°C) | PIAT (°C) | Couleur de la pièce  | Quantités de bulles              | Intérieur de la pièce |
|---------------------|-----------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 225                 | 172       | Transparente         | Non observable                   | Fortement granuleux   |
| 250                 | 198       | Léger jaunissement   | Quasi nulle                      | Pièce lisse           |
| 275                 | 224       | Jaunissement intense | Nombreuses bulles dans le volume | Pièce lisse           |

D'après ces observations, la pièce présentant les meilleures caractéristiques est celle formée à 250°C, et cela, malgré un léger jaunissement de la pièce. Ce jaunissement est souvent observé lors de la mise en œuvre du PLA et on l'attribue généralement, à la présence de lactides ou d'oligomères de faibles tailles liés aux phénomènes de dégradation [6, 155].

Dans un contexte industriel, il apparaît néanmoins possible d'affiner les conditions de mise en œuvre afin d'obtenir une pièce moins colorée. En effet, pour une consigne de 225°C, on obtient une pièce transparente, sans coloration particulière dont la surface interne est granuleuse du fait d'une mauvaise densification, probablement liée, à une forte viscosité (le PIAT étant de 172°C, très proche de la température de fusion). Par conséquent, on peut penser qu'un ajustement plus fin de la température pourrait permettre de diminuer la coloration, tout en conservant une bonne qualité de surface.

Nous utiliserons donc 250°C comme température de consigne pour la mise en œuvre de la résine NW30 dans la suite de l'étude.

### V-3.1.2 Paramètres de refroidissement

Différents modes de refroidissement sont disponibles sur la machine de rotomoulage utilisée. Notamment un brumisateur d'eau et un ventilateur.

Afin de considérer plusieurs conditions de refroidissement, nous avons utilisé les combinaisons suivantes :

- **Refroidissement Type A** : A l'air ambiant, four allumé.
- **Refroidissement Type B** : A l'air ambiant, four éteint.
- **Refroidissement Type C** : Ventilateur, four allumé.
- **Refroidissement Type D** : Une brume d'eau pulsée par le ventilateur, four allumé.

Les diagrammes t-T obtenus pour chaque type de refroidissement sont présentés sur la Figure V-5 et les températures mesurées à proximité du moule sur la Figure V-6.

Les diagrammes t-T permettent de bien distinguer l'influence des différents types de refroidissement, avec de fort changement de pente dans chaque cas. On observe également pour les Type A et B un palier de cristallisation qui se situe à environ 105°C.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'aspect des pièces, pour chaque type de refroidissement on obtient des pièces qui ne présentent quasiment aucune bulle, et une surface interne très lisse. Pour les refroidissements A et B, on obtient des pièces opaques légèrement jaunies, alors que pour les refroidissements C et D les pièces sont translucides et également légèrement jaunies. En effet, pour les refroidissements les plus lents, les pièces ont eu le temps de cristalliser d'où leur aspect opaque. Alors que pour les refroidissements les plus rapides, les pièces présentent une faible cristallisation d'où leur aspect translucide.

On peut noter, qu'indépendamment de la cristallisation toutes les pièces ne présentent aucun retrait, ce qui peut être considéré comme une caractéristique du matériau. En effet, dans le cas des polyoléfinés et particulièrement du polyéthylène, les phénomènes de retrait peuvent être importants et sont généralement attribués au développement de la phase cristalline. Cette remarque est importante et nécessite d'être considérée lors de phases de conception, lorsque l'on utilise du PLA.

Afin d'obtenir plus d'information sur les pièces élaborées, nous avons réalisé une série d'analyses visant à caractériser leur degré de dégradation ainsi que leur microstructure.



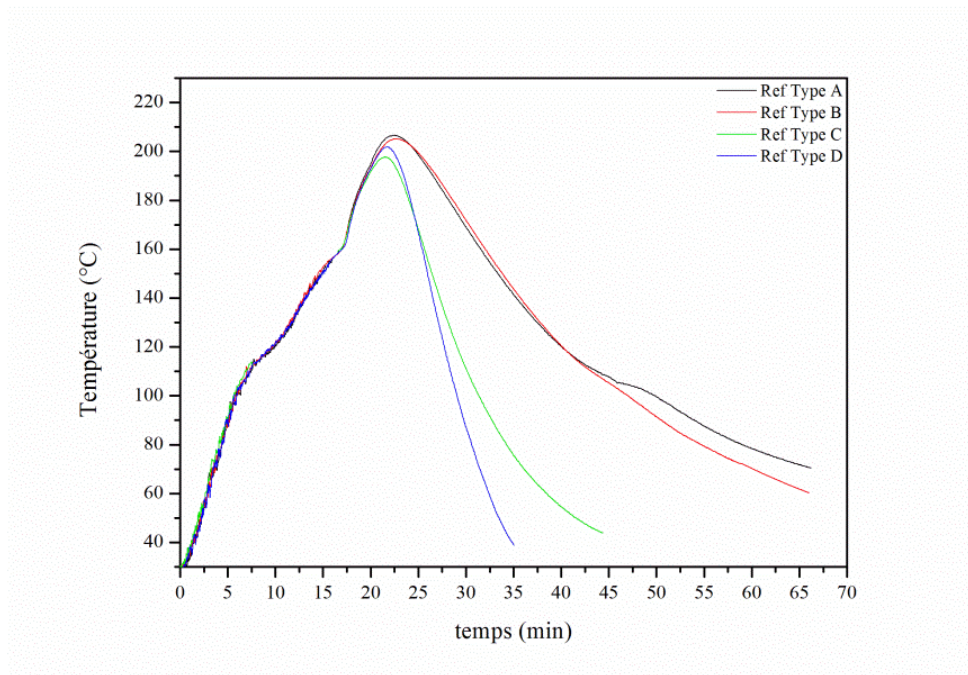


Figure V-5. Diagramme t-T de la résine NW30 pour différents types de refroidissement.

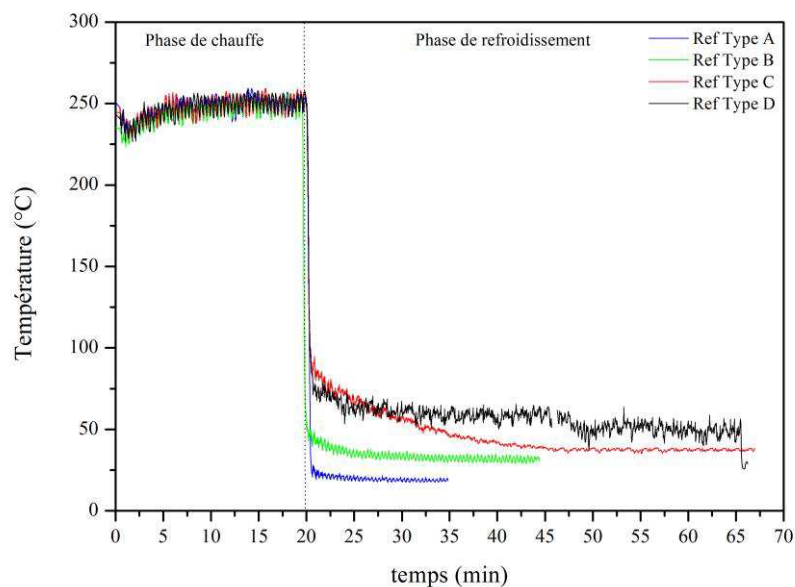


Figure V-6. Température externe mesurée pour les différents types de refroidissement.

### V-3.2 Analyses de pièces rotomoulées

Une première analyse a consisté à vérifier l'intégrité dimensionnelle des pièces cylindriques mises en œuvre. Pour cela, nous avons mesuré l'épaisseur de chacune des pièces à différents endroits à l'aide d'un micromètre. La compilation des données obtenues nous permet d'estimer une tolérance de  $\pm 200\mu\text{m}$  pour une épaisseur de 5mm (soit environ 4% de tolérance).

Ensuite, deux séries d'analyse ont été réalisées sur les différentes pièces :

- L'évaluation de la dégradation thermique par GPC.
- L'analyse de la morphologie cristalline par microscopie optique et DSC.

Ces analyses ont été réalisées sur des films microtomés tranchés, dans la direction transversale de la pièce afin d'évaluer l'évolution de la dégradation dans l'épaisseur et dans la direction longitudinale afin d'observer la microstructure finale.

### V-3.2.1 Evaluation de la dégradation thermique

Afin d'estimer la dégradation thermique dans l'épaisseur, un film d'environ 40 $\mu$ m a été prélevé tous les 500 $\mu$ m pour chaque pièce. Chaque film a ensuite été analysé par GPC, selon le même protocole que précédemment (§II-3.2), afin de déterminer sa masse moléculaire. Nous avons ainsi obtenu une série de  $M_n$  caractérisant l'évolution de la dégradation dans l'épaisseur de chaque pièce mise en œuvre. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V-3 et nous avons tracé sur la Figure V-7 l'évolution de la dégradation dans l'épaisseur pour les deux refroidissements aux extrémités de la gamme étudiée.

Tableau V-3. Masses moléculaires mesurées à différentes positions dans l'épaisseur pour chaque type de refroidissement.

| Position ( $\mu$ m) | Types de refroidissement |               |               |               |
|---------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
|                     | Type A                   | Type B        | Type C        | Type D        |
|                     | $M_n$ (g/mol)            | $M_n$ (g/mol) | $M_n$ (g/mol) | $M_n$ (g/mol) |
| 100                 | 43000                    | 44000         | 47000         | 48000         |
| 500                 | 44000                    | 45000         | 48000         | 47000         |
| 1000                | 43000                    | 42000         | 45000         | 45000         |
| 1500                | 42000                    | 44000         | 44000         | 45000         |
| 2000                | 43000                    | 43000         | 47000         | 46000         |
| 2500                | 40000                    | 43000         | 46000         | 45000         |
| 3000                | 42000                    | 44000         | 46000         | 46000         |
| 3500                | 42000                    | 42000         | 45000         | 49000         |
| 4000                | 43000                    | 41000         | 47000         | 45000         |
| 4500                | 42000                    | 43000         | 46000         | 47000         |
| 4900                | 42000                    | 40000         | 45000         | 49000         |

L'analyse des résultats montre que la masse moléculaire dans l'épaisseur de la pièce après mise en œuvre est relativement constante pour chaque type de refroidissement. On peut donc considérer qu'aucun gradient de dégradation ne se forme au cours de la mise en œuvre.

Si l'on observe maintenant les valeurs obtenues, on obtient en moyenne des valeurs comprises entre 47000 g/mol et 43000 g/mol selon le type de refroidissement considéré, contre 55000 g/mol pour la résine initiale. En outre, on obtient des valeurs similaires pour les types A et B, puis pour les types C et D. D'après les diagrammes t-T, cette observation semble cohérente puisque les temps d'exposition de la matière à une température supérieure à sa température de fusion pour ces deux couples de refroidissement sont sensiblement les mêmes.

On peut donc conclure que la dégradation est uniforme dans l'épaisseur de la pièce.

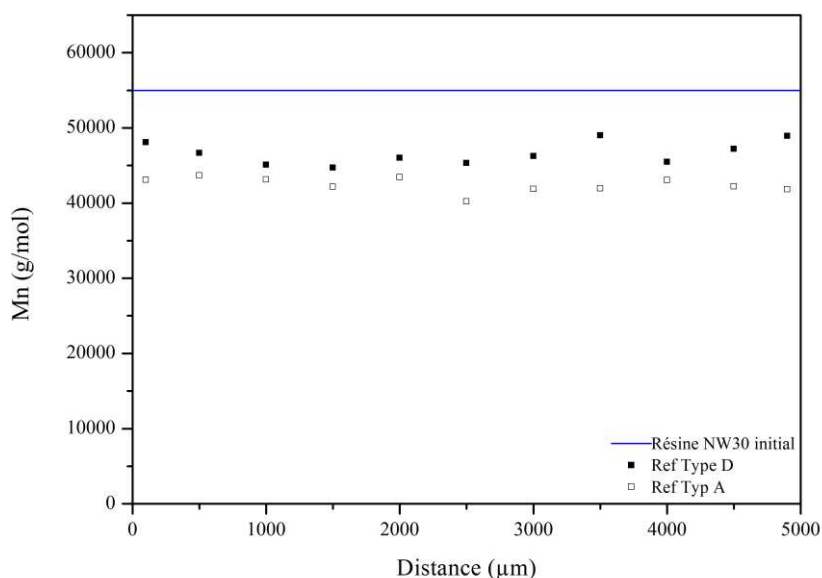


Figure V-7. Evolution de la dégradation dans l'épaisseur pour un refroidissement de Type A et D.

### V-3.2.2 Analyse de la microstructure

L'analyse de la microstructure des pièces a été réalisée par microscopie optique et DSC sur des films d'environ 40μm.

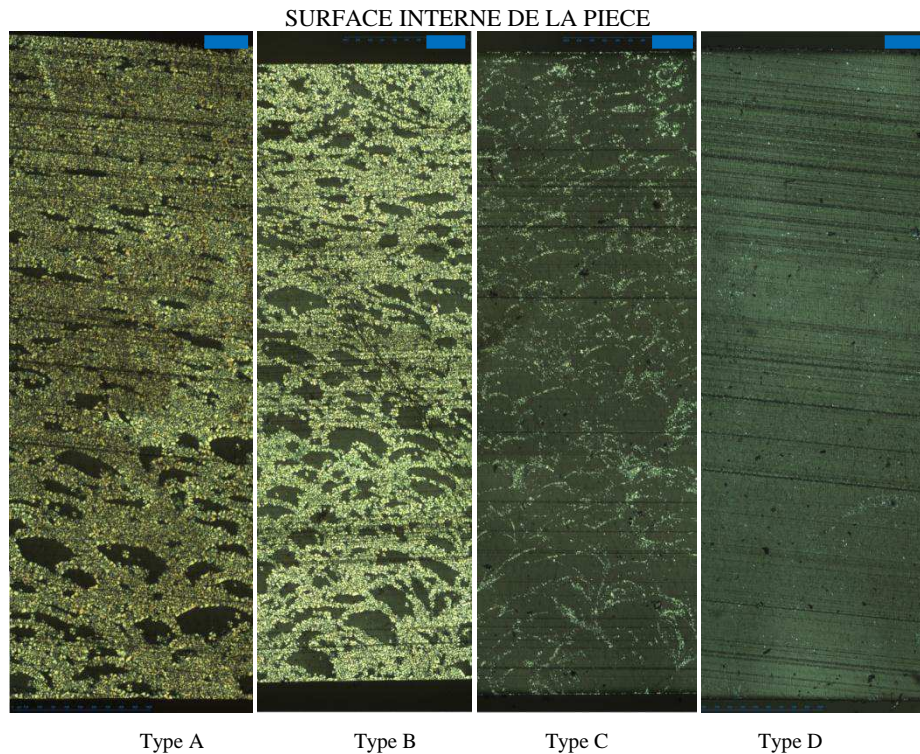
La Figure V-8 présente les profils de cristallisation observés par microscopie optique polarisée pour chaque type de refroidissement.

Compte tenu des différents profils, il est intéressant de constater que des cristaux, même en faible quantité (Type D), sont observés pour chaque type de refroidissement.

Sur les échantillons dont la cristallisation est abondante, on peut clairement observer une géométrie sphérolitique. Néanmoins, la formation des germes ne semble pas totalement aléatoire et l'on observe une forte quantité de transcristallinité. Cette transcristallinité se caractérise par la formation de "vides cristallins" qui semblent s'aplatir au fur et à mesure que l'on approche de la surface interne de la pièce.

Ce type de comportement suggère que l'hypothèse d'un écoulement nul de la matière en rotation à l'état liquide n'est pas totalement réaliste.

En effet, on peut penser que le phénomène de transcristallinité se propage dans des zones où des tensions, que l'on peut attribuer à des phénomènes d'écoulement locaux, apparaissent. De plus, la diminution des "vides" lorsque l'on approche la surface interne suggère que ces écoulements locaux s'intensifient dans l'épaisseur. On peut penser que la matière proche du moule refroidi plus rapidement et donc sa viscosité augmente plus vite, laissant moins de temps à un possible écoulement de celle-ci.



*Figure V-8. Profil de cristallisation pour les différents types de refroidissement (l'échelle en bleu sur chaque cliché correspond à 300 $\mu$ m).*

Si l'on se réfère à la bibliographie, ce type de comportement n'a jamais été rapporté. Notons cependant, qu'il existe peu de travaux sur la cristallisation en rotomoulage et que la majorité de ces études se consacrent au polypropylène [13, 26] ou au polyéthylène [10], qui sont des matériaux à forte germination dont la microstructure est très dense et reste difficilement observable. En conséquence, il apparaît difficile d'estimer si ce comportement peut être généralisé à tous les polymères ou dépend des caractéristiques individuelles de chacun. On peut d'ailleurs penser que la viscosité du polymère à l'état liquide va jouer un rôle important. Il serait donc intéressant de mener une campagne d'essais visant à vérifier l'hypothèse d'un écoulement nul pour différents polymères présentant des propriétés viscoélastiques différentes.

Nous avons par la suite réalisé une série d'essais DSC afin de déterminer, comme nous l'avons montré dans le chapitre 4 (§IV-2.2.3.2) le taux de transformation réel pour la cristallisation de chaque pièce. Les essais ont été réalisés à 5°C/min et plusieurs films ont été utilisés afin d'obtenir une masse suffisante ( $\approx 10$ mg) pour l'analyse.

Les thermogrammes pour chaque type de refroidissement sont présentés sur la Figure V-9.

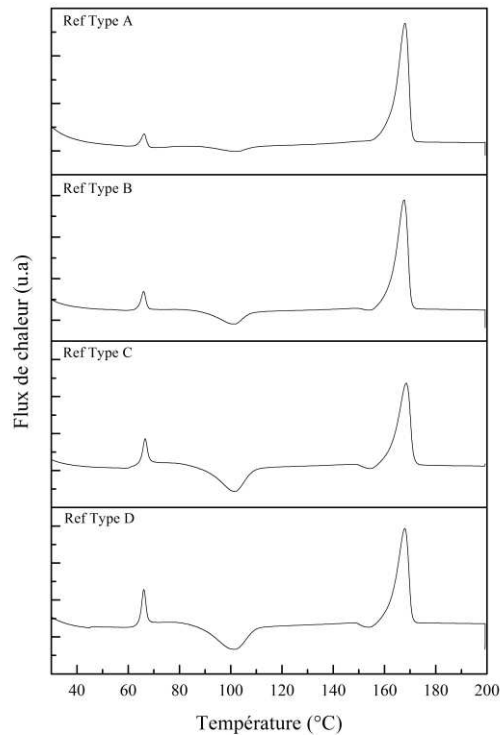


Figure V-9. Profils DSC des pièces mises en œuvre pour chaque type de refroidissement.

Tout d'abord, on observe sur chaque thermogramme une relaxation enthalpique au passage de la  $T_g$ . Ce phénomène, lié à la phase amorphe, est également appelé vieillissement physique [36] et correspond à la relaxation des chaînes amorphes suite à un traitement thermique. Par conséquent, ce phénomène s'intensifie pour les échantillons les moins cristallins.

Si l'on s'intéresse maintenant à la phase cristalline, l'estimation de l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) formée lors de la mise en œuvre a été réalisée à l'aide de la mesure de l'enthalpie de recristallisation ( $\Delta H_{cc}$ ) et de l'enthalpie de l'ensemble des phénomènes thermiques au passage de la fusion ( $\Delta H_f$ ). En effet, selon le premier principe de la thermodynamique la quantité d'énergie dégagée lors des phénomènes endothermiques est équivalente à la quantité d'énergie dégagée lors des phénomènes exothermiques.  $\Delta H_c$  peut donc également être obtenu par l'Équation V-20.

$$\Delta H_c = \Delta H_f - \Delta H_{cc} \quad \text{Équation V-20}$$

A partir du calcul de ( $\Delta H_c$ ), nous avons déterminé le taux de transformation réel selon la relation présentée dans le chapitre 4 (Équation IV-2). L'ensemble de ces données sont rassemblées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4. Valeur d'enthalpie et taux de transformation réel pour les différents types de refroidissement

| Type de refroidissement | $\Delta H_{cc}$ (J/g) | $\Delta H_f$ (J/g) | $\Delta H_c$ (J/g) | Taux de transformation réel |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|
| A                       | 4,7                   | 47,2               | 42,5               | 0,90                        |
| B                       | 15,8                  | 46                 | 30,2               | 0,66                        |
| C                       | 39                    | 42,1               | 5,6                | 0,13                        |
| D                       | 40,4                  | 43,2               | 2,8                | 0,06                        |

Comme précédemment, nous observons que la valeur d'enthalpie totale (ici  $\Delta H_f$ ) diminue lorsque le refroidissement s'accélère. Ce comportement est lié aux quantités de formes  $\alpha'$  et  $\alpha$  créées lors du refroidissement. En effet, plus le refroidissement est lent plus on favorise la formation de cristallites  $\alpha$ , et plus l'enthalpie de cristallisation sera élevée.

## V-4 Etude numérique pour différentes vitesses de refroidissement

### V-4.1 Modélisation de la dégradation en condition de mise en œuvre

L'analyse des pièces rotomoulées nous a montré que lors de la mise en œuvre, la diminution de la masse moléculaire est uniforme dans l'épaisseur de la pièce.

Cette observation simplifie énormément la prise en compte de la dégradation puisqu'elle ne nécessite pas de considérer un gradient dans l'épaisseur, tel qu'il peut être rencontrés dans le cas de l'oxydation avec les complications liées aux phénomènes de diffusion d'oxygène souvent rencontré dans le cas des solides.

Par conséquent, le modèle peut être appliqué directement à partir du diagramme t-T de l'air interne. Lequel permet de repérer l'intervalle de température maximum sur lequel le polymère est à l'état liquide et a potentiellement subi une dégradation. Une fois la masse moléculaire déterminée, les paramètres de cristallisation correspondant peuvent être choisis et utilisés pour la modélisation thermique.

Dans un premier temps, nous allons donc chercher à valider notre modèle en condition de mise en œuvre, en comparant les données de modélisation aux résultats expérimentaux.

#### V-4.1.1 Validation du modèle

Notre modèle de dégradation est basé sur deux relations Arrhéniennes qui permettent de déterminer les constantes de dégradation ( $k_d$ ) et de recombinaison ( $k_c$ ) utilisées dans l'équation différentielle qui simule l'évolution de la distribution macromoléculaire. L'application de ce modèle à des conditions non-isothermes peut donc être réalisée simplement en recalculant les constantes  $k_d$  et  $k_c$  à chaque pas de temps selon la vitesse de refroidissement considérée.

Afin de vérifier la validité du modèle, nous avons donc utilisé les diagrammes t-T obtenus expérimentalement. La simulation a été réalisée à partir de 160°C en phase de chauffe, jusqu'à 160°C en phase de refroidissement. La température de 160°C a été choisie car elle correspond approximativement au démarrage de la fusion. Le profil de température en forme de cloche a été modélisé à l'aide d'un polynôme de degré 3 afin de recalculer la température à chaque pas de temps.

Les résultats obtenus pour un refroidissement de Type A sont présentés sur la Figure V-10.

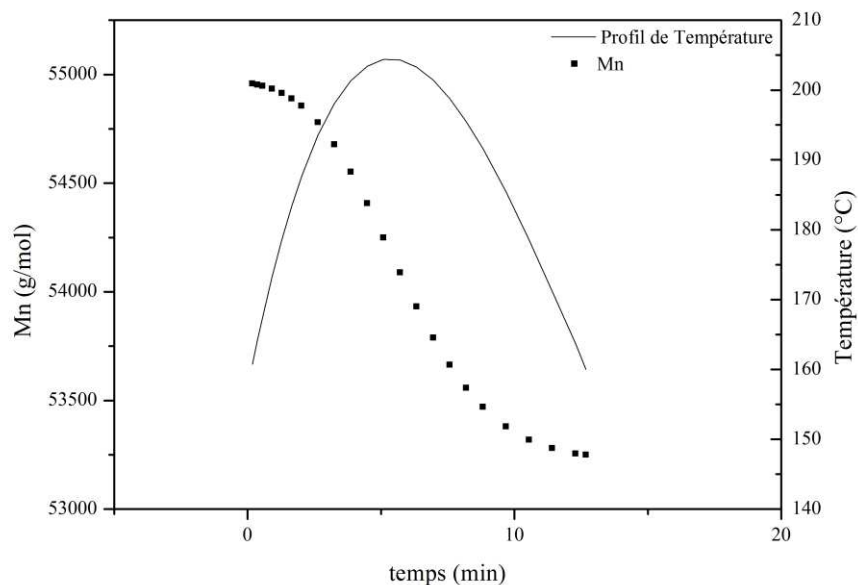


Figure V-10. Test de dégradation en condition de rotomoulage pour un refroidissement de Type A

Pour le refroidissement de Type A, on obtient grâce au modèle une masse moléculaire finale de 53000 g/mol, ce qui est bien supérieur à la masse moléculaire moyenne estimée à environ 43000g/mol pour la pièce correspondante à ce type de refroidissement (Tableau V-3).

Il semble donc que notre modèle ne permette pas de décrire la dégradation thermique en condition de rotomoulage. Il n'apparaît d'ailleurs pas nécessaire de tester d'autres conditions, puisqu'il n'y a aucune raison pour qu'à des temps d'exposition plus courts (ou condition de refroidissement plus rapide) le modèle produise de meilleurs résultats.

Ce résultat contraste avec les bonnes prédictions obtenues dans le chapitre 3 et suggèrent que les conditions expérimentales utilisées ne correspondent pas à la réalité du procédé.

La principale différence entre les conditions expérimentales et les conditions du procédé est le confinement de la matière. Tous nos essais expérimentaux ont été réalisés dans des fours ventilés que ce soit en étuve ou en four DSC. En condition de rotomoulage, la matière est confinée dans le moule. Certes, il y a un événement permettant le dégazage, mais on peut penser qu'une bonne partie des produits de dégradation restent en contact de la matière en fusion.

Nous avons suggéré que le mécanisme de dégradation de la résine NW30 en présence d'oxygène se déroule par *Trans*-estérification, après un amorçage oxydatif. La dégradation du PLA peut donc engendrer la formation de lactides, d'oligomère, voir d'eau. On peut donc penser que l'ensemble de ces produits, s'il reste en contact avec la matière, peuvent favoriser sa dégradation et ainsi expliquer les fortes différences observées entre la modélisation et le procédé.

En conséquence, si l'on souhaite développer un modèle permettant une bonne représentation de la condition de mise en œuvre, il faudra, soit élaborer une méthode expérimentale permettant de tenir compte de cet aspect de confinement, soit développer un modèle mécanistique suffisamment flexible pour tester diverses conditions. De plus, si l'on revient sur nos conclusions précédentes, l'étude des produits volatiles aux températures de mise en œuvre semble primordiale si l'on souhaite développer un modèle fonctionnel.

#### **V-4.1.2 Prise en compte de la dégradation dans le modèle thermique**

Le modèle de dégradation ne permettant pas de prédire la masse moléculaire de manière adéquate, nous utiliserons donc directement les résultats expérimentaux afin d'estimer les paramètres nécessaires à la cinétique de cristallisation.

Nous avons observé que la dégradation est quasi-uniforme dans l'épaisseur de la pièce et nous avons estimé une masse moléculaire moyenne entre 42000 et 43000 g/mol pour les pièces refroidies selon le Type A et B, et une masse moléculaire moyenne entre 46000 et 47000 g/mol pour les pièces refroidies selon le Type C et D. Nous utiliserons donc directement ces valeurs dans les différents modèles visant à déterminer  $T_f^{0\alpha}$ ,  $T_f^{0\alpha'}$ ,  $k_{NO\alpha}$ ,  $k_{NO\alpha'}$  et  $\Delta H_{c100\%}$ , qui seront utilisées dans la cinétique de cristallisation.

### **V-4.2 Modélisation du diagramme t-T**

L'application du modèle thermique nécessite de connaître l'ensemble des paramètres exposés dans le Tableau V-1. Nous allons donc en premier lieu déterminer chaque paramètre, et détailler les méthodes d'obtention pour ceux dont cela est nécessaire. Plus particulièrement nous détaillerons l'application du modèle de cristallisation pour déterminer  $C_p^{apparent R}(T)$ .

Nous appliquerons par la suite le modèle à chaque type de refroidissement et nous comparerons les données de simulation aux résultats expérimentaux.

#### **V-4.2.1 Paramètres du modèle**

##### **V-4.2.1.1 Paramètres intrinsèques**

Une majorité des paramètres du modèle est commune à chaque type de refroidissement et sont choisis selon les conditions expérimentales ou sont trouvés dans la littérature. Les valeurs prises par ces paramètres pour la mise en œuvre d'une pièce de 5mm en PLA dans un moule en acier, sont présentées respectivement Annexe I et Annexe G.

Nous avons choisi de travailler avec  $\Delta x_p=0,0002\text{m}$ , correspondant approximativement au diamètre moyen des grains de poudre obtenus par granulométrie. Ainsi, pour une pièce d'épaisseur 5mm, 25 couches seront considérées, soit  $N_p=25$ . De même, nous avons considéré  $\Delta x_m=0,0002\text{m}$  comme détaillé précédemment, soit  $N_m=25$ .

Pour  $\Delta t$  nous avons fixé une valeur de 1s qui correspond à une variation de 0,25K pour une vitesse de 15°C/min. Ce qui est, à quelque chose près, la vitesse maximum observée en rotomoulage. Pour toutes vitesses inférieures, cette variation sera plus faible et la modélisation n'en sera que plus précise, particulièrement au niveau des changements d'états.

Les paramètres  $h_{pa}$ ,  $h_{amc}$ ,  $h_{amr}$ ,  $C_{p\text{ apparent } C}(T)$ ,  $C_{p\text{ apparent } R}(T)$  ne sont pas indiqués, ici et doivent être déterminés. Nous allons donc présenter leurs méthodes d'obtention.

#### V-4.2.1.2 Détermination du $C_{p\text{ apparent } C}$ de chauffe

Comme nous l'avons expliqué précédemment, n'ayant réalisé aucune cinétique de fusion la fonction  $C_{p\text{ apparent } C}(T)$  est obtenue par DSC en refroidissement linéaire. Pour cela, nous avons utilisé un essai effectué à 10°C/min sur la résine NW30.

Afin d'étendre la gamme de température, nous avons reconstruit la fonction  $C_{p\text{ apparent } C}(T)$  en considérant une évolution de  $C_{pC}(T)$  linéaire selon l'Équation V-21. La Figure V-11 illustre cette considération.

$$C_{pC}(T) = 0,0021T + 0,8782 \quad \text{Équation V-21}$$

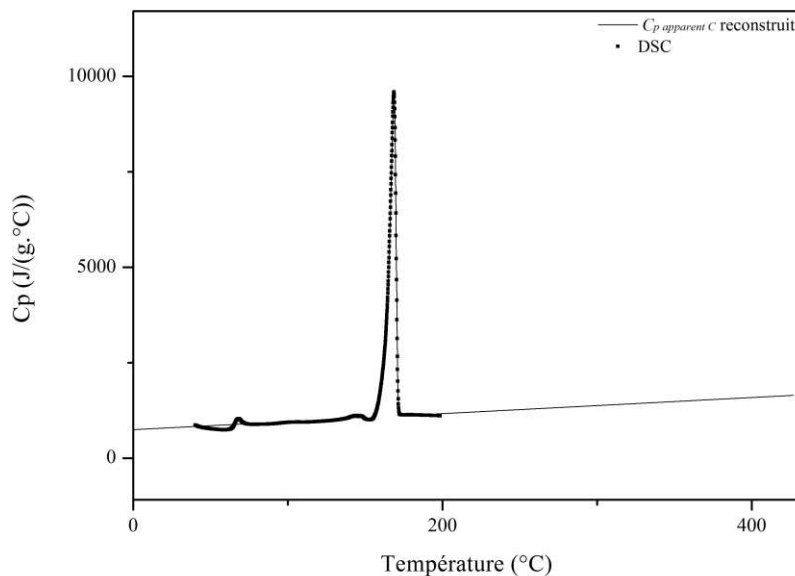


Figure V-11.  $C_{p\text{ apparent } C}(T)$  pour la résine NW30

La série de données  $C_{p\text{ apparent } C}(T)$  sera donc utilisée dans chaque cas pour la résine NW30.

#### V-4.2.1.3 Détermination des coefficients de convection

La détermination du triplet des coefficients de convection pour chaque type de refroidissement s'effectue par comparaison directe des résultats numériques et expérimentaux. Pour cela, nous avons utilisé les fonctions  $C_{p\text{ apparent } C}(T)$  pour la phase de chauffe et  $C_{pR}(T)$  qui correspond à l'évolution de capacité thermique sans changement d'état, pour la phase de refroidissement ( $C_{pR}(T)$  sera définie dans la section suivante (§V-4.2.1.4).



Ainsi, nous avons fait tourner le modèle avec différentes combinaisons de  $h_{pa}$ ,  $h_{amc}$  et  $h_{amr}$  en prenant comme point de repère principal le PIAT.

Les valeurs des coefficients de convection permettant la meilleure représentation des données expérimentales sont rassemblées dans le Tableau V-5 et la Figure V-12 illustre les résultats obtenus.

Les températures de consigne ( $T_{consigne}$ ) et les températures mesurées expérimentalement à proximité du moule lors du refroidissement ( $T_{extérieur}$ ) ont également été prises en compte puisqu'elles vont influencer sur  $h_{amc}$  et  $h_{amr}$ .

Tableau V-5. Paramètres du modèle

| Type de refroidissement | Type de moule | Temps de chauffe (min) | Épaisseur (mm) | $T_{consigne}$ (°C) | $h_{amc}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{amr}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{pa}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $T_{extérieur}$ (°C) |
|-------------------------|---------------|------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| A                       | Acier         | 20                     | 5              | 250                 | 23                             | 20                             | 1                             | 55                   |
| B                       | Acier         | 20                     | 5              | 250                 | 22                             | 16                             | 1                             | 38                   |
| C                       | Acier         | 20                     | 5              | 250                 | 21                             | 40                             | 1                             | 32                   |
| D                       | Acier         | 20                     | 5              | 250                 | 21                             | 55                             | 1                             | 20                   |

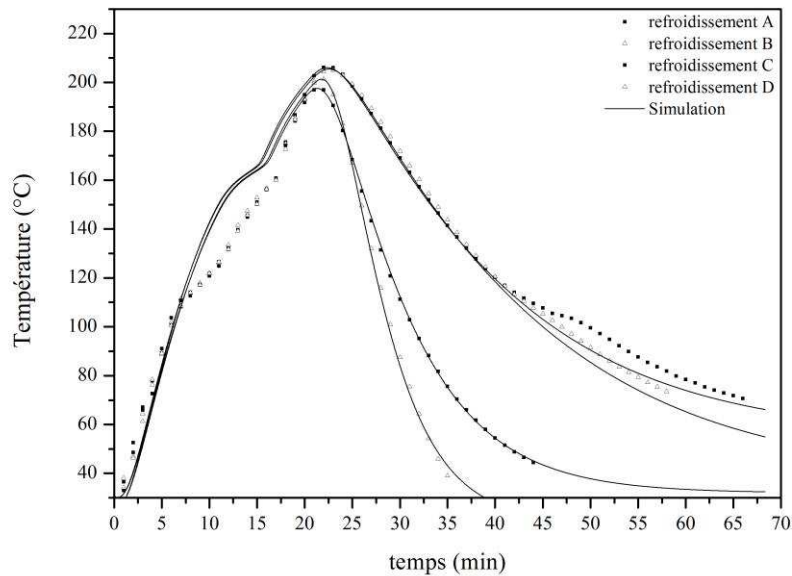


Figure V-12. Résultats de la simulation sans cristallisation

L'analyse des diagrammes t-T obtenus permet les observations suivantes :

Dans la phase de chauffe, la montée en température avant changement d'état ainsi que le PIAT sont bien respectés. Les valeurs de  $h_{amc}$  obtenues sont consistantes et comprises entre 21 et 23 W/m<sup>2</sup>.K. Néanmoins, si l'utilisation de  $C_p \text{ apparent } C(T)$  permet d'obtenir un palier de fusion à une température cohérente, la largeur de celui-ci et sa "pente" ne sont pas correctement représentées. En effet, si l'on considère que la déviation observée à 110°C correspond à l'absorption de chaleur liée à la fusion de la première couche de polymère, le palier de fusion simulé devrait donc débiter à une température plus faible.

Ce décalage peut être attribué au fait que dans notre calcul, nous avons fait l'hypothèse que la poudre recouvre la surface interne du moule à tout instant, négligeant ainsi l'aspect isolant du bain de poudre avant la fusion complète du polymère.

En effet, si l'on regarde plus en détails le résultat du calcul et notamment l'évolution de la température au niveau de chaque couche, on observe que le temps nécessaire à la fusion de chacune d'entre elles est finalement assez proche de la réalité. Sur la Figure V-13 nous avons tracé la température calculée pour

différentes couches et nous avons repéré le début de la fusion de la première couche puis la fin de la fusion de la dernière couche.

D'après la théorie couche par couche, le calcul de la température des différentes couches fonctionne comme si l'on plaçait un thermocouple au niveau de chacune d'entre elles afin de mesurer la température lors de leur formation. La température de l'air interne est elle déterminée à partir de la température de la dernière couche.

Par conséquent, en négligeant l'effet isolant du bain de poudre dans le calcul, on simule en réalité une expérience qui consisterait à rajouter dans le moule la quantité de matière nécessaire à la formation d'une couche, une fois la couche précédente formée.

D'ailleurs, si l'on dispose un thermocouple dans la matière au cours de la mise en œuvre, les prédictions du modèle sont bien meilleures. En effet, nous avons réalisé un essai en plaçant un thermocouple à environ 2 mm de la surface interne du moule mesurant approximativement la température de la dixième couche. Cet exemple, tracé sur la Figure V-14, illustre la réduction de l'écart entre le modèle et l'expérience.

Si l'on souhaite déterminer la température de l'air interne en phase de chauffe avec une meilleure précision, il apparaît donc nécessaire de modifier la série d'équation afin de considérer l'influence du bain de poudre avant la fusion totale de la matière.

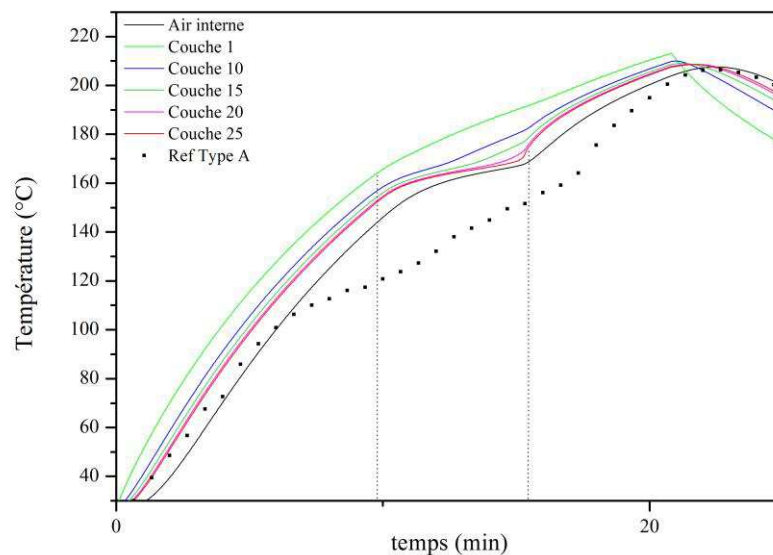


Figure V-13. Température des différentes couches lors de la fusion pour le refroidissement de type A

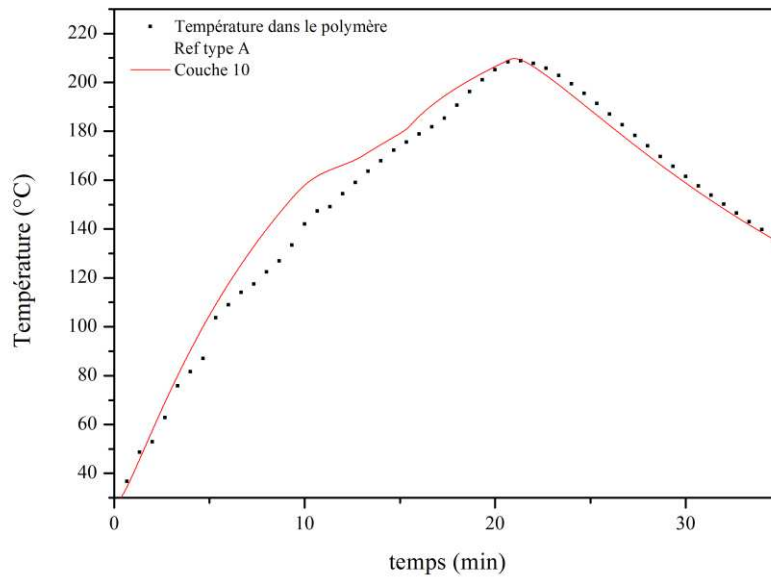


Figure V-14. Température mesurée et simulée dans l'épaisseur

Dans la phase de refroidissement, le modèle fournit une bien meilleure représentation. En effet, une fois toutes les couches de polymères formées, les hypothèses initiales sont validées et le modèle représente fidèlement la réalité.

Pour les refroidissements de type A et B la partie des diagrammes précédant le changement d'état est très bien représentée. A partir du moment où le changement d'état se produit, il est bien entendu que des écarts sont observés puisqu'ils ne sont pas considérés dans  $C_{pR}(T)$ .

Pour les refroidissements de type C et D, la totalité de la phase de refroidissement semble bien représentée. En effet, l'analyse des pièces nous a montré que dans ces deux cas la cristallisation était très faible. Par conséquent, la chaleur dégagée lors du changement d'état a peu d'influence sur le diagramme.

Comme l'on pouvait s'y attendre,  $h_{amr}$  varie. En effet, si l'on change le mode de refroidissement, le type de convection varie, tout comme la température à proximité du moule.

De manière à illustrer l'influence du triplet des coefficients de convection, nous avons fait varier leurs valeurs et comparer les résultats de simulation.

#### V-4.2.1.3 a) Influence de $h_{pa}$

$h_{pa}$  représente le coefficient de convection entre le polymère et l'air et nous avons utilisé une valeur de 1 W/m<sup>2</sup>.K dans chaque cas.

Dans la littérature  $h_{pa}$  est généralement compris entre 1 et 5 W/m<sup>2</sup>.K [20, 22, 26].

Afin de montrer son influence sur la simulation et afin de justifier notre choix, nous avons volontairement étendu cette plage de valeurs. Sur la Figure V-15 nous avons comparé le diagramme d'un refroidissement de Type A avec des diagrammes simulés où  $h_{pa}$  varie entre 0,1 et 20 W/m<sup>2</sup>.K.

On observe que l'influence de  $h_{pa}$  sur la simulation diminue fortement à partir de 5 W/m<sup>2</sup>.K. Les résultats obtenus pour 5 et 20 W/m<sup>2</sup>.K sont, eux, quasi similaires. Pour la valeur la plus faible (0,1 W/m<sup>2</sup>.K) le PIAT se trouve fortement diminué et le résultat est totalement aberrant.

En réalité, cette grandeur fait varier le retard de l'air interne vis-à-vis de la température de consigne. Nous avons choisi de travailler avec  $h_{pa}=1$  W/m<sup>2</sup>.K, valeur qui respecte le mieux ce retard, comme le confirme la position du PIAT par rapport au temps.

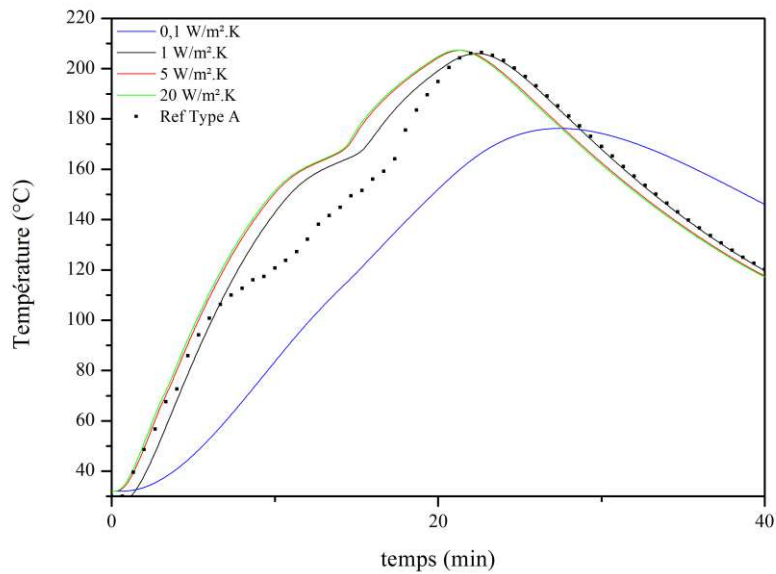


Figure V-15. Influence de  $h_{pa}$

#### V-4.2.1.3 b) Influence de $h_{amc}$

$h_{amc}$  est le coefficient de convection entre l'air du four et le moule lors de la phase de chauffe. Nous avons utilisé des valeurs comprises entre 21 et 23 W/m<sup>2</sup>.K.

Dans le four, on considère généralement que l'on est en présence d'une convection libre (ou aucun mouvement n'est imposé au fluide). D'après la littérature [193], la convection libre d'un gaz se caractérise par un coefficient compris entre 5 et 25 W/m<sup>2</sup>.K. Les grandeurs obtenues semblent donc se trouver dans un ordre de grandeur cohérent.

Afin de montrer l'influence de  $h_{amc}$  sur la simulation, nous avons représenté sur la Figure V-16 un cas où  $h_{amc}$  varie de plus ou moins 5 W/m<sup>2</sup>.K. Une telle modification fait varier le PIAT de plus ou moins 8 à 10°C.  $h_{amc}$  apparaît donc comme un facteur sensible aux faibles variations.

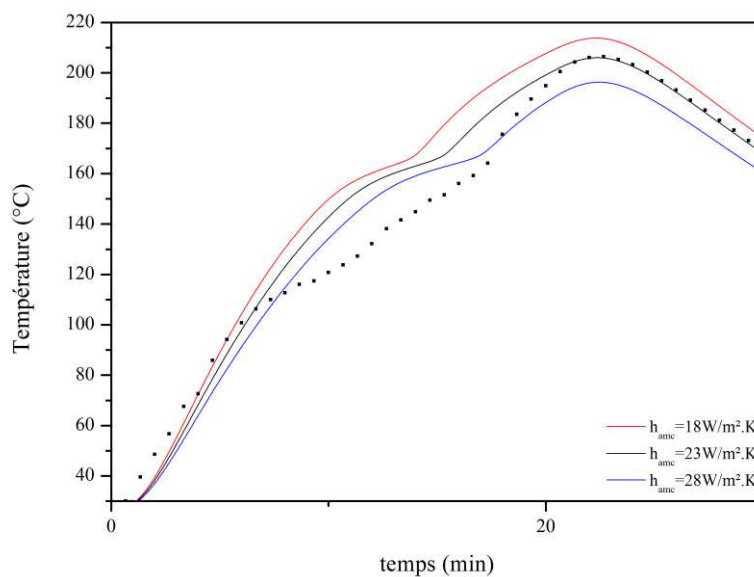


Figure V-16. Influence de  $h_{amc}$

### V-4.2.1.3 c) Influence de $h_{amr}$

$h_{amr}$  est le coefficient de convection entre l'air externe et le moule lors de la phase de refroidissement. Selon le type de refroidissement, nous avons utilisé des valeurs comprises entre 16 et 55 W/m<sup>2</sup>.K.

Pour  $h_{amr}$ , on obtient donc de forts écarts qui vont dépendre du mode de refroidissement appliqué, mais également de la température externe considérée. En effet, si l'on se réfère à la Figure V-6, on observe que la température mesurée à proximité du moule, lorsque celui-ci est en phase de refroidissement, n'est pas la même pour chaque cas. Ce phénomène est lié au fait que l'on conserve ou non le four allumé, que le ventilateur soit en marche ou que l'eau soit utilisée. Cet aspect ajoute donc une difficulté supplémentaire dans la compréhension de ce coefficient de convection.

D'ailleurs, si l'on analyse les valeurs obtenues pour les différents types de refroidissement (Tableau V-5), on observe de manière logique dans la majorité des cas que  $h_{amr}$  augmente lorsque l'on accélère le refroidissement et que l'on diminue la température extérieure. Seul le coefficient du refroidissement de type B diffère.

Le comportement particulier du type B peut être attribué à l'évolution de sa température externe au cours du refroidissement. En effet, si l'on se base sur la Figure V-6 pour les types A,C et D, on atteint une température externe stable assez rapidement. Dans le cas du type B, la proximité du four qui lui-même refroidi, engendre des variations de température importantes durant une longue période de temps et notamment pendant la cristallisation, ce qui complexifie fortement le refroidissement.

On constate, que si l'on souhaite trouver une cohérence entre les différents coefficients en phase de refroidissement, une étude tenant compte de nombreuses conditions de refroidissement et un protocole expérimental bien défini serait nécessaire.

Comme précédemment, nous avons testé la sensibilité de  $h_{amr}$  à des variations de 5 W/m<sup>2</sup>.K. Le résultat est présenté Figure V-17. De la même manière que pour  $h_{amc}$ ,  $h_{amr}$  est très sensible aux faibles variations. Si  $h_{amr}$  varie de 5 W/m<sup>2</sup>.K, des différences allant jusqu'à 10°C peuvent être observées entre l'expérience et la simulation. Néanmoins, plus le coefficient est élevé plus les variations sont faibles.

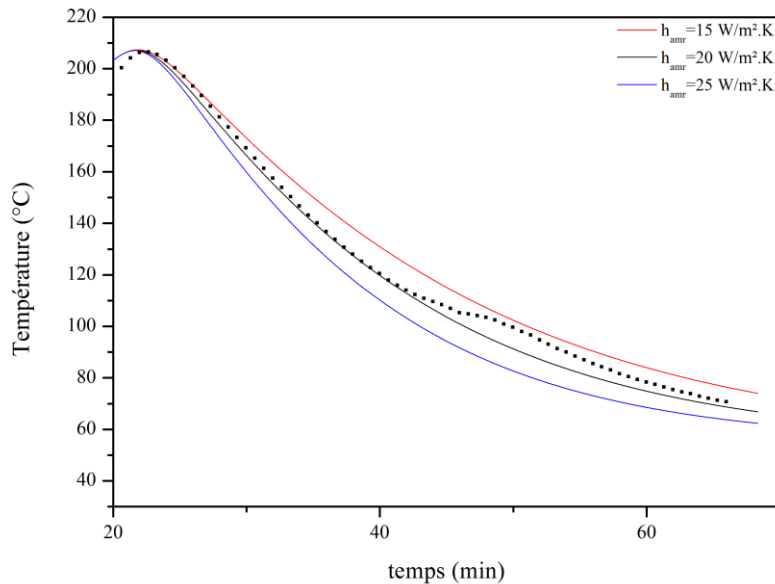


Figure V-17. Influence de  $h_{amr}$

#### V-4.2.1.4 Détermination des $C_p$ apparent de refroidissement

##### V-4.2.1.4 a) Mesure de la capacité thermique

Les mesures de la capacité thermique massique en refroidissement ont été réalisées par DSC à 5°C/min sur les échantillons Mn 55000 à Mn 19000 afin d'observer l'influence de la masse moléculaire. Nous nous sommes limités à ces quatre échantillons puisque la cinétique de cristallisation ne fonctionne pas pour les basses masses moléculaires.

Les thermogrammes obtenus sont présentés Figure V-18.

On observe que les quatre thermogrammes fournissent des résultats très similaires. La capacité thermique semble donc être peu influencée par la masse moléculaire. Nous représenterons donc l'évolution de la capacité thermique en fonction de la température comme l'équation de la droite illustrée en bleu Figure V-18 et correspondant à l'Équation V-22.

$$C_p(T) = 0,0094T + 0,7893 \quad \text{Équation V-22}$$

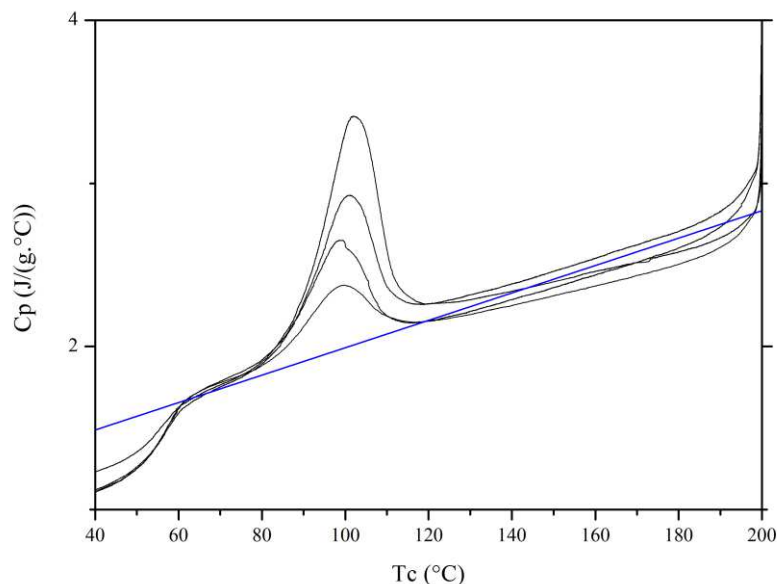


Figure V-18. Evolution de la capacité thermique des échantillons Mn 55000 à Mn 19000

##### V-4.2.1.4 b) Modélisation du changement d'état

Les simulations réalisées précédemment afin de déterminer les coefficients de convection permettent d'obtenir une fonction représentant le refroidissement d'un échantillon sans changement d'état. Comme dans l'étude de cristallisation, nous considérerons le refroidissement à partir de 160°C.

La fonction de refroidissement obtenue peut ainsi être modélisée par une équation de forme exponentielle (Équation V-23) qui permet une bonne représentation de son évolution comme le montre la Figure V-19 pour le Type A. Le même comportement étant obtenu pour chaque type de refroidissement.

$$T = A_r + B_r \cdot \exp\left(\frac{t}{C_r}\right) \quad \text{Équation V-23}$$

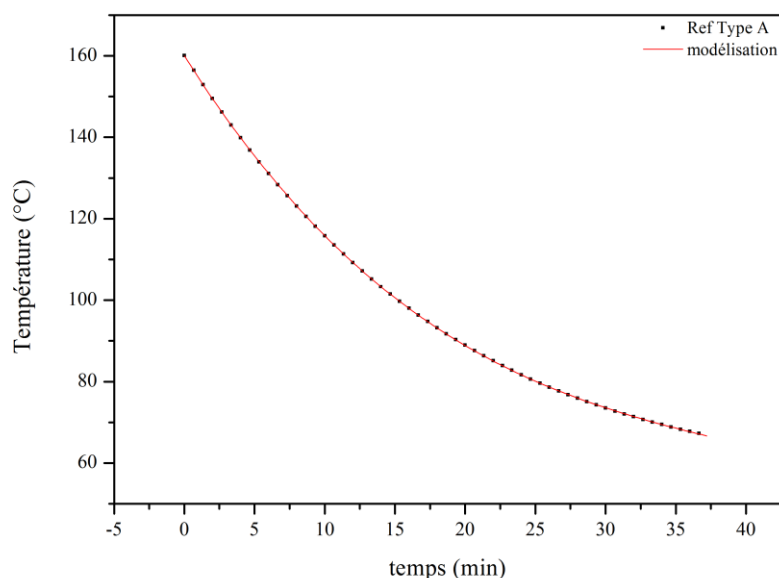


Figure V-19. Représentation exponentielle de la vitesse pour un refroidissement de type A

Une fois la vitesse de refroidissement connue, le modèle de cristallisation peut être appliqué afin de déterminer le taux de transformation réel pour chaque type de refroidissement. Les différents paramètres du modèle étant calculés en tenant compte de la masse moléculaire mesurée pour chaque échantillon.

La détermination de  $C_{p\text{ apparent } R}(T)$  nécessite le calcul de la quantité de chaleur dégagée par la cristallisation à partir des taux de transformation réels. Pour cela il nous faut connaître l'enthalpie de cristallisation pour un taux de transformations de 100% ( $\Delta H_{c100\%}$ ). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 4, pour la majorité des polymères, cette grandeur est relativement constante et cela, indépendamment de la vitesse de refroidissement. Dans le cas d'un polymère polymorphe et à cristallisation lente tel que le PLA, nous avons vu que l'enthalpie dégagée lors de la cristallisation non-isotherme peut varier selon le taux de chacune des formes cristallines et de leur cinétique de formation. Nous avons d'ailleurs relevé des écarts pouvant atteindre jusqu'à 10J/g selon la masse moléculaire considérée. Une modélisation détaillée de la variation de  $\Delta H_{c100\%}$  en fonction de la vitesse de refroidissement nécessiterait donc de déterminer un  $\Delta H_{c100\%}$  pour chaque forme cristalline. Une telle opération apparaît complexe à mettre en œuvre expérimentalement.

Par soucis de simplicité, nous avons donc choisi de faire l'hypothèse que la moyenne des valeurs de  $\Delta H_c + \Delta H_{cc}$  calculées pour les différentes vitesses de refroidissement dans le chapitre précédent

Tableau IV-3) correspondent à  $\Delta H_{c100\%}$  pour chaque masse moléculaire. Cette simplification revient à considérer une moyenne des enthalpies de cristallisation de chaque forme cristalline. Nous avons rassemblé l'ensemble de ces valeurs dans le Tableau V-6.

Tableau V-6. Enthalpie de cristallisation pour un taux de transformation de 100% à différentes masses moléculaires

| $M_n$<br>(g/mol) | $\Delta H_{c100\%}$<br>(J/g) |
|------------------|------------------------------|
| 55000            | 43,6                         |
| 45000            | 50,1                         |
| 32000            | 52,9                         |
| 19000            | 53,4                         |
| 10000            | 57,7                         |
| 7500             | 58                           |

Sur la Figure V-20 nous avons tracé  $\Delta H_{c100\%}$  en fonction de  $Mn$ . On observe que  $\Delta H_{c100\%}$  évolue linéairement avec  $Mn$  selon l'Équation V-24.

$$\Delta H_{c100\% Mn} = -0,0003 \cdot Mn + 60,08 \quad \text{Équation V-24}$$

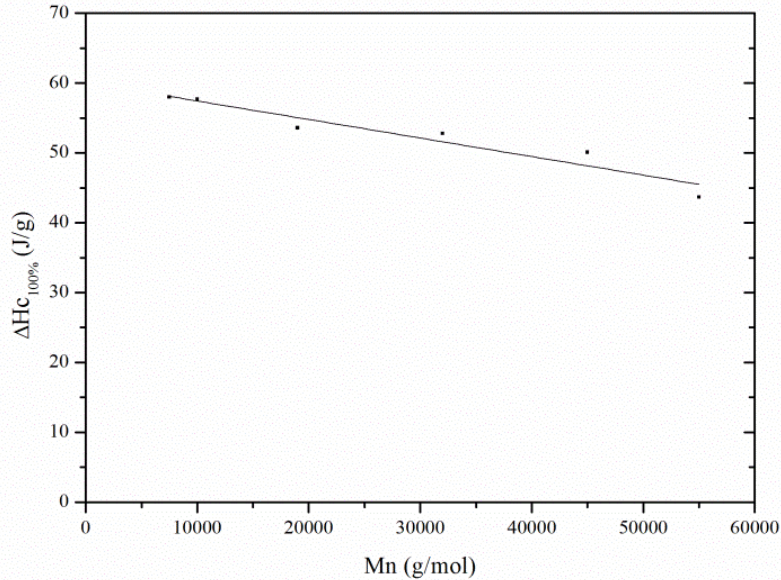


Figure V-20. Evolution de  $\Delta H_{c100\%}$  en fonction de  $Mn$

Ainsi, on peut déterminer une valeur de  $\Delta H_{c100\%}$  pour toutes masses moléculaires. L'enthalpie de cristallisation à un taux de transformation donné peut donc être maintenant déterminée par l'Équation V-25.

$$\Delta H_c = \alpha_{réel Mn} \cdot \Delta H_{c100\% Mn} \quad \text{Équation V-25}$$

Avec  $\alpha_{réel}$  le taux de transformation réel obtenu à partir du modèle cinétique de cristallisation pour la masse moléculaire considérée.

Les valeurs d'enthalpie de cristallisation calculées, ont également été reportées dans le Tableau V-8. La comparaison des valeurs d'enthalpie calculées et mesurées (Tableau V-4) suit le même comportement que le taux de transformation et permet d'apprécier l'écart entre la chaleur de cristallisation dégagée lors de la mise en œuvre et celle calculée par le modèle.

Une fois que l'on connaît l'enthalpie de cristallisation libérée lors du refroidissement, les profils de changement d'état peuvent être déterminés selon l'Équation V-26.

$$\frac{dq}{dT} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \Delta H_c \quad \text{Équation V-26}$$

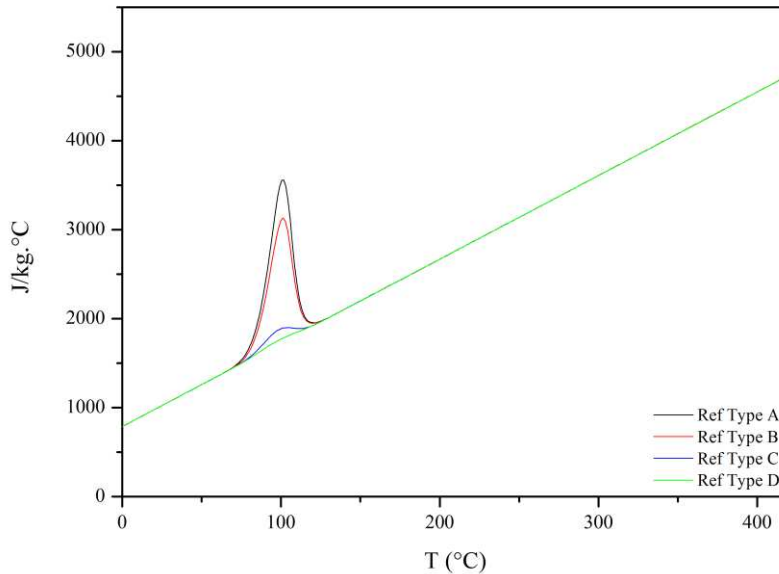
Les fonctions  $C_{p \text{ apparent } R}(T)$ , pour chaque type de refroidissement, peuvent maintenant être construites par la somme de  $C_{pR}(T)$  et  $dq/dT$  selon l'Équation V-8.

Dans le Tableau V-7, nous avons rassemblé l'ensemble des paramètres utilisés pour l'application du modèle de cristallisation et la détermination de  $C_{p \text{ apparent } R}(T)$  pour chaque type de refroidissement. Enfin la Figure V-21 représente les fonctions  $C_{p \text{ apparent } R}(T)$ .



Tableau V-7. Coefficient nécessaire au calcul de  $C_{p\text{ apparent }R}(T)$  pour chaque type de refroidissement

| Type de refroidissement | Mn<br>(g/mol) | $A_r$  | $B_r$  | $C_r$ | $T_{f\alpha}^0$<br>(°C) | $T_{f\alpha'}^0$<br>(°C) | $n_\alpha$ | $n_{\alpha'}$ | $k_{N0\alpha}$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $k_{N0\alpha'}$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $\Delta Hc_{100\%}$<br>(J/g) |
|-------------------------|---------------|--------|--------|-------|-------------------------|--------------------------|------------|---------------|--|---|------------------------------|
| A                       | 42500         | 57,66  | 102,19 | 17,42 | 202,6                   | 185,4                    | 3          | 2             | 22,3                                   | 19,08                                   | 47,3                         |
| B                       | 42500         | 27,91  | 130,22 | 24,63 | 202,6                   | 185,4                    | 3          | 2             | 22,3                                   | 19,08                                   | 47,3                         |
| C                       | 46500         | 22,87  | 138,18 | 9,79  | 203,1                   | 185                      | 3          | 2             | 22,13                                  | 19,04                                   | 46,1                         |
| D                       | 46500         | -11,66 | 174,36 | 7,91  | 203,1                   | 185                      | 3          | 2             | 22,13                                  | 19,04                                   | 46,1                         |

Figure V-21.  $C_{p\text{ apparent }R}(T)$  pour chaque type de refroidissement

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la cristallisation est traitée ici en première approche. Nous pouvons donc dès maintenant comparer les données de cristallisation obtenues par le modèle aux données expérimentales pour chaque type de refroidissement.

Dans le Tableau V-8 nous avons reporté les données de cristallisation fournies par la modélisation.

Si l'on compare les taux de transformation calculés, avec les taux de transformation mesurés sur les pièces rotomoulées (Tableau V-4), on observe que le modèle de cristallisation sous estime quelque peu la transformation.

Plusieurs, facteurs peuvent être responsables de ce phénomène.

D'une part, on peut penser que les différences observées sont liées au phénomène de transcristallisation que nous avons observé sur les clichés de microscopie optique. Dans ce cas, une amélioration des résultats nécessiterait de prendre en considération les phénomènes d'écoulement, que nous pensons responsable de cette transcristallinité.

D'autre part, la vitesse de refroidissement utilisée ici, ne tient pas compte de la chaleur dégagée par la cristallisation à chaque pas de temps. En effet, si l'on effectue le couplage du modèle thermique et du modèle de cristallisation, celui-ci calculera l'avancement du taux de transformation en fonction de la température au pas de temps précédent. Ainsi, l'augmentation de température liée au changement d'état sera prise en compte. Cette modification devrait déjà améliorer les résultats de manière non négligeable.

A partir du calcul du taux de transformation, nous avons également déterminé le taux de forme  $\alpha'$  et  $\alpha$  formé lors de chaque refroidissement. On peut constater que la forme  $\alpha'$  est majoritaire dans chaque cas. Ce type d'information est particulièrement intéressant si l'on souhaite améliorer le développement de la phase cristalline du PLA en condition de rotomoulage. En effet, l'utilisation d'agent nucléant apparaissant

nécessaire pour le PLA, l'application de ce mode de modélisation sur des matériaux nucléés permettrait d'estimer la qualité des agents nucléant, par l'amélioration des propriétés cristallines, mais également par le taux de forme  $\alpha$  créé. Les propriétés thermiques et mécaniques de la forme  $\alpha$  étant supérieure, celle-ci sera préférée.

Tableau V-8. Taux de transformation et enthalpies calculées

| Type de refroidissement | Taux de transformation réel calculé | Proportion de forme $\alpha$ | Proportion de forme $\alpha'$ | $\Delta H_c$ (J/g) |
|-------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| A                       | 0,69                                | 0,18                         | 0,82                          | 31,8               |
| B                       | 0,55                                | 0,18                         | 0,82                          | 25,6               |
| C                       | 0,09                                | 0,14                         | 0,86                          | 4                  |
| D                       | 0,03                                | 0,13                         | 0,87                          | 1,4                |

#### V-4.2.2 Application de la simulation aux différents type de refroidissements

Si l'on réalise maintenant la simulation en intégrant les  $C_{p\text{ apparent } R}(T)$  et en conservant les mêmes paramètres que précédemment (Tableau V-5), on obtient les résultats présentés sur la Figure V-22.

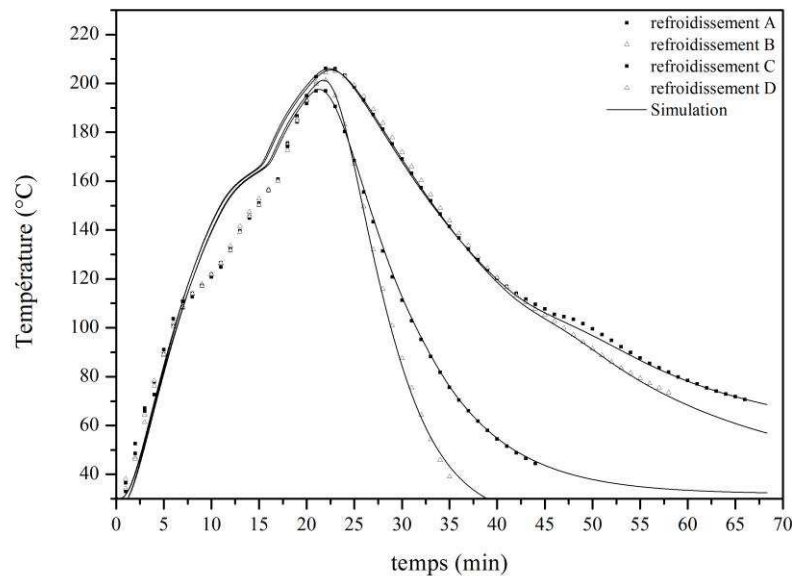


Figure V-22. Confrontation des résultats expérimentaux à la modélisation pour différents types de refroidissement

Le modèle de cristallisation intégré au calcul de  $C_{p\text{ apparent } R}(T)$  permet une bonne description du palier de cristallisation dans chaque cas. Pour le refroidissement de type A, le palier de cristallisation est légèrement sous estimé. Le phénomène est moins important dans le cas du refroidissement de type B. Pour les refroidissements de type C et D, la cristallisation est trop faible pour être observée. Compte tenu de la précision relative de la mesure lors de la mise en œuvre et de l'erreur observée sur les taux de transformations calculés, ce comportement semble cohérent. Un point particulièrement satisfaisant est que la largeur du palier de cristallisation est bien respectée, ce qui confirme que l'utilisation de  $C_{p\text{ apparent } R}(T)$  permet d'estimer le début et la fin de la cristallisation de façon précise.

Si l'on s'intéresse maintenant à la qualité de la simulation, la méthode proposée, qui consiste à déterminer les coefficients de convection à partir d'une évolution de  $C_{pR}(T)$ , semble validée. En effet, en conservant les mêmes coefficients lorsque l'on introduit les changements d'état à travers  $C_{p\text{ apparent } R}(T)$ , la fin du diagramme t-T est fidèlement représentée. Cette observation confirme donc que le modèle prend bien en

considération la quantité d'énergie dégagée par la cristallisation de chaque couche. La Figure V-23 illustre cette observation.

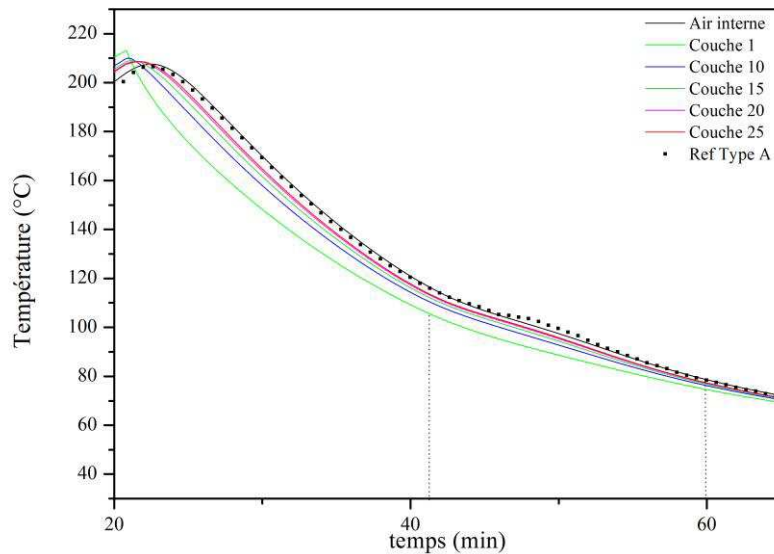


Figure V-23. Température des différentes couches lors de la cristallisation pour le refroidissement de type A

Par conséquent, on peut envisager l'introduction du modèle de cristallisation dans le code calcul. Dans cette configuration un vecteur  $C_p \text{ apparent}(T)$  contenant les informations liées aux changements d'état et calculé à  $T^{n-1}$  sera construit au fur et mesure que le calcul progresse.

En outre, une cinétique de fusion simple basée sur une approche statistique pourrait également être envisagée, afin de s'affranchir d'introduire des données obtenues par DSC, utilisant des rampes linéaires. Néanmoins, il est d'abord primordial de considérer une modification des équations traitant la phase de chauffe afin de mieux appréhender la description du palier de fusion.

## V-5 Autres exemples d'application -Etude paramétrique-

Nous avons montré que le modèle thermique en cours de développement permet une bonne représentation des données expérimentales. Si la phase de chauffe nécessite encore certaines modifications, la phase de refroidissement semble, elle, être gérée de manière adéquate.

L'application du modèle montre également le rôle déterminant des coefficients de convection sur la prise en compte des phases de chauffe et de refroidissement. En effet, en phase de refroidissement, nous avons observé une augmentation du coefficient de convection lorsque l'on accélère le refroidissement.

Dans l'optique de simuler le procédé, on peut se poser la question de l'influences des conditions expérimentales sur ces coefficients. En effet, si l'on souhaite élargir le domaine d'application du modèle, on doit pouvoir estimer ces coefficients de façon précise.

Afin de mieux comprendre leur évolution en fonction de différents paramètres tels que la température du four, le temps de cycle, le type de moule utilisé, le type de polymère mis en œuvre ou encore l'épaisseur de la pièce, nous avons réalisé une série de modélisation en s'appuyant sur les résultats expérimentaux présentés précédemment mais également sur d'autres données obtenues sous diverses conditions expérimentales.

Pour ce faire, nous allons utiliser en parallèle du PLA, un polypropylène (PP) qui facilite l'observation de la cristallisation sur les diagrammes t-T. En effet, sa cinétique étant beaucoup plus rapide, un palier de cristallisation est obtenu quelque soit le type de refroidissement. Afin de déterminer les fonctions  $C_p \text{ apparent}(T)$  du PP, nous avons utilisé comme précédemment des essais DSC réalisés à 10°C/min et le

modèle de cristallisation. Les paramètres de l'équation de Nakamura pour un PP ayant été trouvés dans la littérature [194].

### V-5.1 Influence de la température de consigne

Nous avons présenté précédemment trois essais à différentes températures de consigne (§V-3.1.1), pour une pièce en PLA de 5mm mise en œuvre dans un moule en acier. Un refroidissement de type D ayant été appliqué dans chaque cas.

Les meilleurs paramètres de convection permettant de décrire chaque cas sont présentés dans le Tableau V-9 et sur la Figure V-24, sont rapportés les résultats de la modélisation.

Tableau V-9. Paramètres du modèle pour différentes températures de consigne

| Polymère | Type de moule | Temps de chauffe (min) | Epaisseur (mm) | $T_{consigne}$ (°C) | $h_{amc}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{amr}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{pa}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $T_{extérieur}$ (°C) |
|----------|---------------|------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| PLA      | Acier         | 20                     | 5              | 225                 | 20                             | 55                             | 1                             | 20                   |
| PLA      | Acier         | 20                     | 5              | 260                 | 21                             | 55                             | 1                             | 20                   |
| PLA      | Acier         | 20                     | 5              | 275                 | 22                             | 55                             | 1                             | 20                   |

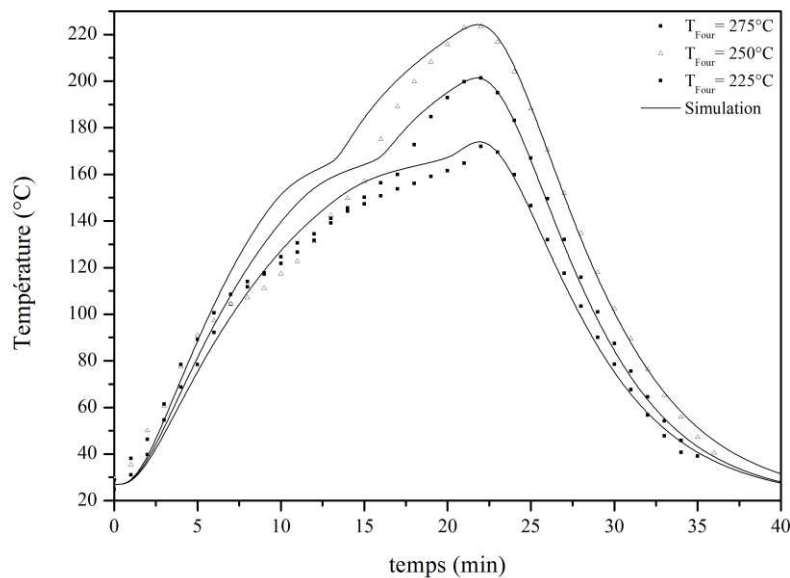


Figure V-24. Confrontation des résultats expérimentaux à la modélisation pour différentes températures de consigne

Nous pouvons observer que la valeur de  $h_{amc}$  ne varie quasiment pas lorsque l'on change la température de consigne. Ce comportement semble cohérent puisque le type de convection dans le four ne varie pas.

De la même manière,  $h_{amr}$  reste constante puisque le même type de refroidissement est utilisé dans chaque cas.

La température de consigne ne semble donc pas avoir une influence importante sur les coefficients de convection.

## V-5.2 Influence du temps de chauffe

Afin d'observer l'influence du temps de chauffe ( $t_{switch}$ ) sur les paramètres de convection, nous avons réalisé trois pièces en PP de 2mm dans un moule en aluminium avec des temps de chauffe de 12min, 15min et 20min. Un refroidissement de Type C a été utilisé dans chaque cas. Les paramètres pour le moule en aluminium sont présentés en Annexe H et les paramètres du PP en Annexe J.

Les meilleurs paramètres de convection permettant de décrire chaque cas sont présentés dans le Tableau V-10 et sur la Figure V-25 sont rapportés les résultats de la modélisation.

Tableau V-10. Paramètres du modèle pour différents temps de chauffe

| Polymère | Type de moule | Temps de chauffe (min) | Épaisseur (mm) | $T_{consigne}$ (°C) | $h_{amc}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{amr}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{pa}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $T_{extérieur}$ (°C) |
|----------|---------------|------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| PP       | Alu           | 12                     | 2              | 265                 | 41                             | 45                             | 1                             | 35                   |
| PP       | Alu           | 15                     | 2              | 265                 | 41                             | 45                             | 1                             | 35                   |
| PP       | Alu           | 20                     | 2              | 265                 | 41                             | 45                             | 1                             | 35                   |

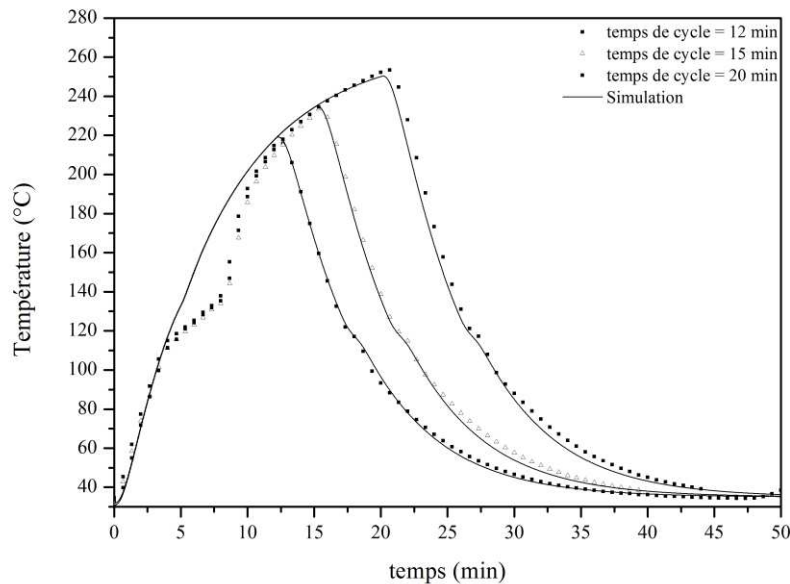


Figure V-25. Confrontation des résultats expérimentaux à la modélisation pour différents temps de chauffe

On constate, que pour chaque temps de chauffe, les coefficients de convection  $h_{amc}$  et  $h_{amr}$  sont constants. On peut donc penser que le temps de chauffe a peu d'influence sur les coefficients de convection.

Néanmoins, les valeurs de  $h_{amc}$  sont quasiment doublées en comparaison des essais précédents sur le PLA. Il y a donc un facteur qui fait varier  $h_{amc}$  parmi les paramètres modifiés pour ces essais, à savoir le type de moule, le type de polymère ou l'épaisseur de la pièce.

En ce qui concerne  $h_{amr}$ , les valeurs obtenues sont légèrement supérieures à la valeur observée précédemment avec le PLA (§V-4.2.1.3) pour le même type de refroidissement mais avec un moule en acier. De la même manière, un des paramètres cités ci-dessus influence donc  $h_{amr}$ .

On notera également que le palier de fusion simulé pour le PP semble beaucoup plus court et bien plus éloigné des résultats expérimentaux que pour le cas du PLA. Le palier de cristallisation est par contre très bien représenté dans chaque cas. Ce qui confirme, une fois de plus, la validité du modèle de cristallisation.

### V-5.3 Influence du type de moule

Dans l'optique d'étudier l'influence du matériau du moule utilisé, nous avons réalisé une pièce en PP de 2mm dans un moule en aluminium, puis une autre dans un moule en acier. Un refroidissement de type C a été utilisé dans chaque cas.

Les meilleurs paramètres de convection permettant de décrire chaque cas sont présentés dans le Tableau V-11 et sur la Figure V-26 sont rapportés les résultats de la modélisation.

Tableau V-11. Paramètres du modèle pour différents types de moules

| Polymère | Type de moule | Temps de chauffe (min) | Épaisseur (mm) | $T_{consigne}$ (°C) | $h_{amc}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{amr}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{pa}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $T_{extérieur}$ (°C) |
|----------|---------------|------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| PP       | Alu           | 20                     | 2              | 265                 | 41                             | 45                             | 1                             | 35                   |
| PP       | Acier         | 20                     | 2              | 270                 | 41                             | 40                             | 1                             | 35                   |

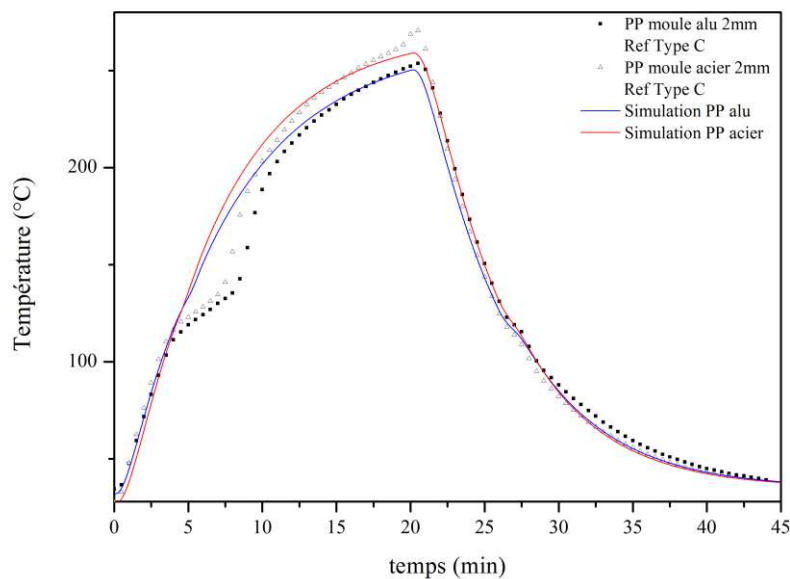


Figure V-26 Confrontation des résultats expérimentaux à la modélisation pour différents types de moules

On constate que les coefficients de convection obtenus sont relativement proches pour les deux types de moules. Seule la valeur  $h_{amr}$  est un peu plus élevée pour le moule en aluminium. Cette différence de 5 W/m<sup>2</sup>K est certes non négligeable, mais comme nous l'avons mentionné précédemment plus  $h_{amr}$  est élevé, moins ces variations ont d'influence sur la simulation. Si l'on prend en compte l'erreur expérimentale, on peut donc considérer que le type de moule a peu d'influence sur le paramètre de convection.

En ce qui concerne les paliers de fusion et de cristallisation, les mêmes observations que précédemment sont valables pour chaque type de moule.

### V-5.4 Influence du type de polymère

Afin d'étudier l'influence du type de polymère mis en œuvre sur le modèle, nous avons réalisé deux pièces de 2mm dans un moule en aluminium. Une pièce en PP et une pièce en PLA. Un refroidissement de type C est utilisé dans chaque cas.

Les meilleurs paramètres de convection permettant de décrire chaque cas sont présentés Tableau V-12 et sur la Figure V-27 sont rapportés les résultats de la modélisation.

Tableau V-12. Paramètres du modèle pour différents polymères

| Polymère | Type de moule | Temps de chauffe (min) | Épaisseur (mm) | $T_{consigne}$ (°C) | $h_{amc}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{amr}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{pa}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $T_{extérieur}$ (°C) |
|----------|---------------|------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| PP       | Alu           | 15                     | 2              | 265                 | 41                             | 45                             | 1                             | 35                   |
| PLA      | Alu           | 15                     | 2              | 250                 | 38                             | 48                             | 1                             | 35                   |

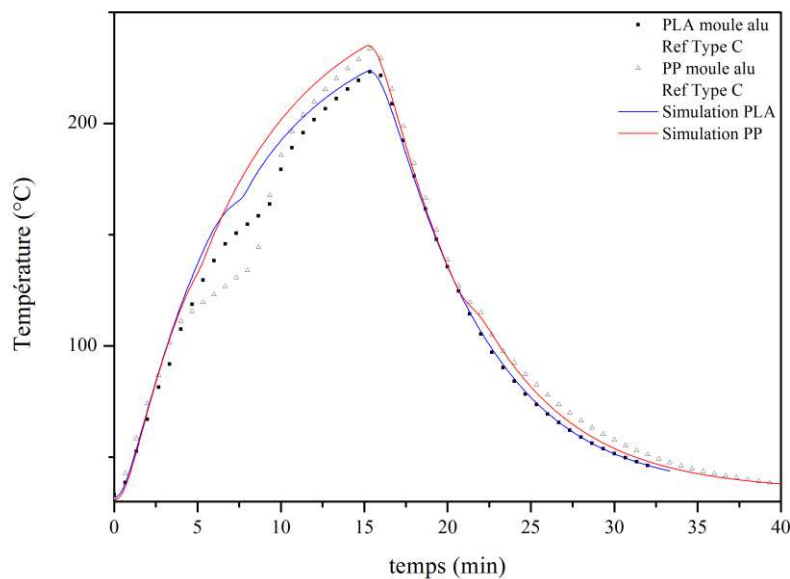


Figure V-27. Confrontation des résultats expérimentaux à la modélisation pour différents polymères

On observe que  $h_{amc}$  et  $h_{amr}$  varient très peu d'un polymère à l'autre. Il semble donc que le type de polymère mis en œuvre n'influence pas le coefficient de convection.

Concernant les paliers de fusion, on peut observer nettement les différences entre le PLA et le PP. Les écarts étant beaucoup plus importants dans le cas du PP. Concernant le palier de cristallisation, il n'est observé que pour le PP et il reste très bien représenté.

### V-5.5 Influence de l'épaisseur

Enfin, nous avons réalisé quatre pièces en PP dans un moule en aluminium afin d'observer l'influence de l'épaisseur sur les paramètres de convection. Pour cela, nous avons travaillé avec les quantités de matières nécessaires à la réalisation de pièces comprises entre 2mm et 5mm. Un refroidissement de type C a été utilisé dans chaque cas. Suite à leur mise en œuvre, les pièces ont été mesurées afin de vérifier leurs conformités selon le même protocole que précédemment (§V-3.2).

Les meilleurs paramètres de convection permettant de décrire chaque cas sont présentés Tableau V-13 et sur la Figure V-28 sont rapportés les résultats de la modélisation.

Tableau V-13. Paramètres du modèle pour différentes épaisseurs

| Polymère | Type de moule | Temps de chauffe (min) | Épaisseur (mm) | $T_{consigne}$ (°C) | $h_{amc}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{amr}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $h_{pa}$ (W/m <sup>2</sup> K) | $T_{extérieur}$ (°C) |
|----------|---------------|------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| PP       | Alu           | 15                     | 2              | 265                 | 41                             | 45                             | 1                             | 35                   |
| PP       | Alu           | 15                     | 3              | 265                 | 40                             | 42                             | 1                             | 35                   |
| PP       | Alu           | 15                     | 4              | 265                 | 36                             | 38                             | 1                             | 35                   |
| PP       | Alu           | 15                     | 5              | 265                 | 27                             | 36                             | 1                             | 35                   |

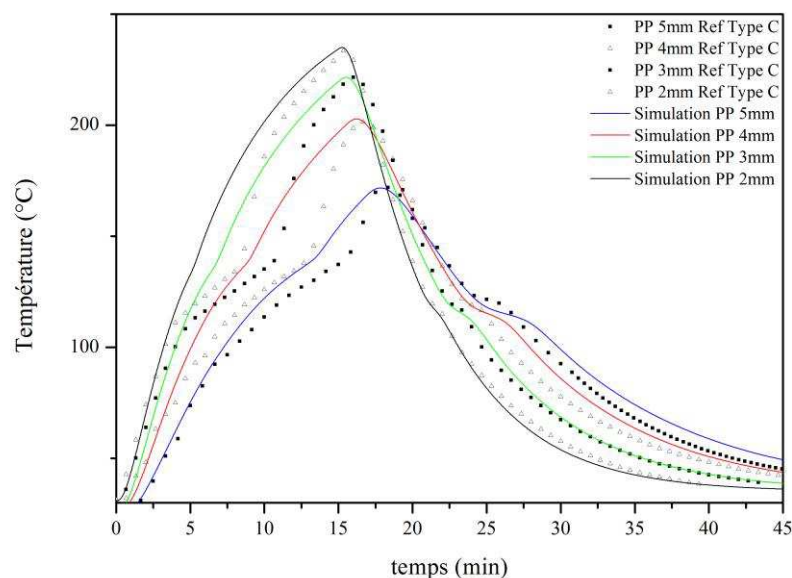


Figure V-28. Confrontation des résultats expérimentaux à la modélisation pour différentes épaisseurs de pièces

On observe que les valeurs de  $h_{amc}$  et  $h_{amr}$  diminuent fortement lorsque l'on augmente l'épaisseur de la pièce. On remarque que plus l'épaisseur augmente plus les écarts sur  $h_{amc}$  sont importants. Pour  $h_{amr}$  les écarts restent relativement consistants d'une épaisseur à l'autre. Il est également intéressant de noter que plus l'épaisseur augmente plus la représentation du palier de fusion s'améliore. Inversement, la représentation du palier de cristallisation se dégrade pour les pièces épaisses.

L'épaisseur de la pièce en formation apparaît donc comme un paramètre influençant les coefficients de convection que ce soit pour la phase de chauffage ou pour la phase de refroidissement.



## V-5.6 Synthèse de l'étude paramétrique

L'étude paramétrique nous a permis d'observer que la modification de la majorité des paramètres n'engendre pas ou peu de variation des coefficients de convection. Seule l'épaisseur de la pièce semble les influencer.

Il est difficile de déterminer les causes exactes de l'évolution des coefficients de convection avec l'épaisseur, d'autant que les variations observées sont assez importantes. De plus, il existe peu d'étude dans la littérature ayant abordé concrètement cet aspect. Il y a donc peu de matériel sur lequel s'appuyer.

Néanmoins, on peut citer les travaux de Pérot [23] et Muller [24] qui proposent un axe intéressant.

Dans leurs études, ils ont réalisé des mesures de flux de chaleur à la surface du moule durant la mise en œuvre (pièce en copolymère éthène-propène et PA6, de 3mm dans un moule en aluminium). A partir de ces mesures de flux et de mesures de températures, ils ont déduit l'évolution des coefficients de convection pour la phase de chauffe et pour la phase de refroidissement, en fonction du temps de cycle.

L'analyse de leurs résultats montre deux phénomènes importants. D'une part, les coefficients de convection présentent une évolution sinusoïdale avec des variations comprises entre 40 et 20 W/m<sup>2</sup>K en phase de chauffe et entre 25 et 50 W/m<sup>2</sup>K en phase de refroidissement (pour un refroidissement équivalent au type C). Ils attribuent ces observations à la circulation non-uniforme de l'air autour du moule, due à sa double rotation. En effet, on peut penser que l'échange thermique est plus important lorsque le moule passe plus près de la source de chaleur ou de la zone de refroidissement.

D'autre part, leurs mesures en phase de chauffe montrent que lorsque le polymère est totalement fondu, la température de l'air interne est supérieure à la température à la surface du moule d'environ 20°C et le flux de chaleur devient négatif. Ils attribuent cette observation à des phénomènes de rayonnement thermique provenant du moule. Ainsi, ils proposent que l'échange radiatif entre le moule et l'air interne devienne prépondérant face aux phénomènes purement convectifs, expliquant ainsi le refroidissement des parois du moule. Ils suggèrent également que cet échange soit facilité par la transparence de la matière à l'état fondu. En phase de refroidissement, l'échange radiatif se poursuit jusqu'à ce que le polymère cristallise, limitant ainsi le rayonnement en devenant opaque.

Si l'on se base sur ces observations, lorsque l'on augmente l'épaisseur de la pièce, le thermocouple mesurant la température de l'air interne sera sujet à des radiations thermiques moins importantes. En effet, on peut considérer qu'une plus grande partie de ces rayonnements sera absorbée par la matière. Ainsi, le coefficient de convection sera diminué puisque la quantité de chaleur apportée au centre du moule sera moins importante.

Cette théorie semble donc cohérente avec les résultats observés dans notre étude, d'autant que les variations de  $h_{amc}$  sont plus importantes que les variations de  $h_{amr}$ . Néanmoins, la modélisation des échanges radiatifs reste très complexe et leur introduction à la modélisation thermique semble difficile à mettre en place.

En revanche, l'utilisation d'une fonction sinusoïdale pour représenter l'évolution de  $h_{amc}$  et  $h_{amr}$  comme cela a été mesuré, semble être une approche intéressante. En effet, par ce biais, l'influence des variations des  $h_{am}$  serait limitée et rendrait la modélisation plus flexible. Ainsi, en faisant varier l'amplitude et la fréquence, une série de paramètres fonctionnant sous diverses conditions pourrait être déterminée. Cependant, le même type de fonction doit être envisagé pour la température du four et de l'air externe qui entrent en compte dans le calcul des coefficients de convections.

## V-6 Synthèse de l'étude

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la modélisation thermique du procédé de rotomoulage. A l'aide d'un modèle en cours de développement, nous avons testé la validité des modèles de dégradation et de cristallisation précédemment développés, en comparant les résultats obtenus à une série de données expérimentales.

Cette étude nous a permis de montrer que le modèle de dégradation thermique, tel que nous l'avons construit, ne permet pas de prédire la masse moléculaire à l'approche de la cristallisation. En effet, nos prédictions suggèrent qu'il sous estime fortement la dégradation. Nous avons attribué ce comportement aux hypothèses réalisées lors de l'étude expérimentale, qui ne permettent pas de tenir compte de l'influence des produits de dégradation et du confinement de la matière en condition de mise en œuvre. Ainsi, nous avons suggéré qu'une étude mécanistique détaillée serait mieux adaptée pour décrire les phénomènes impliqués.

Concernant le modèle de cristallisation, les résultats sont beaucoup plus satisfaisants. En effet, l'application du modèle de Nakamura, à partir des paramètres déterminés dans le chapitre précédent, permet une bonne prédiction des taux de transformation ainsi que de l'enthalpie de cristallisation pour différentes conditions de refroidissement. Néanmoins, nous avons tout de même observé de faibles variations entre l'expérience et le modèle. Nous les avons attribuées à de probables écoulements locaux qui accélèrent la cinétique de cristallisation et qui semblent observables sur nos clichés de microscopie.

Pour terminer, nous avons réalisé une brève étude paramétrique afin d'estimer la validité du modèle thermique, en vue de l'introduction du modèle de cristallisation. Nous avons montré que le modèle nécessite certaines modifications. En premier, l'étude de la fusion doit être reprise afin d'améliorer la description du palier sur le diagramme t-T. Ensuite, une méthode de mesure expérimentale fiable doit être mise au point afin de valider convenablement le modèle. Enfin, l'utilisation de fonctions sinusoïdales pour les coefficients de convection, pour la température du four ainsi que pour la température externe est à envisager.



## Conclusion & Perspectives

Ce travail de thèse repose principalement sur l'étude de la thermodégradation du PLA en condition de mise en œuvre et son influence sur la cinétique de cristallisation. L'objectif étant de proposer un modèle permettant de prédire la formation de la microstructure et pouvant s'intégrer à un code de calcul visant à simuler le procédé de rotomoulage.

Dans la première partie de ce travail nous nous sommes intéressés à la thermodégradation du PLA et plus particulièrement de la résine NW30. Une étude simple basée sur des essais thermogravimétriques et chromatographiques a été réalisée. Cette étude nous a permis de montrer que la présence d'oxygène influence fortement la dégradation thermique. Nous avons constaté qu'en absence d'oxygène la dégradation est quasiment nulle dans chacun des cas exposés. Dès lors que l'on introduit de l'oxygène dans le milieu, la dégradation débute et se caractérise principalement par une diminution de la masse moléculaire. Plus l'on augmente la quantité d'oxygène plus la dégradation est accélérée.

A partir de ces observations nous avons proposé un mécanisme basé sur un amorçage oxydatif, suivi d'une propagation par *Trans*-estérification, réaction bien connue dans le domaine du PLA. Cependant, cette proposition reste purement spéculative et nécessite de plus ample analyse pour être vérifiée. Essentiellement, on peut citer la détermination des produits de dégradation qui apparaît primordiale pour une meilleure compréhension du mécanisme.

Enfin, nous avons proposé un modèle permettant de décrire la dégradation thermique en condition isotherme sous air. Ce modèle généraliste, est principalement basé sur un mécanisme de coupures de chaînes statistiques, couplé à un mécanisme de recombinaison lié à la notion d'équilibre des réactions de *Trans*-estérification. Les résultats obtenus par la modélisation sont très encourageants et le modèle permet de décrire avec précision la dégradation isotherme dans les conditions expérimentales considérées.

La seconde partie de ce travail a consisté à caractériser la phase cristalline de la résine NW30 et à étudier sa cinétique de cristallisation en fonction de la masse moléculaire. Ces travaux ont eu pour objectif de proposer un modèle permettant de décrire la formation de la microstructure en condition non-isotherme pour des refroidissements non-linéaires.

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé une approche originale basée sur l'hydrolyse du PLA, permettant d'obtenir des échantillons comparables de masses moléculaires différentes.

Tout d'abord, nous nous sommes attachés à démontrer le polymorphisme de la résine NW30 et nous avons proposé une méthode permettant de quantifier le taux des formes  $\alpha'$  et  $\alpha$  produit en fonction de la température de cristallisation.

Nous avons ensuite montré l'influence du polymorphisme sur les propriétés thermiques et morphologiques du matériau. Ainsi, nous avons pu déterminer les propriétés thermodynamiques de la résine NW30 en fonction de la masse moléculaire.

D'une part, nous avons estimé les températures de fusion thermodynamique ( $T_f^0$ ) de chaque forme cristalline et leurs évolutions en fonction de la masse moléculaire ont été décrites par le modèle de *Broadhurst*.

D'autre part, l'enthalpie de cristallisation pour un taux de transformation de 100% ( $\Delta H_{c100\%}$ ) a été corrélée à la masse moléculaire par une relation linéaire, en émettant l'hypothèse que le polymorphisme du PLA avait peu d'effet sur sa valeur.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la cinétique de cristallisation en considérant l'existence de chacune des formes cristallines, mais également la masse moléculaire au travers de la variation des  $T_f^0$ . A partir d'analyse en condition isotherme et non-isotherme, nous avons montré que la forme  $\alpha'$  et la forme  $\alpha$  présentent des cinétiques de cristallisation particulières. Par conséquent, nous avons proposé une équation modifiée, basée sur le modèle de Nakamura, qui permet d'estimer avec une bonne précision le taux de transformation réel à la fin de la cristallisation ainsi que de quantifier le taux de chacune des formes  $\alpha'$  et  $\alpha$ . Néanmoins, la qualité de la cinétique de cristallisation reste relativement faible et les différents paramètres ne peuvent pas être corrélés à la masse moléculaire.

Dans l'optique d'améliorer la modélisation nous avons donc proposé une méthode numérique. Cette démarche, initialement développée par Patel et al., est basée sur la méthode inverse et utilise l'algorithme de *Levenberg-Marquart* afin de déterminer les meilleurs paramètres pour une série de vitesse de refroidissement.

Outre une bien meilleure représentation des résultats expérimentaux, cette méthode nous a surtout permis de corrélérer, entre eux, les paramètres de cristallisation en fonction de la masse moléculaire par une équation simple. Cette équation est basée sur la proportionnalité entre la vitesse de croissance (ou les constantes cinétiques) et la longueur de la chaîne macromoléculaire. Ainsi, nous avons à disposition un modèle permettant d'estimer les paramètres de cristallisation à appliquer pour un degré de dégradation particulier. De plus, en intégrant certaines considérations (cristallisation secondaire) ce modèle pourrait être facilement étendu à d'autres polymères.

Enfin, dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés au rotomoulage du PLA et la modélisation thermique du procédé.

Tout d'abord, nos résultats expérimentaux montrent que pour obtenir une pièce de qualité, la matière doit être chauffée autour de 200°C et un refroidissement très lent apparaît nécessaire afin d'obtenir une pièce totalement cristallisée. Par conséquent, l'utilisation d'un agent nucléant ou un traitement thermique secondaire serait avantageux pour le rotomoulage du PLA. De plus, nous avons observé que le PLA subit une dégradation importante au cours de sa mise en œuvre, avec une diminution de sa masse moléculaire de l'ordre de 20%. Des méthodes visant à minimiser cette dégradation sont donc à envisager. On peut penser à la mise en œuvre sous atmosphère neutre ou encore à l'utilisation d'antioxydant afin de stabiliser le PLA.

Dans la phase de modélisation, nous avons tout d'abord vérifié la validité des modèles de thermodégradation et de cristallisation à l'aide d'un modèle thermique permettant de décrire le diagramme t-T.

Le modèle de thermodégradation n'a pas pu être validé en condition de mise en œuvre. En effet, de forts écarts sont observés entre les prédictions et les mesures effectuées sur les pièces rotomoulées. Nous avons attribué ces différences aux considérations expérimentales qui ne tiennent pas compte du confinement de la matière lors du rotomoulage. Cela confirme la nécessité d'appréhender la dégradation thermique d'une manière mécanistique en tenant compte des produits de dégradation formés et de leur possible influence sur le milieu réactionnel.

Le modèle de cristallisation semble, lui, bien adapté afin de décrire la formation de la microstructure en condition de mise en œuvre. Son intégration au code de calcul peut donc être envisagé.

Néanmoins, l'application du modèle thermique à diverse cas, montre qu'il y a encore un travail nécessaire quand à la description du palier de fusion, celui-ci n'étant pas représenté de manière précise.

Enfin, nous avons tenu à vérifier la validité de la modélisation thermique, telle qu'elle est définie à ce jour. Pour cela, nous avons fait varier différents paramètres expérimentaux et nous avons suivi leur influence sur deux coefficients de convection qui sont logiquement constants et nécessitent d'être déterminés si l'on souhaite étendre l'utilisation de ce type de simulation.

Ainsi, nous avons démontré que seule l'épaisseur de la pièce engendre des variations significatives des coefficients de convection. Ces observations rejoignent certains travaux réalisés par Pérot et Muller, et semblent pouvoir être attribuées à l'existence de phénomènes radiatifs lorsque le polymère est à l'état liquide ou encore à la double rotation du moule qui complexifie les échanges thermiques. Si l'on s'appuie sur leur conclusion, il apparaît nécessaire d'utiliser un dispositif anti-rayonnement afin d'obtenir une meilleure mesure de la température de l'air interne, mais également d'appliquer une fonction sinusoïdale pour représenter les coefficients de convections et ainsi de s'affranchir de certaines variations dues à des probables transferts thermiques en 2D liés à la double rotation du moule.

Les perspectives de ce travail sont donc multiples, autant du point de vue du matériau que de celui du procédé :

- Dans le cas de la cristallisation du PLA, plusieurs axes peuvent être envisagés. Tout d'abord, il apparaît nécessaire de confirmer la validité du modèle proposé, notamment la considération du polymorphisme, pour différent type de PLA. Pour cela, on peut envisager de réaliser une étude similaire sur des résines contenant différents taux de D et ainsi pouvoir considérer l'influence de la stéréoisométrie sur la cristallisation. On peut également envisager de s'intéresser à la cristallisation froide afin de vérifier que les mêmes hypothèses sont valables.
- Concernant la thermodégradation, une étude détaillée du mécanisme de dégradation du PLA aux températures de mise en œuvre serait judicieuse. La compréhension des phénomènes impliqués serait d'ailleurs bénéfique à de nombreux procédés de mise en œuvre. Pour cela, nous suggérons qu'une caractérisation précise des produits de dégradation soit réalisée en présence et en absence d'oxygène (GC-MS, RMN...), afin de travailler à une modélisation tenant compte de toutes les réactions potentielles.
- Dans l'optique de développer des produits rotomoulés à partir de PLA, une campagne d'essais mécaniques doit être envisagée. Ainsi des relations structures-propriétés pourront être mise en place permettant d'ajuster le choix des paramètres de mise en œuvre. On peut également envisager d'utiliser des résines modifiées (plastifiants, agents nucléant) qui permettront d'élargir les domaines d'application pour ce matériau.
- En vue de l'optimisation du procédé, il apparaît primordial de développer un système de mesure de la température de l'air interne reproductible et permettant de s'affranchir des nombreux phénomènes parasitant, tel que le rayonnement thermique ou encore l'influence de la poudre en rotation.
- Dans la partie modélisation thermique, certaines considérations doivent être reprises afin d'améliorer plus particulièrement la représentation du palier de fusion et pouvoir ainsi déterminer la fin du changement d'état avec précision.
- Des modifications du code sont également à envisager afin d'introduire une évolution sinusoïdale pour les paramètres de convection, mais aussi de la température du four et de la température externe.
- Le couplage du modèle thermique aux modèles de coalescence et densification permettrait également de rendre la simulation plus efficace. En effet, elle permettrait de déterminer le temps nécessaire à la disparition totale des bulles d'air suite à la fusion et ainsi d'ajuster le temps de cycle.
- Enfin, on peut également envisager d'étendre la modélisation au cas 2D (voir 3D) de manière à pouvoir considérer les géométries de moules complexes (notamment celles ne présentant aucune symétrie).



# Annexes

## A. Compilation de valeurs de $T_f^0$

| <i>Auteurs</i>                          | <i>Mn</i><br>(g/mol.10 <sup>-3</sup> ) | <i>PO</i>   | <i>T<sub>f</sub><sup>0</sup></i> (°C) | <i>Remarques</i>   |
|---|--|-------------|---------------------------------------|--|
| <b>Abe et al. [136]</b>                 | 89                                     | 1           | 215                                   | Calculé à partir de NLHW                                 |
|   | 78                                     | 0,98        | 209                                   |  |
|   | 88                                     | 0,96        | 200                                   |  |
|   | 65                                     | 0,90        | 184                                   |  |
| <b>Abe et al. [137]</b>                 | 17                                     | 1           | 224,8                                 | Calculé à partir de NLHW                                 |
|   | 49                                     | 1           | 226,6                                 |  |
|   | 89                                     | 1           | 227,1                                 |  |
|   | 334                                    | 1           | 227,4                                 |  |
| <b>Baratian et al. [114]</b>            | 82                                     | 0,97 (L,D)  | 191                                   | Calculé à partir de LHW                                  |
|   | 75                                     | 0,94 (L,D)  | 174                                   |  |
|   | 66                                     | 0,97 (meso) | 200                                   |  |
|   | 64                                     | 0,94 (meso) | 187                                   |  |
|   | 66                                     | 0,88 (meso) | 166                                   |  |
| <b>Vasanthakumari et Pennings [141]</b> |  |             | 207                                   |  |
| <b>Huang et al. [113]</b>               | 66                                     | 1           | 214 - 215                             | Calculé à respectivement partir de Gibbs-Thomson et NLHW |
|   | 66                                     | 0,97        | x - 200                               |  |
|   | 64                                     | 0,94        | 187 - 192                             |  |
|   | 66                                     | 0,88        | 166 - 164                             |  |
| <b>Innace et Nicolais [135]</b>         |  |             | 206,2                                 |  |
| <b>Tsuji [121]</b>                      | 560                                    | 1           | 210,4                                 | Calculé à partir de LHW                                  |
|   | 104                                    | 1           | 191,7                                 |  |
|   | 31                                     | 1           | 180,9                                 |  |
|   | 9                                      | 1           | 169,3                                 |  |
|   | 60                                     | 0,97        | 181,9                                 |  |
|   | 96                                     | 0,95        | 172,1                                 |  |
|   | 80                                     | 0,92        | 157,7                                 |  |
| <b>Kalb et Pennings [82]</b>            |  |             | 215                                   |  |
| <b>Ikada et al. [195]</b>               | 610                                    |             | 205                                   |  |
| <b>He et al.[130]</b>                   | 74,2                                   | 1           | 180,3 – 201,3                         | Calculé respectivement à partir de LHW et NLHW           |
|   | 55,6                                   | 1           | 175,4 – 192,2                         |  |
|   | 25,7                                   | 1           | 171,4 – 183,5                         |  |



## B. Compilation des paramètres d'Hoffman et Lauritzen

| Auteurs                                 | $M_n$ (g/mol)<br>.10 <sup>-3</sup> ) | PO                 | $G_{oII}$ (μm/min)   | $G_{oIII}$ (μm/min)   | $K_gI$ (K <sup>2</sup> )<br>.10 <sup>-5</sup> ) | $K_gII$ (K <sup>2</sup> )<br>.10 <sup>-5</sup> ) | $K_gIII$ (K <sup>2</sup> )<br>.10 <sup>-5</sup> ) | Remarques   |
|---|--------------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|---|--|---|---|
| <b>Vasanthakumari et Pennings [141]</b> | $M_v=690k$                           | 1                  | $1,56 \cdot 10^{-7}$ |                       |   | 2,34   |   |   |
|   | $M_v=350k$                           | 1                  | $1,63 \cdot 10^{-7}$ |                       | 4,87  | 2,29   |   | $T_f^0=207^\circ\text{C}$                         |
|   | $M_v=260k$                           | 1                  | $2,4 \cdot 10^{-7}$  |                       |   | 2,37   |   |   |
|   | $M_v=150k$                           | 1                  | $3,38 \cdot 10^{-7}$ |                       |   | 2,44   |   |   |
| 17                                      | 1                                    | $27 \cdot 10^{-9}$ |                      |                       | 4,64  |  |   |   |
| <b>Abe [137]</b>                        | 49                                   | 1                  | $23,3 \cdot 10^{-9}$ |                       |   | 4,79   |   | $T_f^0$ calculé pour chaque échantillon avec NLHW |
|   | 89                                   | 1                  | $22,1 \cdot 10^{-9}$ |                       |   | 4,97   |   |   |
|   | 334                                  | 1                  | $15,3 \cdot 10^{-9}$ |                       |   | 5,01   |   |   |
|   | 78                                   | 0,98               | $17 \cdot 10^{-9}$   |                       | 4,52  | 2,41   | 4,78  |   |
| <b>Abe [136]</b>                        | 88                                   | 0,96               | $16,8 \cdot 10^{-9}$ |                       | 4,37  | 2,38   | 4,58  | $T_f^0$ calculé pour chaque échantillon avec NLHW |
|   | 65                                   | 0,90               | $13,4 \cdot 10^{-9}$ |                       | 2,36  | 1,28   | 2,33  |   |
|   | 89                                   | 1                  | $20,8 \cdot 10^{-9}$ |                       | 6,32  | 3,46   | 7,01  |   |
|   | 66                                   | 1                  | $5,4 \cdot 10^{-4}$  |                       |   | 1,92   |   |   |
| <b>Di Lorenzo [133, 138]</b>            | $M_w=101k$                           |                    |                      |                       | 4,38  | 5,97   | 1,85  | $T_f^0=207^\circ\text{C}$                         |
| <b>Huang [113]</b>                      | 66                                   | 1                  |                      |                       |   | 2,4  |   | $T_f^0=200^\circ\text{C}$                         |
|   | 66                                   | 0,97               |                      |                       |   | 2  |   |   |
|   | 64                                   | 0,94               |                      |                       |   | 2,1  |   |   |
|   | 66                                   | 0,88               |                      |                       |   | 1,1  |   |   |
| <b>Innace et Nicolais [135]</b>         |                                      |                    |                      |                       |   | 2,92   | 8,91  | $T_f^0=206,2^\circ\text{C}$ avec LHW              |
| <b>Tsuji [121]</b>                      | 560                                  | 1                  | $1,79 \cdot 10^{-7}$ |                       |   | 2,52   | 4,73  | $T_f^0=212^\circ\text{C}$                         |
|   | 104                                  | 1                  | $3,98 \cdot 10^{-7}$ | $1,78 \cdot 10^{-10}$ |   | 2,55   | 5,51  |   |
|   | 31                                   | 1                  | $2,42 \cdot 10^{-7}$ | $48,1 \cdot 10^{-4}$  |   | 2,27   | 5,45  |   |
|   | 9                                    | 1                  |                      | $53,2 \cdot 10^{-4}$  |   |  | 4,6   |   |
|   | 60                                   | 0,97               | $7,26 \cdot 10^{-7}$ | $11,9 \cdot 10^{-4}$  |   | 2,84   | 6,63  |   |
|   | 96                                   | 0,95               | $3,97 \cdot 10^{-8}$ | $3,93 \cdot 10^{-12}$ |   | 3,88   |   |   |
|   | 80                                   | 0,92               | $5,91 \cdot 10^{-9}$ |                       |   | 5,25   |   |   |
| <b>Tsuji [121]</b>                      | 560                                  | 1                  | $1,33 \cdot 10^{-7}$ |                       |   | 2,35   | 4,49  | Avec $T_f^0$ calculé pour chaque échantillon      |
|   | 104                                  | 1                  | $1,79 \cdot 10^{-6}$ | $1,19 \cdot 10^{-10}$ |   | 1,25   | 3,18  |   |
|   | 31                                   | 1                  | $5,40 \cdot 10^{-5}$ | $3,96 \cdot 10^{-9}$  |   | 0,725  | 2,28  |   |
|   | 9                                    | 1                  |                      | $7,24 \cdot 10^{-8}$  |   |  | 0,888   |   |
|   | 60                                   | 0,97               | $5,97 \cdot 10^{-5}$ | $1,09 \cdot 10^{-7}$  |   | 0,924  | 2,89  |   |
|   | 96                                   | 0,95               | $3,28 \cdot 10^{-5}$ | $1,78 \cdot 10^{-9}$  |   | 0,923  |   |   |
|   | 80                                   | 0,92               | $1,09 \cdot 10^{-5}$ |                       |   | 0,722  |   |   |
| <b>Kawai [91]</b>                       | 71                                   | 0,94               |                      |                       |   | 3,22   | 6,02  | $T_f^0=215^\circ\text{C}$                         |
| <b>He [130]</b>                         | 74,5                                 | 1                  |                      |                       |   |  | 7,6   | $U^*=7308$ J/mol avec les valeurs de $t_{1/2}$    |
|   | 55,6                                 | 1                  |                      |                       |   |  | 5,94  |   |
|   | 25,7                                 | 1                  |                      |                       |   | 2,61   | 5,27  |   |
| <b>He[196]</b>                          | 61,8                                 | 1                  | $5,1 \cdot 10^{-9}$  |                       |   | 3,03   |   | $U^*=7308$ J/mol                                  |

### C. Compilation des paramètres de cristallisation isotherme pour le modèle d'Avrami

| <i>Auteurs</i>                  | $T_c$ (°C) | $M_n$<br>(g/mol . 10 <sup>-3</sup> ) | $PO$ | $n_A$                  | $k_A$<br>(min <sup>-n</sup> ) |
|---------------------------------|------------|--------------------------------------|------|------------------------|-------------------------------|
| <b>Innace et Nicolais [135]</b> | 90         |                                      |      | 2,91                   | 1,1 . 10 <sup>-9</sup>        |
|                                 | 85         |                                      |      | 2,5                    |                               |
|                                 | 90         |                                      |      | 2,5                    |                               |
|                                 | 95         |                                      |      | 2,7                    |                               |
|                                 | 100        |                                      |      | 2,4                    |                               |
|                                 | 115        | 101000                               | 1    | 2,7                    |                               |
|                                 | 125        |                                      |      | 3,4                    |                               |
|                                 | 130        |                                      |      | 3,2                    |                               |
| <b>Kolstad [64]</b>             | 135        |                                      |      | 2,4                    |                               |
|                                 | 85         |                                      |      | 1,6                    |                               |
|                                 | 90         |                                      |      | 2,6                    |                               |
|                                 | 95         |                                      |      | 2,7                    |                               |
|                                 | 100        |                                      |      | 2,9                    |                               |
|                                 | 105        | 88000                                | 0,97 | 3,2                    |                               |
|                                 | 110        |                                      |      | 3                      |                               |
|                                 | 115        |                                      |      | 3,1                    |                               |
|                                 | 120        |                                      |      | 3,2                    |                               |
|                                 | 125        |                                      |      | 3,2                    |                               |
|                                 | 100        |                                      |      | 1,8                    |                               |
|                                 | 105        | 58000                                | 0,94 | 2,7                    |                               |
| 110                             |            |                                      | 3,6  |                        |                               |
| 115                             |            |                                      | 2,4  |                        |                               |
| <b>Tsuji [197]</b>              | 90         |                                      |      | 2,94                   | 1,8 . 10 <sup>-4</sup>        |
|                                 | 95         |                                      |      | 3,17                   | 7,7 . 10 <sup>-4</sup>        |
|                                 | 100        |                                      |      | 2,87                   | 5,3 . 10 <sup>-3</sup>        |
|                                 | 105        | 128000                               | 1    | 2,91                   | 1,2 . 10 <sup>-2</sup>        |
|                                 | 110        |                                      |      | 2,44                   | 2,6 . 10 <sup>-3</sup>        |
|                                 | 115        |                                      |      | 2,93                   | 3,1 . 10 <sup>-3</sup>        |
|                                 | 120        |                                      |      | 2,99                   | 1,3 . 10 <sup>-3</sup>        |
|                                 | 125        |                                      |      | 2,28                   | 6,9 . 10 <sup>-4</sup>        |
| <b>Day et al. [198]</b>         | 85,4       |                                      |      | 2,24                   | 3,9 . 10 <sup>-7</sup>        |
|                                 | 90,4       |                                      |      | 2,2                    | 1,7 . 10 <sup>-6</sup>        |
|                                 | 95,5       |                                      |      | 2,53                   | 1,1 . 10 <sup>-6</sup>        |
|                                 | 100,6      |                                      |      | 2,69                   | 1,5 . 10 <sup>-6</sup>        |
|                                 | 105,6      |                                      | 1    | 2,38                   | 8,2 . 10 <sup>-6</sup>        |
|                                 | 105,4      |                                      |      | 2,07                   | 5,5 . 10 <sup>-6</sup>        |
|                                 | 110,4      |                                      |      | 2,18                   | 1,7 . 10 <sup>-6</sup>        |
|                                 | 115,4      |                                      |      | 1,97                   | 4,8 . 10 <sup>-6</sup>        |
|                                 | 120,4      |                                      |      | 1,9                    | 3,3 . 10 <sup>-6</sup>        |
| 125,4                           |            |                                      | 1,82 | 1,5 . 10 <sup>-6</sup> |                               |

|                        |       |       |   |      |                     |
|------------------------|-------|-------|---|------|---------------------|
|                        | 130,4 |       |   | 1,71 | $1,1 \cdot 10^{-6}$ |
|                        | 120,4 |       |   | 2,51 | $3,4 \cdot 10^{-5}$ |
|                        | 125,4 |       |   | 2,44 | $2,9 \cdot 10^{-5}$ |
|                        | 130,5 |       |   | 2,21 | $2,7 \cdot 10^{-5}$ |
|                        | 85    |       |   | 3,3  | $8 \cdot 10^{-5}$   |
|                        | 90    |       |   | 3,3  | $8,5 \cdot 10^{-4}$ |
|                        | 95    |       |   | 3,2  | $1,2 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 100   |       |   | 3    | $6,2 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 105   |       |   | 2,9  | $1,6 \cdot 10^{-1}$ |
|                        | 110   | 74500 | 1 | 2,9  | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |
|                        | 115   |       |   | 2,8  | $3,3 \cdot 10^{-1}$ |
|                        | 120   |       |   | 2,7  | $1,6 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 125   |       |   | 2,7  | $3,8 \cdot 10^{-3}$ |
|                        | 130   |       |   | 2,6  | $9,5 \cdot 10^{-4}$ |
|                        | 85    |       |   | 3,1  | $5,7 \cdot 10^{-4}$ |
|                        | 90    |       |   | 3    | $4,5 \cdot 10^{-3}$ |
|                        | 95    |       |   | 2,7  | $8,9 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 100   |       |   | 3    | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |
|                        | 105   |       |   | 2,9  | $5,1 \cdot 10^{-1}$ |
| <b>He et al. [130]</b> | 110   | 55600 | 1 | 3    | $3 \cdot 10^{-1}$   |
|                        | 115   |       |   | 3    | $3,4 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 120   |       |   | 3    | $1,5 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 125   |       |   | 2,8  | $5,5 \cdot 10^{-3}$ |
|                        | 130   |       |   | 2,6  | $4,1 \cdot 10^{-3}$ |
|                        | 85    |       |   | 3,2  | $9,1 \cdot 10^{-4}$ |
|                        | 90    |       |   | 3,2  | $9 \cdot 10^{-3}$   |
|                        | 95    |       |   | 2,9  | $1,0 \cdot 10^{-1}$ |
|                        | 100   |       |   | 2,9  | $3 \cdot 10^{-1}$   |
|                        | 105   |       |   | 3    | $8,3 \cdot 10^{-1}$ |
|                        | 110   | 25700 | 1 | 2,9  | $4,4 \cdot 10^{-1}$ |
|                        | 115   |       |   | 2,8  | $5,3 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 120   |       |   | 2,9  | $1,9 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | 125   |       |   | 2,9  | $5,9 \cdot 10^{-3}$ |
|                        | 130   |       |   | 2,8  | $4 \cdot 10^{-3}$   |

## D. Compilation des paramètres de cristallisation non-isotherme pour différents modèles globaux

| Auteur             | $Mn$<br>(g/mol .10 <sup>-3</sup> ) | PO  | $\varphi$<br>(°C/min) | Avrami |                               |                     | Liu et Mo |        | Ozawa         |       |        |       |
|--------------------|------------------------------------|-----|-----------------------|--------|-------------------------------|---------------------|-----------|--------|---------------|-------|--------|-------|
|                    |                                    |     |                       | $n_A$  | $k_A$<br>(min <sup>-n</sup> ) | $X_i$ (%)           | $\alpha$  | $F(T)$ | $T_c$<br>(°C) | $m$   | $K(T)$ |       |
| Wu et al. [119]    |                                    | 3,3 | 1                     | 3,4    | $3,5 \cdot 10^{-4}$           | 20                  | 2,53      | 2,53   |               |       |        |       |
|                    |                                    |     | 2                     | 3,2    | $7,6 \cdot 10^{-3}$           | 40                  | 3,69      | 3,69   |               |       |        |       |
|                    |                                    |     | 5                     | 2,8    | $4,3 \cdot 10^{-2}$           | 60                  | 4,19      | 4,19   |               |       |        |       |
|                    |                                    |     | 10                    | 2,1    | $6,9 \cdot 10^{-1}$           | 80                  | 4,45      | 4,45   |               |       |        |       |
| Su et al. [124]    | 45                                 | 2   | 1                     | 2,2    | $1,3 \cdot 10^{-3}$           | 10                  | 1,274     | 12,02  |               |       |        |       |
|                    |                                    |     | 1,5                   | 1,9    | $2,3 \cdot 10^{-3}$           | 30                  | 1,262     | 31,41  |               |       |        |       |
|                    |                                    |     | 2                     | 1,7    | $7,9 \cdot 10^{-2}$           | 50                  | 1,3       | 39,26  |               |       |        |       |
|                    |                                    |     | 3                     | 1,7    | $2,4 \cdot 10^{-1}$           | 70                  | 1,364     | 53,33  |               |       |        |       |
| Liu et al. [131]   | 145                                | 0   |                       | 1      | 5,4                           |                     |           |        |               |       |        |       |
|                    |                                    |     |                       | 2      | 4,9                           | $4,0 \cdot 10^{-3}$ |           |        |               |       |        |       |
|                    |                                    |     |                       | 5      | 4,5                           | $2,4 \cdot 10^{-1}$ |           |        |               |       |        |       |
|                    |                                    |     |                       | 8      | 2,8                           | $7,3 \cdot 10^{-1}$ |           |        |               |       |        |       |
|                    |                                    |     |                       | 10     | 2,6                           | $8,5 \cdot 10^{-1}$ |           |        |               |       |        |       |
| Li et al. [123]    | 106                                | 2   |                       | 1      | $3,1 \cdot 10^{-4}$           |                     |           |        |               |       |        |       |
|                    |                                    |     |                       | 2      | 2,8                           | $3,0 \cdot 10^{-2}$ |           |        |               |       |        |       |
|                    |                                    |     |                       | 3      | 2,8                           | $1,5 \cdot 10^{-1}$ |           |        |               |       |        |       |
| Huang et al. [199] | 206                                | 2   | 1,25                  | 4,1    | $1,0 \cdot 10^{-3}$           | 20                  | 1,01      | 9,79   | 106           | 2,8   | 7,75   |       |
|                    |                                    |     | 2,5                   | 3,3    | $3,0 \cdot 10^{-3}$           | 40                  | 1,12      | 14,98  | 104           | 2,7   | 10,79  |       |
|                    |                                    |     | 5                     | 3      | $1,3 \cdot 10^{-2}$           | 60                  | 1,18      | 20,32  | 102           | 2,9   | 18,07  |       |
|                    |                                    |     | 10                    | 2,1    | $3,2 \cdot 10^{-1}$           | 80                  | 1,31      | 31,7   | 100           | 2,4   | 17,54  |       |
|                    |                                    |     |                       |        |                               |                     |           |        |               | 98    | 2,1    | 18,75 |
|                    |                                    |     |                       |        |                               |                     |           | 96     | 2             | 20,37 |        |       |
| Huang et al. [199] | 206                                | 2   | 2                     | 3,3    | $1,8 \cdot 10^{-1}$           | 20                  | 1,9       | 25,4   | 100           | 3,21  | 3,75   |       |
|                    |                                    |     | 3                     | 3,2    | $2,2 \cdot 10^{-1}$           | 40                  | 2,03      | 46,9   | 97            | 3,51  | 3,09   |       |
|                    |                                    |     | 4                     | 3,3    | $2,5 \cdot 10^{-1}$           | 60                  | 2,11      | 72,9   | 94            | 3,71  | 2,47   |       |
|                    |                                    |     | 5                     | 3,2    | $2,7 \cdot 10^{-1}$           | 80                  | 2,14      | 107,9  | 91            | 4,01  | 1,94   |       |
|                    |                                    |     |                       |        |                               |                     |           |        |               | 88    | 4,67   | 1,51  |
|                    |                                    |     |                       |        |                               |                     |           | 85     | 6,8           | 1,31  |        |       |

## E. Détail du calcul des équations différentielles par la méthode des moments.

$$\frac{d[P_n]}{dt} = -(n-1)k_d[P_n] + 2k_d \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] + \frac{1}{2}k_c \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] - k_c[P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i]$$

Dans l'équation différentielle ci-dessus, deux termes ne sont pas directement identifiables lorsque l'on applique les équations de moments

$$\sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i]$$

et

$$\sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}]$$

Le premier nécessite l'utilisation de la formule de Faulhaber permettant le calcul de la somme des puissances.

Le second est obtenu par décomposition de la somme.

### Moment d'ordre 0

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} [P_n]}{dt} = -(n-1)k_d \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] + 2k_d \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] + \frac{1}{2}k_c \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] - k_c \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i]$$

Avec

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] &= [P_2] + [P_3] + [P_4] + \dots + [P_3] + [P_4] + \dots + [P_4] + \dots \\ &= [P_2] + 2[P_3] + 3[P_4] + \dots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (n-1)[P_n] = \lambda_1 - \lambda_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] &= \sum_{n=1}^{\infty} (P_1 P_{n-1} + P_2 P_{n-2} + P_3 P_{n-3} + P_4 P_{n-4} + \dots + P_{n-1} P_1) \\ &= (n=1) \quad 0 \\ & \quad (n=2) \quad [P_1][P_1] \\ & \quad (n=3) \quad [P_1][P_2] + [P_2][P_1] \\ & \quad (n=4) \quad [P_1][P_3] + [P_2][P_2] + [P_3][P_1] \\ & \quad \dots \\ &= [P_1] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] + [P_2] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] + [P_3] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] + \dots + [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] \end{aligned}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] = \sum_{k=1}^{\infty} [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] = \lambda_0 \lambda_0$$

En intégrant les moments

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_d \lambda_1 + k_d \lambda_0 + 2k_d \lambda_1 - 2k_d \lambda_0 + \frac{1}{2} k_c \lambda_0 \lambda_0 + k_c \lambda_0 \lambda_0 = k_d (\lambda_1 - \lambda_0) + \frac{1}{2} k_c \lambda_0^2$$

**Moment d'ordre 1**

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} &= \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n [P_n]}{dt} \\ &= -(n-1)k_D n \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] + 2k_D \sum_{n=1}^{\infty} n \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] + \frac{1}{2} k_c \sum_{n=1}^{\infty} n \sum_{i=1}^{n-1} [P_i][P_{n-i}] \\ &\quad - k_c \sum_{n=1}^{\infty} n [P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] &= 1^k ([P_2] + [P_3] + [P_4] + \dots) + 2^k ([P_3] + [P_4] + [P_5] + \dots) + 3^k ([P_4] + [P_5] + \dots) \\ &= 1^k [P_2] + (1^k + 2^k) [P_3] + (1^k + 2^k + 3^k) [P_4] + \dots \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} \left( \sum_{i=1}^{n-1} i^k \right) [P_n] \end{aligned}$$

$$\sum_{n=1}^{n-1} n^1 = \frac{n(n-1)}{2}$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{n(n-1)}{2} [P_n] = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{2}$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n [P_i][P_{n-i}] &= \sum_{n=1}^{\infty} n (P_1 P_{n-1} + P_2 P_{n-2} + P_3 P_{n-3} + P_4 P_{n-4} + \dots + P_{n-1} P_1) \\ &= (n=1) \quad 0 \\ &\quad (n=2) \quad 2[P_1][P_1] \\ &\quad (n=3) \quad 3[P_1][P_2] + 3[P_2][P_1] \\ &\quad (n=4) \quad 4[P_1][P_3] + 4[P_2][P_2] + 4[P_3][P_1] \\ &\quad \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= [P_1] \sum_{j=1}^{\infty} (j+1) [P_j] + [P_2] \sum_{j=1}^{\infty} (j+2) [P_j] + [P_3] \sum_{j=1}^{\infty} (j+3) [P_j] + \dots + [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} (j+k) [P_j] \\
&\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n [P_i] [P_{n-i}] \\
&= \sum_{k=1}^{\infty} [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} (j+k) [P_j] = \sum_{k=1}^{\infty} [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} j [P_j] + \sum_{k=1}^{\infty} k [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] = \lambda_0 \lambda_1 + \lambda_1 \lambda_0 = 2\lambda_1 \lambda_0 \\
\frac{d\lambda_1}{dt} &= -k_d \lambda_2 + k_d \lambda_1 + 2k_d \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{2} + k_c \lambda_1 \lambda_0 - k_c \lambda_1 \lambda_0 = 0
\end{aligned}$$

### Moment d'ordre 2

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_2}{dt} &= \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n]}{dt} \\
&= -(n-1)k_D n^2 \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] + 2k_D \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] + \frac{1}{2} k_c \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] [P_{n-i}] \\
&\quad - k_c \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] \\
\sum_{n=1}^{n-1} n^2 &= \frac{n(n-1)(2n-1)}{6} \\
\sum_{n=2}^{\infty} \frac{n(n-1)(2n-1)}{6} [P_n] &= \frac{2\lambda_3 - 3\lambda_2 + \lambda_1}{6}
\end{aligned}$$

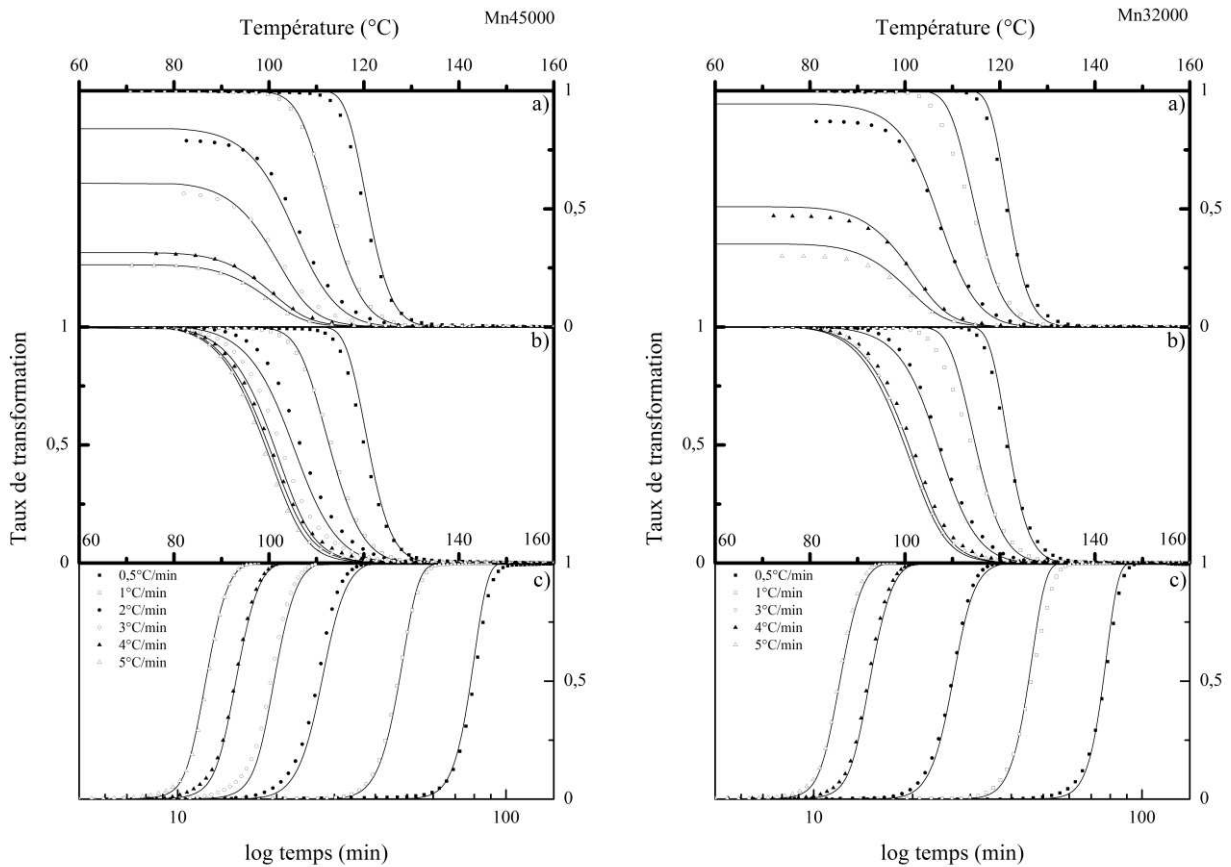
$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n^2 [P_i] [P_{n-i}] &= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (P_1 P_{n-1} + P_2 P_{n-2} + P_3 P_{n-3} + P_4 P_{n-4} + \dots + P_{n-1} P_1) \\
&= (n=1) \quad 0 \\
&\quad (n=2) \quad 4[P_1][P_1] \\
&\quad (n=3) \quad 9[P_1][P_2] + 9[P_2][P_1] \\
&\quad (n=4) \quad 16[P_1][P_3] + 16[P_2][P_2] + 16[P_3][P_1] \\
&\quad \dots
\end{aligned}$$

$$= [P_1] \sum_{j=1}^{\infty} (j+1)^2 [P_j] + [P_2] \sum_{j=1}^{\infty} (j+2)^2 [P_j] + [P_3] \sum_{j=1}^{\infty} (j+3)^2 [P_j] + \dots + [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} (j+k)^2 [P_j]$$

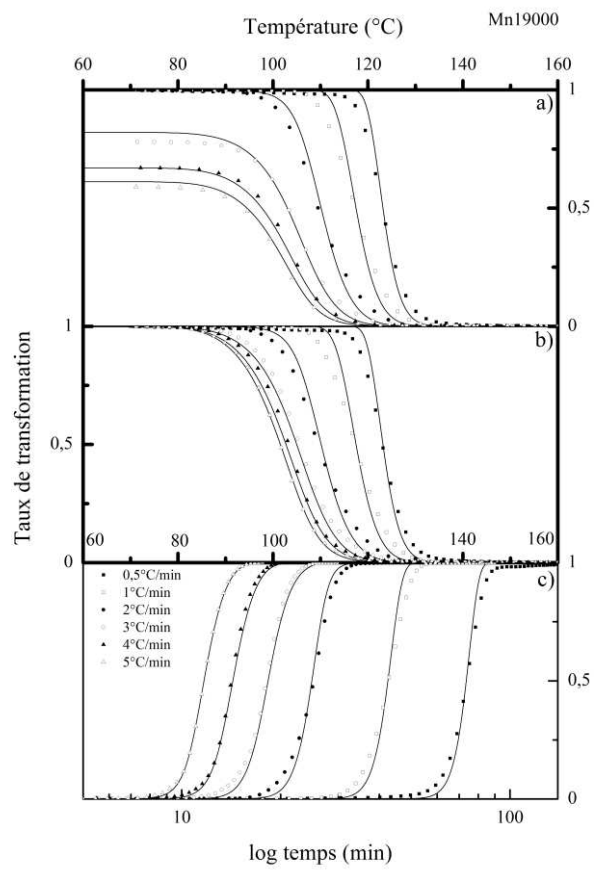
$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} n^2 [P_i][P_{n-i}] \\
&= \sum_{k=1}^{\infty} [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} (j+k)^2 [P_j] \\
&= \sum_{k=1}^{\infty} [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} j^2 [P_j] + 2 \sum_{k=1}^{\infty} k [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} j [P_j] \\
&+ \sum_{k=1}^{\infty} k^2 [P_k] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j] = \lambda_2 \lambda_0 + 2 \lambda_1 \lambda_1 + \lambda_0 \lambda_2 = 2 \lambda_1 \lambda_1 + 2 \lambda_0 \lambda_2
\end{aligned}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = -k_d \lambda_3 + k_d \lambda_2 + 2k_d \frac{2\lambda_3 - 3\lambda_2 + \lambda_1}{6} + \frac{1}{2} (2k_c \lambda_1 \lambda_1 + 2k_c \lambda_0 \lambda_2) - k_c \lambda_0 \lambda_2 = \frac{k_D(\lambda_1 - \lambda_3)}{3} + k_c \lambda_0^2$$

## F. Comparaison modèle-expérience pour Mn45000, Mn32000, Mn19000







## G. Paramètre du moule en acier

| Paramètre                                 | Terme         | Valeur                       |
|---|---------------|------------------------------|
| PARAMETRES DE SIMULATION                  |               |                              |
| Pas temporel                              | $\Delta t$    | 1 s                          |
| Pas spatial du moule                      | $\Delta x_m$  | 0,0002 m                     |
| Pas spatial du polymère                   | $\Delta x_p$  | 0,0002 m                     |
| Nombre d'éléments dans le four            | $N_f$         | 1                            |
| Nombre d'éléments dans l'air              | $N_a$         | 1                            |
| PARAMETRES DU PROCEDE                     |               |                              |
| Rayon interne du moule                    | $R_m$         | 0,056 m                      |
| Epaisseur du moule                        | $E_m$         | 0,002 m                      |
| Nombre d'éléments dans le moule           | $N_m$         | 10                           |
| Nombre d'éléments dans le polymère        | $N_p$         | Calculé selon l'épaisseur    |
| Temps cycle                               | $t_{cycle}$   | 4200 s                       |
| Nombre d'éléments de temps                | $N_t$         | 4200                         |
| Densité de l'air                          | $\rho_a$      | 1 kg/m <sup>3</sup> [20]     |
| Capacité thermique de l'air               | $C_a$         | 1010 J/kg [20]               |
| Densité du matériau du moule              | $\rho_m$      | 7870 kg/m <sup>3</sup> [200] |
| Conduction thermique du matériau du moule | $k_m$         | 75 W/m.K [201]               |
| Capacité thermique du matériau du moule   | $C_m$         | 500 J/kg [201]               |
| Température initiale de l'air interne     | $T_{initial}$ | 300K                         |

## H. Paramètre du moule en aluminium

| Paramètre                                 | Terme         | Valeur                       |
|---|---------------|------------------------------|
| PARAMETRES DE SIMULATION                  |               |                              |
| Pas temporel                              | $\Delta t$    | 1 s                          |
| Pas spatial du moule                      | $\Delta x_m$  | 0,0002 m                     |
| Pas spatial du polymère                   | $\Delta x_p$  | 0,0002 m                     |
| Nombre d'éléments dans le four            | $N_f$         | 1                            |
| Nombre d'éléments dans l'air              | $N_a$         | 1                            |
| PARAMETRES DU PROCEDE                     |               |                              |
| Rayon interne du moule                    | $R_m$         | 0,039 m                      |
| Epaisseur du moule                        | $E_m$         | 0,005 m                      |
| Nombre d'éléments dans le moule           | $N_m$         | 25                           |
| Nombre d'éléments dans le polymère        | $N_p$         | Calculé selon l'épaisseur    |
| Temps cycle                               | $t_{cycle}$   | 4200 s                       |
| Nombre d'éléments de temps                | $N_t$         | 4200                         |
| Densité de l'air                          | $\rho_a$      | 1 kg/m <sup>3</sup> [20]     |
| Capacité thermique de l'air               | $C_a$         | 1010 J/kg [20]               |
| Densité du matériau du moule              | $\rho_m$      | 2700 kg/m <sup>3</sup> [200] |
| Conduction thermique du matériau du moule | $k_m$         | 218 W/m.K [201]              |
| Capacité thermique du matériau du moule   | $C_m$         | 950 J/kg [201]               |
| Température initiale de l'air interne     | $T_{initial}$ | 300K                         |

## I. Paramètre du PLA (NW30)

| Paramètres                       | Terme    | Valeur                     |
|----------------------------------|----------|----------------------------|
| PARAMETRES DU POLYMERE           |          |                            |
| Densité du polymère              | $\rho_p$ | 1250 kg/m <sup>3</sup> [6] |
| Conduction thermique du polymère | $k_p$    | 0,2 W/m.K [6]              |

## J. Paramètre du PP

| Paramètre                        | Terme    | Valeur                    |
|----------------------------------|----------|---------------------------|
| PARAMETRES DU POLYMERE           |          |                           |
| Densité du polymère              | $\rho_p$ | 854 kg/m <sup>3</sup> [8] |
| Conduction thermique du polymère | $k_p$    | 0,2 W/m.K [8]             |

# Références bibliographiques

1. L. Scharly and O. Perrier, 2010, *Mobilier ergonomique rotomoulé*, WO2010109080 A2,
2. M. Aressy and L. Scharly, 2012, *Procédé permettant de produire une matière plastique parfumée pouvant émettre et diffuser une odeur ou une fragrance pendant une période de temps relativement longue.*, , FR20100061112 20101223
3. W. McDonough and M. Braungart, *Craddle to Craddle*, ed. Rodale Press. 2003.
4. <http://www.loopla.org/>,
5. A. Södergard and M. Stolt, *Progress in Polymer Science*, 2002. **27**(6): p. 1123-1163.
6. R. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke and H. Tsuji, *Poly(lactic acid), synthesis, structures, properties, processing, and applications*. 2010, John Wiley & Sons, Inc.
7. H.T. Oyama, *Polymer*, 2009. **50**(3): p. 747-751.
8. S. Sarrabi, *Thèse: Vers une approche mécanistique du vieillissement thermique du polypropylène à l'état fondu au cours du rotomoulage*. 2009, Arts et Métiers Paristech: Paris.
9. M. Asgarpour, *Étude de la densification des particules et la migration des bulles d'air lors du rotomoulage des pièces aérodynamiques*. 2010.
10. R.J. Crawford, *Rotational Molding of Plastics second edition*. 1996: Reasearch Studies Press LTD, J. Wiley&Sons Inc.
11. A. Tcharkhtchi, *Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique*. *Techniques de l'ingénieur*, 2004(AM 3706): p. 1-15.
12. Persico, Leonardo [http://www.persico.com/INGLESE/leonardo\\_auto.htm](http://www.persico.com/INGLESE/leonardo_auto.htm)
13. J.A. Martins, M.C. Cramez, M.J. Oliveira and R.J. Crawford, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2003. **45**: p. 945.
14. M.A. Rao and J.L Throne, *Polymer Engineering and Science*, 1972. **12**(4): p. 237-264.
15. J.L. Throne, *Polymer Engineering and Science*, 1976. **16**(4): p. 257.
16. R.J Crawford and P. Nugent, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1989. **11**(2): p. 107-124.
17. D.W Sun and R.J Crawford, *Polymer Engineering and Science*, 1993. **33**(3): p. 132-139.
18. R.J Crawford D.W Sun, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1993. **19**(1): p. 47-53.
19. G. Gogos, L. Olson, X. Liu and V. Pasham, *Polymer Engineering and Science*, 1998. **38**(9): p. 1387-1398.
20. G. Gogos, L. Olson and X. Liu, *Polymer Engineering and Science*, 1999. **4**(617-629).
21. M.N. Ozisik, *Heat Conduction second edition*. 1993, New-York: John Wiley & Sons Inc.
22. A. Greco and A. Maffezzoli, *Advances in Polymer Technology*, 2003. **22**(4): p. 271-279.
23. E. Pérot, *Thèse: Optimisation et modélisation du procédé de rotomoulage*. 2006, Institut National des Sciences Appliquées: Lyon.
24. J.D. Muller, *Thèse: Etude des changements de phase de polymère dans le procédé de rotomoulage: coalescence et cristallisation couplé à la thermique*. 2008, Institut National des Sciences Appliquées Lyon.
25. A. Tcharkhtchi, E. Pérot and F. Chinesta, *International Polymer Processing*, 2004. **19**(3): p. 296-302.
26. H. Xu and C.T. Bellehumeur, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **102**: p. 5903-5917.
27. M.C. Cramez, M.J. Oliveira and R.J. Crawford, *Polymer Degradation and Stability*, 2002(75): p. 321-327.
28. X. Colin S. Sarrabi, A. Tacharkhtchi, M. Heninger, J. Leprovost, H. Mestdagh, 2009. **81**(15): p. 6013-6020.
29. W.D. Callister Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 2001: John Wiley & Sons Inc.
30. P.J Flory, *Journal of American Chemical Society*, 1962. **84**: p. 2857.
31. J.D Hoffman and J.I. Lauritzen, *Journal of Research of the NBS*, 1961. **65A**: p. 297.
32. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics Vol.III, Crystal Melting*, ed. Academic. 1980, New York.
33. M. Fontanille and Y. Gnanou, *Structure moléculaire et morphologie des polymères*. *Techniques de l'ingénieur*. **A3042**.

34. M. Pyda, R.C Bopp and B Wunderlich, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2004. **36**(9): p. 731-742.
35. M. Pyda, A. Boller, J. Grebowicz, H. Chuah, B.V Lebedev and B.J Wunderlich, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998. **36**(14): p. 2499-2511.
36. U.W. Gedde, *Polymer Physics*. 1995, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.
37. J.D Hoffman and J.J. Weeks, *Journal of Research of the NBS*, 1962. **66A**: p. 13-28.
38. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics Vol.II, Crystal Nucleation, Growth, Annealing*. 1976, New York: Academic Press.
39. D. J. Mc Clements, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012. **174**: p. 1-30.
40. D. Turnbull and J.C Fischer, *Journal of Chemical Physics*, 1949. **17**: p. 71.
41. J.D Hoffman and R.L Miller, *Polymer*, 1997. **98**(13): p. 3151-3212.
42. Evans, *Transfert Faraday Society*, 1945. **41**: p. 365.
43. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 1939. **7**: p. 1103-1112.
44. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 1940. **8**: p. 212-224.
45. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 1941. **9**: p. 177-184.
46. A.N. Kolmogorov, *Izvestija Akademii Nauk SSRR, Serija Matematicheskaja*, 1937. **1**: p. 355-359.
47. T. Ozawa, *Polymer*, 1971. **12**: p. 150.
48. K. Nakamura, K. Watanabe, K. Katayama and T. Amano, *Journal of Applied Polymer Science*, 1972. **16**(5): p. 1077-1091.
49. K. Nakamura, K. Watanabe, K. Katayama and T. Amano, *Journal of Applied Polymer Science*, 1973. **16**(5): p. 1077-1091.
50. M.C Tobin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1974. **12**: p. 399.
51. M.C Tobin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1976. **14**: p. 2253.
52. M.C Tobin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1977. **15**: p. 2269.
53. A. Jeziorny, *Polymer*, 1978. **19**: p. 1142.
54. T. Liu, Z.S. Mo, S.E Wang and H.F. Zhang, *Polymer Engineering and Science*, 1997. **37**: p. 568.
55. W.H. Carothers, G.L Dorough and F.J. Van Natta, *Journal of American Chemical Society* 1932(54): p. 761-772.
56. P.R. Gruber, E.S Hall, J.J Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson and R.L. Borchardt, 1994, *U.S Patent* 5,375,035,
57. P.R. Gruber, E.S Hall, J.J Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson and R.L. Borchardt, *U.S Patent* 6,326,458. 2001.
58. W.J. Groot and T. Borén, *Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand*. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 2010. **15**(9): p. 970-984.
59. K. W. Kim and S.I. Woo, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002. **203**(15.): p. 2245-2250.
60. M. Ajioka, H. Suizu, C. Higuchi and T. Kashima, *Polymer Degradation and Stability*, 1998. **59**(1-3): p. 137-143.
61. M.H. Hartmann, *High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers*. 1998: Springer-Verlag.
62. K. Hiltunen, J.V Seppälä and M. Härkönen, *Journal of applied polymer Science*, 1997. **63**: p. 1091-1100.
63. K. Enomoto, M. Ajioka and A. Yamaguchi, 1994, *US patent* 5,310,865,
64. J. Kolstad, *Journal of Applied polymer Science*, 1996. **62**: p. 1078-1091.
65. C. Bastioli, *Handbook of Biodegradable Polymers*. 2005: Rapra Technology Ltd.
66. A. Duda and S. Penczek, *Macromolecules*, 1990. **23**(6): p. 1636.
67. FE. Kohn, J.W.A. Van den Berg, G. Van de Ridder and J. Frijen, *Journal of Applied Polymer Science*, 1984. **29**(12): p. 4265.
68. H.R. Kricheldorf, I. Kreaiser-Saunders and C. Boettcher, *polymer*, 1995. **36**(6): p. 1253.
69. J. Dahlmann and G. Rafler, *Acta Polymerica*, 1999. **44**(2): p. 1636.
70. P. Degee, P. Dubois, R. Jerome, S. Jacobsen and H-G. Fritz, *Macromolecular Symposia*, 1999. **144**: p. 289.
71. N. Spassky, V. Simic, L.G. Hubert-Pfalzgraf and M.S. Montaudo, *Macromolecular Symposia*, 1999. **144**: p. 257.
72. S.I. Moon, G.W. lee, M. Miyamota and Y. Kimura, *Journal of polymer Science-Polymer Chemistry Edition*, 2000. **38**(9): p. 1673.

73. Z. Jedlinski, P. Kurcok and R.W. Lenz, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 1995. **A32**(4): p. 797.
74. P. Pan and Y. Inoue, *Progress in Polymer Science*, 2009. **34**: p. 605-640.
75. R.T. Kean K.M.Thakur, E.S. Hall, J.J. Kolstad, E.J Munson, *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 1487-1998.
76. H. Urayama, S.I. Moon and Y. Kimura, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003. **288**(2): p. 137-143.
77. H. Tsuji and Y. Ikada, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996. **197**: p. 3483-3499.
78. D.E. Henton, P. Gruber, J. Lunt and J. Randall, *Polylactic Acid Technology*, in *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites* M. Misra A.K. Mohanty, L.T Drzal, Editor. 2005, Taylor & Francis.
79. T.M. Ovitt and G.W. Coates, *Journal of American Chemical Society*, 2002. **124**: p. 1316.
80. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji and S.H. Hyon, *Macromolecules*, 1987. **20**: p. 904.
81. P. De Santis and A. Kovacs, *Journal of Biopolymers*, 1968. **6**: p. 299.
82. B. Kalb and A.J. Pennings, *Polymer*, 1980. **21**: p. 607-612.
83. W. Hoogsteen, A.R. Postema, A.J. Pennings and G. ten Brinke, *Macromolecules*, 1990. **23**: p. 634-642.
84. C. Marega, A. Marigo, V. DiNoto, R. Zannetti, A. Martorana and G. Paganetto, *makromolekulare chemie*, 1992. **193**: p. 1599-1606.
85. J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Oikawa, H. Suzuki and T. Watanabe, *Journal of Applied Physics*, 1995. **77**: p. 2957-2973.
86. D. Brizzolara, H.J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller and A.J. Domb, *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 191-197.
87. T. Miyata and T. Masuko, *Polymer*, 1997. **38**: p. 4003-4009.
88. T. Iwata and Y. Doi, *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 2461-2467.
89. C. Alemán, B. Lotz and J. Puiggali, *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 4795-4801.
90. S. Sasaki and T. Asakura, *Macromolecules*, 2003. **36**: p. 8385-8390.
91. T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya and M. Nakano, *Macromolecules*, 2007. **40**: p. 9463-9469.
92. K. Wasanasuk and K. Tashiro, *Polymer*, 2011(52): p. 6097-6109.
93. J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I.Noda, S. Yan and Y. Ozaki, *Macromolecules*, 2005. **38**: p. 8012-8021.
94. J. Zhang, H. Tsuji, I.Noda and Y. Ozaki, *Macromolecules*, 2004. **37**(6433-6439).
95. J. Zhang, K Tashiro, H. Tsuji and A.J.Domb, *Macromolecules*, 2008. **41**: p. 1352-1357.
96. J. Zhang, K Tashiro, A.J.Domb and H. Tsuji, *Macromolecular Symposia*, 2006. **242**: p. 274-278.
97. J.P. Kalish, K. Aou, X. Yang and S. Ling Hsu, *Polymer*, 2011. **52**: p. 814-821.
98. K. Wasanasuk and K. Tashiro, *Macromolecules*, 2011. **44**: p. 9650-9660.
99. K. Wasanasuk and K. Tashiro, *Macromolecules*, 2012. **45**: p. 7019-7026.
100. M. Cocca, M.L. Di Lorenzo, M. Malinconico and V. Frezza, *European Polymer Journal*, 2011. **47**: p. 1073-1080.
101. M. Yasuniwa, K. Sakamo, Y. Ono and W. Kawahara, *Polymer*, 2008. **49**: p. 1943-1951.
102. P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong and Y. Inoue, *Macromolecules*, 2007. **40**: p. 6898-6905.
103. P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong and Y. Inoue, *Journal of Applied polymer Science*, 2008. **107**: p. 54-62.
104. P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong and Y. Inoue, *Macromolecules*, 2008. **41**(4296-4304).
105. S. Rathi, J.P. Kalish, E.B. Coughlin and S.L. Hsu, *Macromolecules*, 2011. **44**: p. 3410-3415.
106. B. Eling, S. Gogolewski and A.J. Pennings, *Polymer*, 1982. **32**: p. 1975-1982.
107. D. Sawai, K. Takahashi, T. Imamura, K. Nakamura, T. Kanamoto and S.H. Hyon, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002. **40**: p. 95-104.
108. L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali and B. Lotz, *Polymer*, 2000. **41**: p. 8909-8919.
109. H. Tsuji, *Macromolecular bioscience*, 2005. **5**: p. 569-597.
110. T.G Fox and P.J. Flory, *Journal of Applied Physics*, 1950. **21**: p. 581-591.
111. S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li and C.B. Park, *Progress in Polymer Science*, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
112. D.M Bigg, *Advances in Polymer Technology*, 2005. **24**: p. 69-82.

113. J. Huang, M.S. Lisowski, J. Runt, E.S. Hall, R.T. Kean, N. Buehler and J.S. Lin, *Macromolecules*, 1998. **31** p. 2593-2599.
114. S. Baratian, E.S. Hall, J.S. Lin, R. Xu and J. Runt, *Macromolecules*, 2001. **34**: p. 4857-4864.
115. E. Fischer, H. Sterzel and G. Wegner, *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere*, 1973. **251**: p. 980.
116. T. Miyata and T. Masuko, *Polymer*, 1998. **39**: p. 5515-5521.
117. G.L Loomis, J.R. Murdoch and K.H. Gardner, *Polymer Preprints (American Chemical Society Division of Polymer Chemistry)*, 1990. **31**: p. 55.
118. M. Pyda, R.C. Bopp and B. Wunderlich, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2004. **36**: p. 731.
119. L. Wu and H. Hou, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **115**: p. 702-708.
120. R. Pantani, F. De Santis, A. Sorrentino, F. De Maio and G. Titomanlio, *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**: p. 1148-1159.
121. H. Tsuji, Y. Tezuka, S.K. Saha, M. Suzuki and S. Itsuno, *Polymer*, 2005. **46**: p. 4917-4927.
122. P. Pan, J. Yang, G. Shan, Y. Bao, Z. Weng and Y. Inoue, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012. **297**: p. 670-679.
123. M. Li, Y. Wang and C. Shen, *Polymer Engineering and Science*, 2010. **50**: p. 2298-2305.
124. Z. Su, W. Guo, Y. Liu, Q. Li and C. Wu, *Polymer Bulletin*, 2009. **62**: p. 629-642.
125. H. Tsuji, H. Takai, N. Fukuda and H. Takikawa, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006. **291**: p. 325-335.
126. H. Li and M.A. Huneault, *Polymer*, 2007. **48**: p. 6855-6866.
127. C. Courgneau, S. Domenek, R. Lebossé, A. Guinault, L. Avérous and V. Ducruet, *Polymer International*, 2012. **61**: p. 180-189.
128. H. Xiao, W. Lu and J.T. Yeh, *Journal of Applied polymer Science*, 2009. **113**: p. 112-121.
129. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, 1995. **36**(14): p. 2709-2716.
130. Y. He, Z. Fan, Y. Hu, T. Wu, J. Wei and S. Li, *European Polymer Journal*, 2007. **43**: p. 4431-4439.
131. Y. Liu, L. Wang, Y. He, Z. Fan and S. Li, *Polymer International*, 2010. **59**(1616-1621).
132. Y. Othani and A. Kawaguchi, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2003. **42**: p. 875-888.
133. M.L. Di Lorenzo, *European Polymer Journal*, 2005. **41**: p. 569-575.
134. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan and K. Takahashi, *Polmer*, 2006. **47**: p. 7554-7563.
135. S. Innace and L. Nicolais, *Journal of Applied polymer Science*, 1997. **64**(5): p. 911-919.
136. H. Abe, M. Harigaya, Y. Kikkawa, T. Tsuge and Y. Doi, *Biomacromolecules*, 2005. **6**: p. 457-467.
137. H. Abe, T. Kikkawa, Y. Inoue and Y. Doi, *Biomacromolecules*, 2001. **2**: p. 1007-1014.
138. M.L Di Lorenzo, *Polymer*, 2001. **42**: p. 9441-9446.
139. Y. Kikkawa, H. Abe, M. Fujita, T. Iwata, Y. Inoue and Y. Doi, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003. **204**: p. 1822-1831.
140. Y. Yuryev, P. Woodadams, M.C. Heuzey, C. Dubois and J. Brisson, *Polymer*, 2008. **49**(2306-2320).
141. R. Vasanthakumari and A.J Pennings, *Polymer*, 1984. **24**(2): p. 175-178.
142. Y.J. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, Y. Tokiwa and T. Endo, *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **86**: p. 197-208.
143. O. Wachsen, K.H. Reachert, R.P. Krüger, H. Much and G. Schulz, *Polymer Degradation and Stability*, 1997. **55**: p. 225-231.
144. K. Jamshidi, S.H. Hyon and Y. Ikada, *Polymer*, 1988. **29**: p. 2229-2234.
145. I.C. Mc Neill and H.A. Leiper, *Polymer Degradation and Stability*, 1985. **11**: p. 309-326.
146. I.C. Mc Neill and H.A. Leiper, *Polymer Degradation and Stability*, 1985. **11**: p. 267-285.
147. F.D Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder and O. Wachsen, *Polymer Degradation and Stability*, 1996. **53**: p. 329-342.
148. R. Shishoo V. Taubner, *Journal of Applied polymer Science*, 2000. **79**(12): p. 2128-2135.
149. Natureworks, *Crystallizing and Drying Ingeo™ Biopolymer*.
150. L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi and J. Verdu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995. **33**: p. 921-927.
151. A. Tcharkhtchi and J. Verdu, *Advanced Engineering Materials*, 2004. **6**(12): p. 983-992.
152. J. Verdu, *Viellissement des plastiques*. 1984: AFNOR Techniques.
153. M.C. Gupta and V.G. Deshmukh, *Colloid & Polymer Science* 1982. **260**: p. 514-517.

154. X. Liu, Y. Zou, W. Li, G. Cao and W. Chen, *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**: p. 3259-3265.
155. J.H Nasman A.Södergard, *Polymer Degradation and Stability*, 1994. **1**: p. 25-30.
156. D. Cam and M. Marucci, *Polymer*, 1997. **38**: p. 1879-1884.
157. Y.J. Fan, H. Nishida, S. Hoshihara, Y. Shirai, Y. Tokiwa and T. Endo, *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **79**: p. 547-562.
158. L.D. Feng, B. Sun, X.C. Bian, Z.M. Chen and X.S. Chen, *Polymer Testing*, 2010. **29**: p. 771-776.
159. M. Jalabert, C. Fraschini and R.E. Prud'homme, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**: p. 1944-1955.
160. <http://www.natureworksllc.com/Technical-Resources>,
161. X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk and L. Kurniawan, *Polymer Degradation and Stability*, 2008. **93**: p. 1964-1970.
162. P. Thanomkiat, R.A. Phillips and P. Supaphol, *European Polymer Journal*, 2004. **40**: p. 1671-1682.
163. Y.J. Fan, H. Nishida, Y. Shirai and T. Endo, *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **84**: p. 143-149.
164. Y. Doi M. Kunioka, *Macromolecules*, 1990. **23**: p. 1933-1936.
165. Y. Ayoagi, K. Yamashita and Y. Doi, *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **76**: p. 53-59.
166. H. Yu, N. Huang, C. Wang and Z. Tang, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **88**: p. 2557-2562.
167. H.M. Hulbert and S. Katz, *Chemical Engineering and Science*, 1964. **19**: p. 555.
168. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung and P. Jakobströer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. **49**: p. 53-74.
169. P. Pladis and C. Kiparissides, *Chemical Engineering and Science*, 1998. **53**: p. 3315-3333.
170. T.Y. Cho and G. Strobl, *Polymer*, 2006. **47**: p. 1036-1043.
171. K.H.K Kim, A. Isayev and K. Kwon, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **102**: p. 2847-2855.
172. G.Guerra, V.M Vitagliano, C. De Rosa, V.Petraccone and P. Corradini, *Macromolecules*, 1990. **23**: p. 1539.
173. D.J Blundell, *Polymer*, 1987. **28**(13): p. 2248-2251.
174. Y. Kong and J.N Hay, *Polymer*, 2003. **44**(3): p. 623-633.
175. M.E Nichols and R.E Roberston, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1992. **30**(7): p. 755-768.
176. R. Androsch and B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2003. **41**: p. 2039-2051.
177. B.B Sauer, W.G. Kampert, E. Neal Blanchard and B.S Hsiao, *Polymer*, 1999. **41**: p. 1099-1108.
178. H. Marand, J. Xu and S. Srinivas, *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 8219.
179. W.D. Lee, E.S. Yoo and S.S. Im, *Polymer*, 2003. **44**: p. 6617-6625.
180. J.M. Esclaine, B. Monasse, E. Wey and J.M. Haudin, *Colloid & Polymer Science*, 1984. **262**: p. 366.
181. J. Bian, S.H Ye and L.X. Feng, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003. **41**: p. 2135-2144.
182. J.J.C Cruz-Pinto, J.A. Martins and M.J. Olieiviera, *Colloid & Polymer Science*, 1994. **272**: p. 1-16.
183. J.A. Martin and J.J.C. Cruz Pinto, *Polymer*, 2002. **43**: p. 3999-4010.
184. H.L. Chen, L.J. Li, W.C. Ou-Yang, J.C. Hwang and W.Y Wong, *Macromolecules*, 1997. **30**: p. 1718-1722.
185. R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot and D. Delaunay, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2001. **B40**: p. 297-314.
186. J.D Hoffman, L.J Frolen, G.S Ross and J.I Lauritzen, *Journal of Research of the NBS*, 1975. **79A**: p. 671.
187. M. Nishi, M. Hikosaka, A. Toda and M. Takahashi, *Polymer*, 1998. **39**: p. 1591-1596.
188. M. Okada, M. Nishi, M. Takahashi, H. Matsuda, A. Toda and M. Hikosaka, *Polymer*, 1998. **39**: p. 4535-4539.
189. K. Watanabe K. Yamada, K. Okada, A. Toda, M. Hikosaka, *Polymer*, 2006. **47**: p. 7601-7606.
190. R.M. Patel and J.E Spruiell, *Polymer Engineering and Science*, 1991. **31**: p. 730-738.
191. A. Maffezzoli, J.M. Kenny and L. Nicolais, *Journal of Materials Science* 1993. **28**: p. 4994-5001.
192. W.T. Vetterling and B.P. Flanery, *Numerical Recipies: The art of scientific computing*, ed. Cambridge University Press. 2002.



193. M.J. Moran, H.N. Shapiro, D.D. Boettner and M.B. Bailey, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 7th Edition*: Wiley.
194. N. Brahmia, *Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement: application à l'injection des polymères semi-cristallins*. 2007, Institut National des Sciences Appliqués: Lyon.
195. H. Tsuji and Y. Ikada, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995. **58**: p. 1793-1802.
196. Y. He, Z. Fan, J. Wei and S. Li, *Polymer Engineering and Science*, 2006. **46**: p. 1583-1589.
197. H. Tsuji, H. Takai and S.K. Saha, *Polymer*, 2006. **47**: p. 3826-3837.
198. M. Day, A. Nawaby and X. Liao, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. **86**: p. 623-629.
199. J.W. Huang, Y.C Hung, Y.L Wen, C.C Kang and M.Y. Yeh, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **112**: p. 3149-3156.
200. J. Bouralis and G. Maeder, *Elaboration-structure-propriétés Normalisation. Précis de métallurgie*. 1997: AFNOR.
201. G. Facy and M. Pompidou, *Méthodologie, production et normalisation. Précis de fonderie*. 1992: AFNOR.



## **Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage**

**RESUME :** Le rotomoulage est une technique de transformation des polymères thermoplastiques qui souffre encore aujourd'hui d'un certain empirisme. Depuis de nombreuses années, la simulation du procédé de rotomoulage est considérée comme une nécessité à l'introduction de nouveaux matériaux et à l'élargissement de ses domaines applications. Ces travaux s'inscrivent à la suite de nombreuses études visant à développer un logiciel de simulation permettant de prédire le comportement de la matière en condition de mise en œuvre.

L'objectif de cette thèse est de s'intéresser plus particulièrement à la simulation de la phase de refroidissement. Pour cela, il est nécessaire de mettre au point un modèle décrivant la cinétique de cristallisation et pouvant tenir compte des contraintes liées aux conditions thermiques extrêmes dans lequel se déroule le procédé (température, présence d'oxygène, temps de cycle long), lesquelles peuvent avoir une influence sur la thermostabilité du polymère. Dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur le Polylactide (PLA). Le PLA présente une faible stabilité thermique et une cinétique de cristallisation lente, ce qui facilite l'observation de ces deux phénomènes. Dans un premier temps, la thermodégradation du PLA a été étudiée et un modèle visant à décrire son évolution dans des conditions proches de celles du procédé, a été mis en place. Puis, une étude de cristallisation considérant l'influence de la masse moléculaire et du polymorphisme du PLA, a été réalisée afin de modéliser sa cinétique. Enfin, un couplage des deux modèles a été envisagé dans l'optique de les intégrer à une simulation globale des transferts thermiques impliqués dans le procédé de rotomoulage.

**Mots clés :** Rotomoulage, Polylactide, Poly(acide lactique), PLA, thermostabilité, thermodégradation, cristallisation, cinétique, polymorphisme, modélisation, transferts thermiques, simulation.

### **Polylactic acid (PLA) crystallization study and modeling for rotomolding process optimization**

**ABSTRACT :** Rotational molding is a thermoplastic polymer processing technology which has been, for many years, suffering from a kind of empiricism. The simulation of rotational molding is believed to be the key to introduce new materials and more diversity in its applications. This work follows several studies aimed to develop a simulation software which would predict the material behavior in processing conditions.

Consequently, this thesis will focus specifically on the simulation of the cooling phase. This type of simulation requires kinetic crystallization modeling, acknowledging the influence that the extreme thermal conditions of the rotomolding process can have on the thermal stability of the material. In this study we chose to work with Polylactic acid (PLA), a material suffering poor thermal stability and presenting with slow kinetic crystallization, making it suitable to observe these phenomena. First, the thermal degradation of PLA has been studied and a model describing its behavior, under similar conditions to processing, has been proposed. Then, a crystallization study including the influence of the molecular weight, as well as the polymorphism of PLA, has been completed and the kinetic crystallization modeling has been performed. Finally, the integration of both models in a global simulation of the thermal transfers describing the rotomolding process has been investigated.

**Keywords :** Rotomolding, Polylactic acid, PLA, thermostability, thermal degradation, crystallization, kinetic, polymorphism, modeling, thermal transfers, simulation.