

N° : 40121



THESE DE DOCTORAT

Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées

Application à l'acide polylactique

Présentée et soutenue publiquement à
UNIVERSITE LILLE I SCIENCES ET TECHNOLOGIES

pour obtenir le grade de
DOCTEUR
Spécialité : Molécules et matières condensées

par
Christelle RETI

Thèse dirigée par
Prof. René DELOBEL et Dr. Mathilde CASSETTA

Soutenue le 1^{er} décembre 2009 devant la Commission d'Examen composée de :

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Prof. Sophie Duquesne | Président du jury |
| Prof. Lan Tighzert | Rapporteur |
| Dr. Marianne Cochez | Rapporteur |
| Dr. Carole Magniez | Examineur |
| Prof. René Delobel | Directeur de thèse |
| Dr. Mathilde Casetta | Co-directeur de thèse |

Remerciements

J'adresse mes remerciements au Dr. J.-M. Lefebvre, directeur du laboratoire LSPES (UMR CNRS 8008) et au Prof. R. Delobel, responsable de l'équipe Procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet particulièrement intéressant.

Je tiens à remercier le Dr. M. Cochez et le Prof. L. Tighzert pour avoir accepté de consacrer leur temps et d'apporter leurs compétences en tant que rapporteur de ce mémoire. J'adresse également mes remerciements au Dr. C. Magniez qui me fait l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie le Prof. R. Delobel et le Dr. M. Casetta, pour leur encadrement et leur implication dans mes travaux de recherche.

Un grand merci au Prof. S. Bourbigot et au Prof. S. Duquesne pour leur disponibilité et leurs conseils scientifiques qui ont grandement contribué à la bonne réalisation de cette thèse.

Merci également au Prof. J. Grimblot, directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENCSL) pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je témoigne aussi toute ma gratitude aux partenaires industriels et universitaires qui ont participé au projet AgroBioTex, et plus particulièrement à P. Mesnage, coordinateur du projet (IFTH) qui a contribué à établir une collaboration fructueuse. Je remercie la Direction Générale des Entreprises pour son soutien financier.

Je remercie sincèrement l'ensemble du personnel du laboratoire pour m'avoir permis de passer ces trois années de thèse dans la joie et la bonne humeur. Merci à Séverine pour son aide dans la réalisation des analyses MEB. Merci à Thomas, Fatima, Louis et Jérémy pour leur sympathie et avec qui j'ai eu le plaisir de partager le même bureau pendant trois ans. Merci à Aurore et Fabienne qui m'ont si gentiment formée aux joies du malaxage dès mon arrivée au laboratoire et à bien d'autres appareils encore. Merci à Pierre, Michael, Virginie, Mathilde F., Damien, Oriane, Hélène, Antoine, Jérémie, Caroline, Nadine et Brigitte pour leur gentillesse. Merci à Gaëlle pour m'avoir accordé un peu de son temps pour la partie chimie organique. Merci à Michel, Charafeddine et Maude pour leur soutien. Merci à Typhaine, Ludovic, Thomas, Elise et Audrey les stagiaires que j'ai encadrés, pour leur participation à ces études.

Je suis infiniment redevable à l'équipe du centre commun de mesures RMN et particulièrement à B. Revel sans qui aucune analyse RMN du solide n'aurait été possible. Un grand merci à C. Penverne et à M. Vandewalle pour la réalisation des expériences de diffraction des rayons X et à A. Rubbens pour les analyses Raman. Je souhaite également associer le personnel administratif et technique de l'ENSCL pour leur aide appréciable tout au long de ces trois années et en particulier P. Lambourg pour avoir imprimé et relié ce manuscrit. Je tiens également à remercier L. Pankewitch (CREPIM) pour avoir effectué les analyses au cône calorimètre, C. Ré et D. Betrancourt (IFTH) pour les analyses en phase gaz. Un grand merci à P. Hornsby de l'université Queen's de Belfast (Ireland) pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et permis de réaliser toute la partie expérimentale sur le CO₂ supercritique.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille en particulier mes parents, ma sœur Mylène, mes grand-mères, Elise et Janine et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements. Je tiens également à remercier une nouvelle fois Jérémy pour son affection.

Sommaire

| | |
|-------------------------|----|
| Remerciements | 1 |
| Sommaire | 3 |
| Glossaire | 7 |
| Liste des figures..... | 9 |
| Liste des tableaux..... | 13 |

| | |
|-----------------------------|----|
| Introduction générale | 15 |
|-----------------------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| Chapitre1. Etat de l'art | 21 |
|--------------------------------|----|

I. LES POLYMERES ISSUS DES AGRORESSOURCES 23

| | |
|--|----|
| I.1. LES BIOPOLYMERES | 24 |
| <i>I.1.a. Les polysaccharides</i> | 24 |
| <i>I.1.b. Les lignines</i> | 26 |
| <i>I.1.c. Les protéines</i> | 28 |
| <i>I.1.d. Les polyhydroxy-alkanoates (PHA)</i> | 28 |
| I.2. LES POLYMERES BIOSOURCES | 29 |
| <i>I.2.a. Acide polylactique (PLA)</i> | 29 |
| <i>I.2.b. Polyamide 11 (PA11)</i> | 31 |
| I.3. CONCLUSION | 32 |

II. LES MELANGES DE POLYMERES A BASE DE PLA 33

| | |
|--|----|
| II.1. MELANGES A BASE DE PLA ET DE BIOPOLYMERES | 33 |
| II.2. STRATEGIE DE COMPTABILISATION DES POLYMERES IMMISCIBLES..... | 34 |
| <i>II.2.a. Les agents de couplage</i> | 34 |
| <i>II.2.b. La plastification</i> | 35 |
| <i>II.2.c. Modification chimique</i> | 37 |
| <i>II.2.d. Utilisation du CO₂ supercritique</i> | 41 |
| II.3. CONCLUSION | 44 |

III. IGNIFUGATION DES POLYMERES..... 44

| | |
|---|----|
| III.1. DESCRIPTION DES ADDITIFS RETARDATEURS DE FLAMME..... | 47 |
| III.2. LES SYSTEMES INTUMESCENTS..... | 52 |
| III.3. IGNIFUGATION DU PLA | 54 |

IV. CONCLUSION 57

| | |
|---|----|
| Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales..... | 59 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISES POUR L'ETUDE DES SYSTEMES RETARD AU FEU..... | 61 |
|---|----|

| | | |
|---|---|-----------|
| I.1. | MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX | 61 |
| I.1.a. | Le polymère..... | 61 |
| I.1.b. | Les retardateurs de flamme..... | 61 |
| I.1.c. | Le malaxeur..... | 62 |
| I.1.e. | La presse | 63 |
| I.2. | TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... | 63 |
| I.2.a. | Evaluation des propriétés feu | 63 |
| I.2.b. | Caractérisation thermiques des matériaux | 65 |
| I.2.c. | Analyse des produits de dégradation de la phase gaz | 66 |
| I.2.d. | Caractérisation physique de la phase condensée | 66 |
| I.1.e. | Caractérisation chimique de la phase condensée..... | 68 |
| II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISES LORS DE L'ETUDE DES MELANGES PLA/AMIDON..... | | 69 |
| II.1. | MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX | 69 |
| II.1.a. | Le polymère..... | 69 |
| II.1.b. | Plastification du mélange PLA/amidon | 69 |
| II.1.c. | Synthèse de l'amidon acétylé..... | 70 |
| II.1.d. | Mesure du degré de substitution (DS) de l'amidon acétylé..... | 71 |
| II.1.e. | La micro-extrudeuse | 72 |
| II.1.f. | La presse à injecter..... | 73 |
| II.1.g. | Préparation des matériaux modifiés sous CO ₂ supercritique | 73 |
| II.2. | TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... | 74 |
| II.2.a. | Microscopie électronique à balayage (MEB) | 74 |
| II.2.b. | Analyse calorimétrique différentielle (DSC) | 74 |
| II.2.c. | Caractérisation mécaniques des matériaux | 75 |
| Chapitre 3. Ignifugation de l'acide polylactique..... | | 77 |
| I. EVALUATION DES PROPRIETES RETARD AU FEU DU PLA IGNIFUGE | | 79 |
| I.1. | MESURE DE L'INDICE LIMITE D'OXYGENE | 79 |
| I.2. | CLASSIFICATION DES MATERIAUX SUIVANT LE TEST UL 94-V | 81 |
| I.3. | EVALUATION DES PERFORMANCES FEU AU CONE CALORIMETRE | 82 |
| I.4. | CONCLUSION | 86 |
| II. ASPECT PHYSIQUE DES FORMULATIONS INTUMESCENTES..... | | 86 |
| II.1. | CONDUCTIVITE THERMIQUE..... | 87 |
| II.2. | MESURE DE LA VISCOSITE..... | 88 |
| II.3. | CONCLUSION | 89 |
| III. DEGRADATION THERMIQUE ET INTERACTIONS..... | | 90 |
| III.1. | DEGRADATION THERMIQUE DU PLA..... | 91 |
| III.1.a. | Stabilité thermique..... | 91 |
| III.1.b. | Analyse de la phase gaz..... | 91 |
| III.1.c. | Analyse de la phase condensée..... | 93 |
| III.1.d. | Conclusion | 94 |
| III.2. | DEGRADATION THERMIQUE DE L'AMIDON..... | 96 |
| II.2.a. | Stabilité thermique..... | 96 |

| | | |
|------------|---|------------|
| II.2.b. | Analyse de la phase gaz..... | 96 |
| II.2.c. | Analyse de la phase condensée..... | 97 |
| II.2.d. | Conclusion..... | 98 |
| III.3. | DEGRADATION THERMIQUE DU MELANGE APP/AMIDON | 100 |
| III.3.a. | Stabilité thermique..... | 100 |
| III.3.b. | Analyse de la phase gaz..... | 101 |
| III.3.c. | Analyse de la phase condensée..... | 102 |
| III.3.d. | Conclusion..... | 106 |
| III.4. | INTERACTIONS POLYMERE/CHARGES..... | 108 |
| III.4.a. | Stabilité thermique..... | 108 |
| III.4.b. | Analyse de la phase gaz..... | 109 |
| III.4.c. | Analyse de la phase condensée..... | 110 |
| III.4.d. | Conclusion..... | 114 |
| IV. | DISCUSSION..... | 116 |

Chapitre 4. Amélioration de la compatibilité dans les mélanges PLA/amidon 117

| | | |
|------------|--|------------|
| I. | PLASTIFICATION..... | 119 |
| I.1. | CHOIX DU PLASTIFIANT..... | 119 |
| I.1.a. | Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 120 |
| I.1.b. | Analyse calorimétrique différentielle (DSC)..... | 120 |
| I.1.c. | Evaluation des propriétés mécaniques..... | 123 |
| I.1.d. | Conclusion..... | 124 |
| I.2. | INFLUENCE DE LA QUANTITE DE PLASTIFIANT..... | 124 |
| I.2.a. | Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 124 |
| I.2.b. | Analyse calorimétrique différentielle (DSC)..... | 125 |
| I.2.c. | Evaluation des propriétés mécaniques..... | 127 |
| I.2.d. | Conclusion..... | 128 |
| I.3. | INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE DU PLASTIFIANT | 129 |
| I.3.a. | Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 129 |
| I.3.b. | Analyse calorimétrique différentielle (DSC)..... | 129 |
| I.3.c. | Evaluation des propriétés mécaniques..... | 130 |
| I.3.d. | Conclusion..... | 131 |
| I.4. | PROPRIETES RF DE LA FORMULATION PLA/APP/AMIDON/PLASTIFIANT | 132 |
| I.5. | CONCLUSION | 132 |
| II. | MODIFICATION CHIMIQUE DE L'AMIDON | 133 |
| II.1. | SYNTHESE ET CARACTERISATION DE L'AMIDON ACETYLE..... | 133 |
| II.1.a. | Mesure du degré de substitution (DS) de l'amidon acétylé..... | 133 |
| II.1.b. | Analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 135 |
| II.1.c. | Analyse RMN ¹ H du liquide | 136 |
| II.1.d. | DRX..... | 138 |
| II.2. | EVALUATION DES PROPRIETES DU MELANGE PLA/AMIDON ACETYLE..... | 139 |
| II.2.a. | MEB | 140 |
| II.2.b. | DSC..... | 140 |
| II.2.c. | Evaluation des propriétés mécaniques..... | 142 |
| II.3. | PROPRIETES RF DE LA FORMULATION PLA/APP/AMIDON ACETYLE | 143 |
| II.4. | CONCLUSION | 144 |

| | |
|--|------------|
| III. UTILISATION DU CO₂ SUPERCRITIQUE COMME PLASTIFIANT..... | 145 |
| III.1. ETUDE DE LA DESORPTION DU CO ₂ APRES TRAITEMENT | 145 |
| III.2. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES ECHANTILLONS MODIFIES SOUS CO ₂ SC..... | 146 |
| III.3. ANALYSE DE LA DEGRADATION DES MATERIAUX PAR ATG..... | 146 |
| III.4. ETUDES DES PROPRIETES THERMIQUES PAR DSC | 147 |
| III.5. EVALUATION DES PROPRIETES MECANIQUES | 149 |
| III.6. PROPRIETES FR DE LA FORMULATION PLA/APP/AMIDON TRAITEE PAR CO ₂ SC | 151 |
| III.7. CONCLUSION | 152 |
| IV. CONCLUSION | 152 |

| | |
|---------------------------|-----|
| Conclusion générale | 155 |
|---------------------------|-----|

| | |
|---------------|-----|
| Annexes | 161 |
|---------------|-----|

| | |
|--|------------|
| <i>Annexe 1 : Granulométrie des additifs utilisés dans les formulations à base de PLA ignifugé</i> | <i>163</i> |
| <i>Annexe 2 : Spectres RMN MAS ¹H des produits purs</i> | <i>165</i> |
| <i>Annexe 3 : Publications et communications</i> | <i>167</i> |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| Références bibliographiques | 169 |
|-----------------------------------|-----|

Glossaire

| | |
|-------------------------|---|
| PLA | Acide polylactique |
| APP | Polyphosphate d'ammonium |
| LIG | Lignine |
| PER | Pentaérythritol |
| PEG | Polyéthylène glycol |
| PE | Polyéthylène |
| PET | Poly(éthylène téréphtalate) |
| PP | Polypropylène |
| PMMA | Polyméthacrylate de méthyle |
| PS | Polystyrène |
| PCL | Polycaprolactone |
| PHA | Polyhydroxy-alkanoate |
| SBM | Starch based material |
| ATH | Trioxyde d'aluminium |
| DMA | Dynamic Mechanical Analysis |
| DSC | Dynamic Scanning Calorimetry |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| IR | Infra-Rouge |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| ATG-IR | Analyse thermogravimétrique couplée Infra-Rouge |
| ASEA | Average Specific Extinction Aera (opacité des fumées) |
| CP | Cross Polarisation (Polarisation croisée) |
| DD | Découplage dipolaire |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| DTG | Dérivée de l'ATG |
| RF | Retardateur de flamme |
| GPC | Chromatographie en phase gaz |
| LOI | Indice Limite d'Oxygène |
| MAS | Magic Angle Spinning (rotation à l'angle magique) |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| MWNT | Multi Wall Carbon NanoTubes (nanotubes de carbone multifeuillet) |
| PHRR | Peak of Heat Release Rate (Maximum de débit calorifique dégagé au cours de la combustion) |
| RHR | Rate of Heat Release (Débit calorifique dégagé par la combustion) |
| THR | Total Heat Release (Chaleur totale dégagée au cours de la combustion) |
| Tg | Température de transition vitreuse |
| Tc | Température de cristallisation |
| Tf | Température de fusion |
| Xc | Taux de cristallinité |
| CO₂sc | CO ₂ supercritique |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Production mondiale de matières plastiques dans le monde (en million de tonnes) [1] | 17 |
| Figure 2 : Répartition du chiffre d'affaires de la plasturgie par secteur d'activité [2]..... | 17 |
| Figure 3 : Evolution de la capacité de production de polymères issus des ressources renouvelables dans le monde [4] | 18 |
| Figure 4: Planning de chaque phase et interrelations entre chaque tâche du projet Agrobiotex | 19 |
| Figure 5 : Classification des polymères issus d'agroressources | 24 |
| Figure 6 : Représentation schématique d'une chaîne de cellulose | 25 |
| Figure 7 : Structure chimique de la chitine (A) et du chitosane (B) | 25 |
| Figure 8 : Structure chimique de l'amylose (A) et de l'amylopectine (B) | 25 |
| Figure 9 : Représentation schématique de la structure d'un granule d'amidon [16] | 26 |
| Figure 10 : Trois principaux monomères de la lignine [33]..... | 27 |
| Figure 11 : Exemple de structure d'une lignine [35] | 27 |
| Figure 12 : Structure chimique de certains polyhydroxyalkanoates..... | 29 |
| Figure 13 : Méthode d'obtention de l'acide lactique à partir de l'amidon..... | 29 |
| Figure 14 : Synthèse de l'acide polylactique | 30 |
| Figure 15 : Configuration de l'acide lactique | 30 |
| Figure 16 : Réaction de synthèse de l'acide ω -amino undécanoïque [57] | 31 |
| Figure 17 : Réaction de polycondensation du PA11 [57] | 31 |
| Figure 18 : Courbes contrainte-déformation du PLA pur (A) et des mélanges 55%PLA/45%amidon sans MDI (B) et avec 0.5% de MDI (C) [74]..... | 35 |
| Figure 19 : Contrainte (A) et allongement (B) à la rupture des mélanges PLA/amidon [71]... | 35 |
| Figure 20 : Réaction de synthèse de l'amidon acétylé (DS=1) [83]..... | 38 |
| Figure 21 : Evolution de l'humidité absorbée en fonction de l'humidité relative pour l'amidon natif (O) et des amidons acétylés avec un DS de 1.55 (▼), 2.0 (▽) et 2.5 (●) [89]..... | 39 |
| Figure 22 : Greffage de l'acide lactique sur l'amidon (St=starch) [92] | 39 |
| Figure 23 : Synthèse de l'amidon greffé PLA [92] | 39 |
| Figure 24 : Courbes contrainte-déformation du mélange PLA/amidon (a)..... | 40 |
| Figure 25 : Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PLA/amidon (–) | 41 |
| Figure 26 : Diagramme de phases du CO ₂ [97]..... | 42 |
| Figure 27 : Photo MEB du nanocomposite PLA/MMT traité sous CO ₂ sc [105]..... | 43 |
| Figure 28 : Thermogrammes DSC des mélanges PLA/amidon après saturation au CO ₂ sc (A) et PLA/amidon vierge (B) [109] | 44 |
| Figure 29 : Cycle de combustion des polymères [110] | 45 |
| Figure 30 : Le triangle du feu [111] | 46 |
| Figure 31 : Consommation en masse des retardateurs de flamme en Europe en 2003 [113] 47 | |
| Figure 32 : Mécanisme d'action des composés halogénés [116] | 48 |
| Figure 33 : Structure chimique des retardateurs de flamme azotés [116] | 50 |

| | |
|---|-----|
| Figure 34 : Mécanisme d'action de la mélamine [116] | 50 |
| Figure 35 : Structure chimique de différents composés phosphorés..... | 51 |
| Figure 36 : Mode d'action en phase condensée des composés phosphorés [116] | 52 |
| Figure 37 : Nombres de publications sur l'intumescence parues de 1971 à 2008 | 53 |
| Figure 38 : Modèle de dégradation d'un matériau intumescent [132] | 53 |
| Figure 39 : Synthèse du SPDPM [139] | 55 |
| Figure 40 : Photographie d'un malaxeur..... | 62 |
| Figure 41 : Photographies et représentation schématique du test LOI..... | 63 |
| Figure 42 : Représentation schématique du test UL 94-V | 63 |
| Figure 43 : Photographie et représentation schématique du cône calorimètre | 65 |
| Figure 44 : Photo et schéma du rhéomètre plan-plan | 67 |
| Figure 45 : Programme thermique utilisé pour dégrader les échantillons..... | 68 |
| Figure 46 : Réaction d'hydrolyse de l'amidon acétylé | 71 |
| Figure 47 : Spectres RMN ¹ H d'amidons acétylés avec différents degré de substitution [88] | 72 |
| Figure 48 : Photographie de la chambre d'extrusion de la micro-extrudeuse DSM 15 cm ³ ... | 73 |
| Figure 49 : Schéma [99] et photo du dispositif d'injection du CO ₂ sc dans une chambre haute-pression | 74 |
| Figure 50 : Programme thermique utilisé lors des analyses DSC..... | 75 |
| Figure 51 : Schéma d'une éprouvette utilisée pour les tests de traction | 75 |
| Figure 52 : LOI des formulations à base de PLA | 80 |
| Figure 53 : Courbes RHR des formulations à base de PLA | 82 |
| Figure 54 : Masses résiduelles en fonction du temps des formulations à base de PLA | 84 |
| Figure 55 : Conductivité thermique (k) du PLA vierge et des formulations PLA FR..... | 88 |
| Figure 56 : Variation de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la température du PLA vierge..... | 89 |
| Figure 57 : Courbe thermogravimétrique du PLA sous azote à 10°C/min | 91 |
| Figure 58 : Spectres IR 3D des effluents gazeux du PLA..... | 92 |
| Figure 59 : Spectres IR des effluents gazeux du PLA à différentes températures | 93 |
| Figure 60 : (A) Spectres RMN CP-DD-MAS ¹³ C du PLA et de ses traitements thermiques (sous azote) (B) Formule chimique du PLA..... | 93 |
| Figure 61 : Mécanisme de la dégradation thermique du PLA..... | 95 |
| Figure 62 : Courbe thermogravimétrique de l'amidon sous azote à 10°C/min | 96 |
| Figure 63 : Spectres infrarouge des effluents gazeux de l'amidon correspondants..... | 97 |
| Figure 64 : (A) Spectres RMN CP-DD-MAS ¹³ C de l'amidon et de ses traitements thermiques (sous azote) (B) Formule chimique de l'amidon | 98 |
| Figure 65 : Mécanisme de la dégradation thermique de l'amidon..... | 99 |
| Figure 66 : Courbe thermogravimétrique et courbe de différence de perte de masse pour le mélange APP/amidon en proportion 75/25 sous azote à 10°C/min | 100 |
| Figure 67 : Courbe de différence de masse du mélange APP/amidon sous azote | 101 |
| Figure 68 : Spectres infrarouge des effluents gazeux du mélange APP/amidon correspondants | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figure 69 : Diffractogrammes de l'APP et du mélange APP/amidon et de ses..... | 103 |
| Figure 70 : Spectres RMN CP-DD-MAS ¹³ C du mélange APP/amidon et de ses..... | 103 |
| Figure 71 : Spectres RMN DD-MAS ³¹ P du mélange APP/amidon et de ses | 104 |
| Figure 72 : Spectres RMN MAS ¹ H des résidus des traitements thermiques sous azote | 106 |
| Figure 73 : Mécanisme de la dégradation thermique du mélange APP/amidon | 107 |
| Figure 74 : Courbes thermogravimétriques du PLA, du mélange APP/amidon et de la formulation PLA/APP/Amidon sous azote à 10°C/min | 108 |
| Figure 75 : Courbe de différence de masse de la formulation PLA/APP/amidon sous azote | 109 |
| Figure 76 : Spectres infrarouge des effluents gazeux du mélange PLA/APP/amidon mais correspondants aux différentes étapes de dégradation..... | 110 |
| Figure 77 : Diffractogrammes des résidus des traitements thermiques sous azote | 110 |
| Figure 78 : Spectres RMN CP-DD-MAS ¹³ C des résidus des traitements thermiques sous azote | 111 |
| Figure 79 : Spectres RMN DD-MAS ³¹ P des résidus des traitements thermiques sous azote | 112 |
| Figure 80 : Spectres RMN MAS ¹ H des résidus des traitements thermiques sous azote | 113 |
| Figure 81 : Spectres Raman des résidus des traitements thermiques sous azote | 114 |
| Figure 82 : Mécanisme de la dégradation thermique de la formulation | 115 |
| Figure 83 : Thermogrammes DSC du PLA pur obtenu lors du second cycle de chauffe (exo ↑) | 121 |
| Figure 84 : Thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC (exo ↑)..... | 122 |
| Figure 85 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC | 123 |
| Figure 86 : Thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200 .. | 126 |
| Figure 87 : Température de transition vitreuse de la formulation PLA/amidon/PEG200 | 127 |
| Figure 88 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200 à différents taux de plastifiant | 128 |
| Figure 89 : Thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires | 130 |
| Figure 90 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires | 131 |
| Figure 91 : Indice Limite d'Oxygène et classification des matériaux suivant la norme UL 94-V | 132 |
| Figure 92 : Spectres infrarouge de l'amidon natif et des amidons acétylés à des degrés de substitution (DS) égaux à 0.5, 1.5 et 3 | 136 |
| Figure 93 : Spectres ¹ H RMN des amidons acétylés à différents degrés de substitution | 137 |
| Figure 94 : Diffractogrammes de l'amidon natif et des amidons acétylés à des DS de 0.5, 1.5 et 3..... | 139 |
| Figure 95 : Représentation schématique des deux formes cristallines de l'amidon [15]..... | 139 |

| | |
|--|-----|
| Figure 96 : Thermogrammes DSC obtenues pour les formulations (a) PLA/amidon, (b) PLA/amidon acétylé DS=0.5, (c) PLA/ amidon acétylé DS=1.5 et (d) PLA/amidon acétylé DS=3 (exo ↑)..... | 141 |
| Figure 97 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé | 143 |
| Figure 98 : Indice limité d'oxygène et classification des matériaux suivant la normeUL94-V | 144 |
| Figure 99 : Variation de la quantité de CO ₂ désorbé en fonction du temps | 145 |
| Figure 100 : Courbes thermogravimétriques du PLA avant et après saturation | 146 |
| Figure 101 : Courbes thermogravimétriques de la formulation PLA/amidon avant et après saturation | 147 |
| Figure 102 : Thermogrammes DSC du PLA avant et après saturation à t0 (exo ↑) | 148 |
| Figure 103 : Thermogrammes DSC du mélange PLA/amidon avant et après saturation à t0 (exo ↑)..... | 149 |
| Figure 104 : Courbes contrainte-déformation des matériaux PLA | 150 |
| Figure 105 : Contrainte à la rupture des matériaux PLA et PLA/amidon avant et après saturation | 151 |
| Figure 106 : Allongement à la rupture des matériaux PLA et PLA/amidon avant et après saturation | 151 |
| Figure 107 : Indice limité d'oxygène et classification des matériaux suivant la normeUL94-V | 152 |
| Figure 108 : Spectre RMN MAS ¹ H de l'acide polylactique | 165 |
| Figure 109 : Spectre RMN MAS ¹ H de l'amidon | 165 |
| Figure 110 : Spectre RMN MAS ¹ H du polyphosphate d'ammonium | 166 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1 : Comparaison des propriétés du PLA avec celles de polymères conventionnels .. | 31 |
| Tableau 2 : Température de transition vitreuse du PLA pur et des formulations PLA/amidon et PLA/PEG400/amidon [78] | 37 |
| Tableau 3 : Principaux modes d'action des ignifugeants | 47 |
| Tableau 4 : Performances retard au feu du PLA pur et des formulations à base de PLA ignifugées décrites dans la littérature..... | 56 |
| Tableau 5 : Caractéristiques des composés utilisés dans l'étude | 62 |
| Tableau 6 : Formulations RF étudiées (les proportions sont exprimées en % massique) | 62 |
| Tableau 7 : Critères de classement des matériaux suivant le test UL 94..... | 64 |
| Tableau 8 : Propriétés des plastifiants utilisés dans l'étude | 70 |
| Tableau 9 : Mélanges PLA/amidon plastifié étudiés (les proportions sont exprimées en % massique) | 70 |
| Tableau 10 : Formulations modifiées sous CO ₂ sc | 73 |
| Tableau 11 : Photos des barreaux du PLA pur et des formulations à base de PLA à une concentration d'oxygène correspondant à LOI..... | 80 |
| Tableau 12 : Classement des matériaux suivant le test UL 94 | 81 |
| Tableau 13 : Paramètres caractéristiques du cône calorimètre pour les formulations à base de PLA..... | 83 |
| Tableau 14 : Photos des résidus des formulations à base de PLA après analyse au cône calorimètre | 84 |
| Tableau 15 : Paramètres caractéristiques de la combustion obtenus lors de l'analyse au cône calorimètre | 86 |
| Tableau 16 : Caractéristiques thermiques du PLA | 91 |
| Tableau 17 : Caractéristiques thermiques de l'amidon | 96 |
| Tableau 18 : Caractéristiques thermiques du mélange APP/amidon | 101 |
| Tableau 19 : Attribution des déplacements chimiques du mélange APP/amidon | 106 |
| Tableau 20 : Caractéristiques thermiques de la formulation PLA/APP/amidon | 108 |
| Tableau 21 : Attribution des déplacements chimiques de la formulation PLA/APP/amidon | 113 |
| Tableau 22 : Photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon plastifié | 120 |
| Tableau 23 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité du PLA et des formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC | 122 |
| Tableau 24 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC | 124 |
| Tableau 25 : Photos MEB des formulations PLA/amidon et | 125 |
| Tableau 26 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200..... | 126 |
| Tableau 27 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200 PEG200 à différents taux de plastifiant..... | 128 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 28 : Photos MEB des formulations PLA/amidon | 129 |
| Tableau 29 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires | 130 |
| Tableau 30 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires..... | 131 |
| Tableau 31 : Degré de substitution de l'amidon de maïs acétylé obtenu | 134 |
| Tableau 32 : Degré de substitution de l'amidon de maïs acétylé suivant différents paramètres en synthèse microonde | 134 |
| Tableau 33 : Degré de substitution de l'amidon acétylé suivant le taux d'amylose contenu dans l'amidon avec T=165°C, P=200W et tps=25 min | 135 |
| Tableau 34 : Attribution des déplacements chimique des pics RMN ¹ H caractéristiques de l'amidon natif | 136 |
| Tableau 35 : Attribution des déplacements chimiques pour les protons des amidons acétylés | 138 |
| Tableau 36 : Photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé..... | 140 |
| Tableau 37 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé | 142 |
| Tableau 38 : Photos des éprouvette de traction du PLA pur et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé | 142 |
| Tableau 39 : Photos MEB du matériau PLA/amidon avant et après saturation (à t ₀ ou à t ₀ +7j) | 146 |
| Tableau 40 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des matériaux PLA..... | 149 |
| Tableau 41 : Propriétés feu des non-tissés de chanvre recouvert d'un film intumescent | 159 |
| Tableau 42 : Photos des non-tissés après analyse au test de combustibilité..... | 159 |
| Tableau 43 : Photos MEB des additifs utilisés dans les formulations à base de PLA RF | 163 |

Introduction générale

Dans le passé, des matériaux comme la pierre, le bronze et le fer, mais également les matières plus éphémères telles que le bois, le cuir, le lin ou la laine, ont joué un rôle important dans la société. Afin de répondre à la demande croissante de certaines de ces matières et d'améliorer par la même occasion leurs précieuses propriétés, la science et l'industrie des 19^{ème} et 20^{ème} siècles ont développé de nouveaux produits: les matières plastiques. Ces dernières ne proviennent plus de l'agriculture ou de l'élevage mais du charbon et du pétrole, et résultent des progrès spectaculaires de la chimie. Comme le montre la Figure 1, la production de matières plastiques variées n'a cessé d'augmenter pour atteindre dans le monde 169 millions de tonnes en 2003 [1].

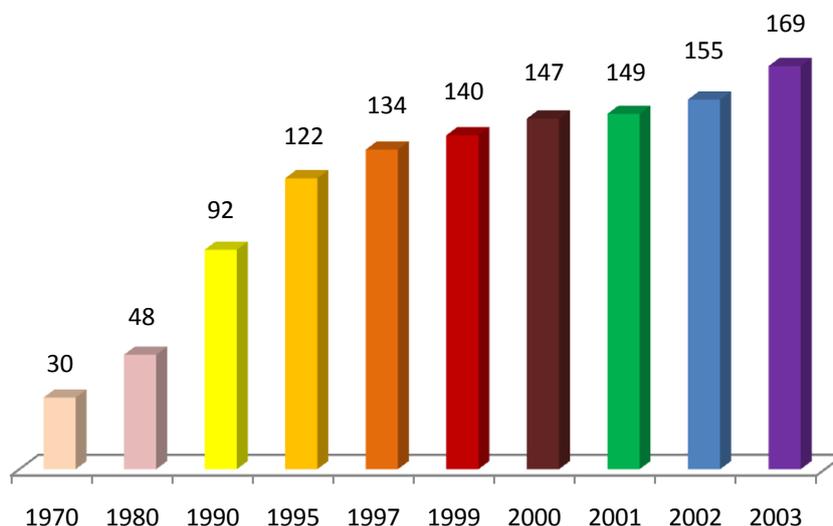


Figure 1 : Production mondiale de matières plastiques dans le monde (en million de tonnes) [1]

Les matières plastiques présentent de nombreuses propriétés parfois inégalables. Leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût constituent deux facteurs favorisant leur développement industriel. Les secteurs industriels tels que le génie civil, l'automobile, l'industrie alimentaire ou encore le matériel électrique, électrotechnique ou électronique sont parmi les plus grands consommateurs de ces matériaux (Figure 2) [2].

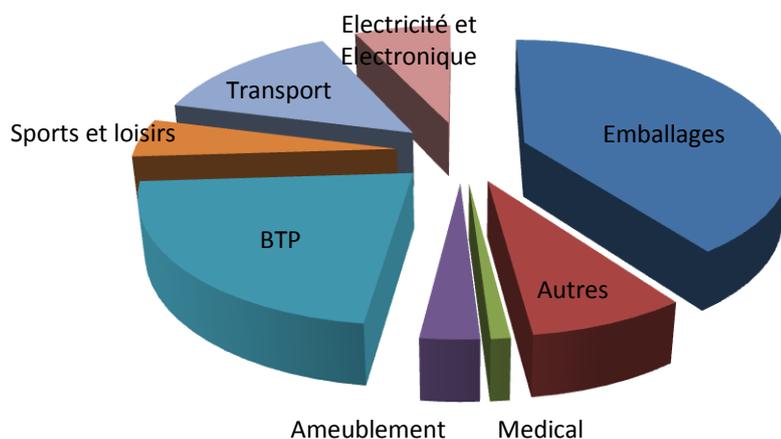


Figure 2 : Répartition du chiffre d'affaires de la plasturgie par secteur d'activité [2]

Les produits chimiques entrant dans la fabrication des plastiques proviennent principalement des ressources fossiles. Ces plastiques dits pétrochimiques présentent un inconvénient majeur lié à leur biodégradation très lente après leur mise au rebut. Les préoccupations croissantes concernant le coût des matières premières et leurs répercussions sur l'environnement ont favorisé la recherche de solutions de remplacement des plastiques pétrochimiques, à savoir les biopolymères, polymères issus des organismes vivants (par exemple polysaccharide, polyhydroxybutyrate) ou plus largement, les polymères biosourcés ou agro-polymères, polymères synthétisés à partir d'un monomère issu des agroressources (acide polylactique par exemple). Ils sont les produits essentiels d'une industrie durable des matières plastiques étant pour la plupart biodégradables et diminuent la dépendance à l'égard des ressources fossiles non renouvelables.

Les biopolymères, ne sont pas des produits récents. En effet, au milieu des années 1900, Henry Ford a inventé une méthode de fabrication de pièces automobiles en plastique à partir de soja. Toutefois, la Seconde Guerre mondiale mit un frein à la production de voitures contenant des bioplastiques. En effet, les voitures n'étaient plus le moyen de transport privilégié à cause de l'augmentation du prix du pétrole. De nos jours, les bioplastiques redeviennent populaires et on les fabrique grâce à de nouvelles méthodes issues de la biotechnologie.

Les polymères biosourcés peuvent être valorisés dans de nombreux domaines. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité permettent de les utiliser dans des applications médicales pour produire des fils de suture ou pour l'encapsulation de médicaments qui seront progressivement diffusés au sein d'un organisme vivant. Leurs propriétés de biodégradabilité et de compostabilité facilitent l'utilisation de ces polymères dans l'agriculture. Ils trouvent également des applications dans les domaines de l'emballage et du textile [3]. De nos jours, certains biopolymères et polymères biosourcés sont produits à échelle industrielle : Mater-bi de Novamont, NatureWorks de NatureWorksLLC, Biomer® de Biomer ou encore Bioplast® de Biotec. La production des polymères issus des agroressources a été multipliée par deux ces dernières années [4] (Figure 3).

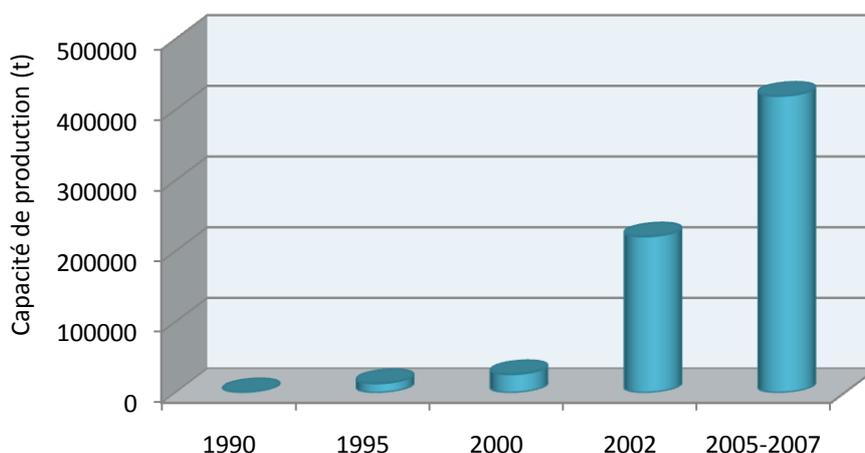


Figure 3 : Evolution de la capacité de production de polymères issus des ressources renouvelables dans le monde [4]

C'est dans ce contexte que le projet AgroBioTex, financé par la Direction Générale des Entreprises dans le cadre du pôle de compétitivité UpTex, a été élaboré. AgroBioTex, acronyme pour Agroressources Biopolymère Textile a pour but de développer, via des procédés éco-efficients, des produits non-tissés basés sur l'exploitation des agroressources, aux propriétés multifonctionnelles (« retard au feu », anti-bactériennes, d'isolation thermique). Les activités de recherche du projet porte sur le développement de l'exploitation d'agroressources à différentes échelles pour les supports textiles et pour l'obtention de plastiques aux propriétés biodégradables à plus ou moins long terme suivant les applications visées. Ce projet rassemble un partenariat autour du concept de la valorisation et de l'utilisation des agroressources à des fins non alimentaires. Il assoie l'institut de recherche de la filière agricole (INRA), des laboratoires de recherche universitaire (GEMTEX-ENSAIT, ENSCL/PERF-LSPES), un centre de recherche technique (IFTH) avec des industries textiles (DEWAVRIN, ASELIN-THIBEAU, FOURMENT, AMARANDE) ou chimiques (ARD, CIMV) et des entreprises demandeuses de nouveaux produits réalisés à partir de matières premières renouvelables (TEXINOV, LABORATOIRES SARBEC, SOPREMA). Ce projet a été organisé en plusieurs phases avec dans un premier temps l'exploitation des agroressources pour la filière textile (identification des ressources, moyens d'extractions, potentiel d'exploitation), puis dans une seconde phase, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux issus des agroressources en utilisant des procédés respectueux de l'environnement. La troisième étape a consisté en la fonctionnalisation de ces matériaux pour arriver à l'élaboration de structures non-tissées et de prototypes (Figure 4). Au sein du laboratoire, nous nous sommes intéressés à principalement l'élaboration de matériaux multifonctionnels issus des agroressources (phases 2 et 3 du projet). En particulier, l'ignifugation de l'acide polylactique, polymère biosourcé, en utilisant différents composés issus des ressources renouvelables comme agents retard au feu a été envisagée.

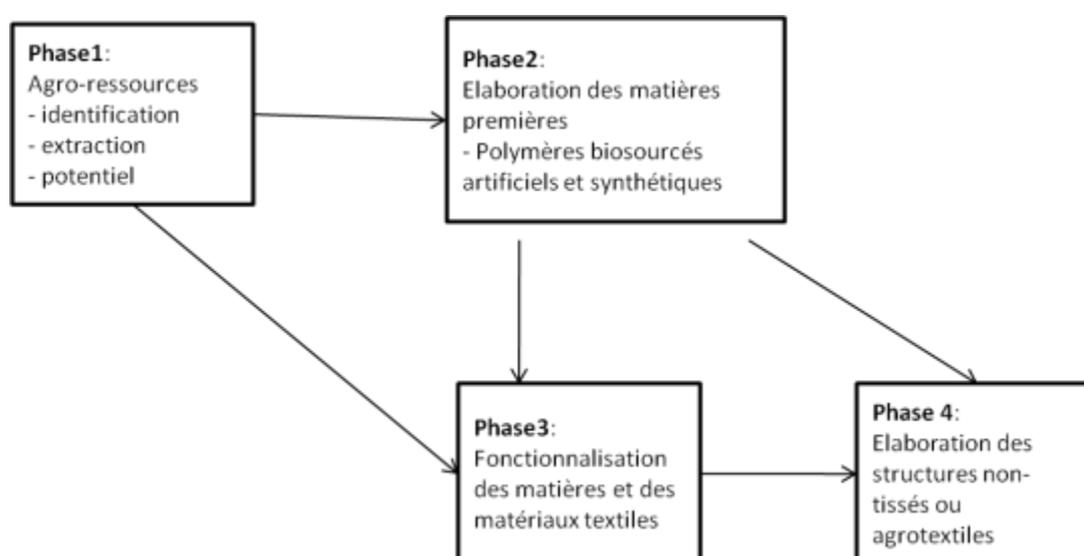


Figure 4: Planning de chaque phase et interrelations entre chaque tâche du projet Agrobiotex

Ainsi les travaux de thèse rapportés dans ce mémoire concerneront l'ignifugation de l'acide polylactique en utilisant des composés biosourcés et s'attacheront également à l'étude du mécanisme de dégradation d'une formulation retard au feu optimisée ainsi qu'à l'amélioration de ses propriétés mécaniques.

Le premier chapitre du mémoire consistera en un état de l'art sur les biopolymères (polysaccharides, protéines, lignines, PHA en particulier) et sur les polymères biosourcés (acide polylactique, polyamide 11 en particulier) ainsi que sur les différentes stratégies d'amélioration des performances feu des polymères.

Le second est dédié au descriptif des matières premières et à la présentation des techniques de mise en œuvre des polymères et d'analyse utilisées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre porte sur la caractérisation des propriétés feu des formulations à base d'acide polylactique. Cette partie nous permettra de classer les matériaux suivant différents scénarii incendie et d'identifier la formulation la plus performante. Les phénomènes physiques liés au développement d'une structure carbonnée protectrice à la surface du matériau seront étudiés. Dans ce chapitre, nous aborderons également les aspects de dégradation thermique des additifs et des interactions additifs-polymère. L'analyse des produits de dégradation émis en phase gaz ainsi que des espèces présentes en phase condensée sera réalisée afin de comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'amélioration des propriétés mécaniques de la formulation retard au feu optimisée. Pour cela, différentes voies possibles liées à l'amélioration de la compatibilité entre deux polymères immiscibles seront étudiées.

Chapitre 1. Etat de l'art

Le but de notre étude est d'élaborer un matériau à base de composés issus des ressources agricoles pouvant être utilisé dans divers domaines d'application. Il est alors envisagé de travailler sur un mélange entre un biopolymère et un polymère biosourcé pour avoir un matériau performant en termes de tenue au feu, de propriétés mécaniques et de coût.

Ce chapitre propose donc un état de l'art sur l'origine et les propriétés physiques des biopolymères et des polymères biosourcés. Nous nous intéresserons également aux propriétés des mélanges à base d'acide polylactique et de biopolymère (l'amidon en particulier).

Nous verrons alors que les mélanges de polymères posent souvent des problèmes de compatibilité qui entraînent généralement une diminution des propriétés mécaniques. Différentes stratégies permettant d'améliorer la compatibilité de deux polymères immiscibles seront envisagées afin de réaliser des mélanges aux propriétés optimisées.

Par ailleurs, les polymères sont facilement inflammables. Il est donc nécessaire de les ignifuger pour améliorer leur tenue au feu. Ainsi, la dernière partie s'intéressera à l'ignifugation des polymères par voie fondue et en particulier, à l'ignifugation de l'acide polylactique.

I. Les polymères issus des agroressources

Tous les matériaux issus d'agroressources, quelle que soit leur dégradabilité, ont l'avantage de n'avoir pratiquement aucun impact sur le carbone atmosphérique. En effet, tout le carbone dégagé lors de leur mise en œuvre et de leur traitement en fin de vie (incinération ou biodégradation) a été absorbé par les végétaux à l'origine des matières premières lors de leur croissance.

Les polymères d'origine naturelle peuvent être divisés en deux catégories : les biopolymères et les polymères biosourcés. Les biopolymères sont obtenus directement à partir d'organismes vivants (amidon). Les polymères biosourcés sont synthétisés à partir de monomères issus des ressources renouvelables (acide polylactique). La Figure 5 présente les différents polymères issus d'agroressources existants.

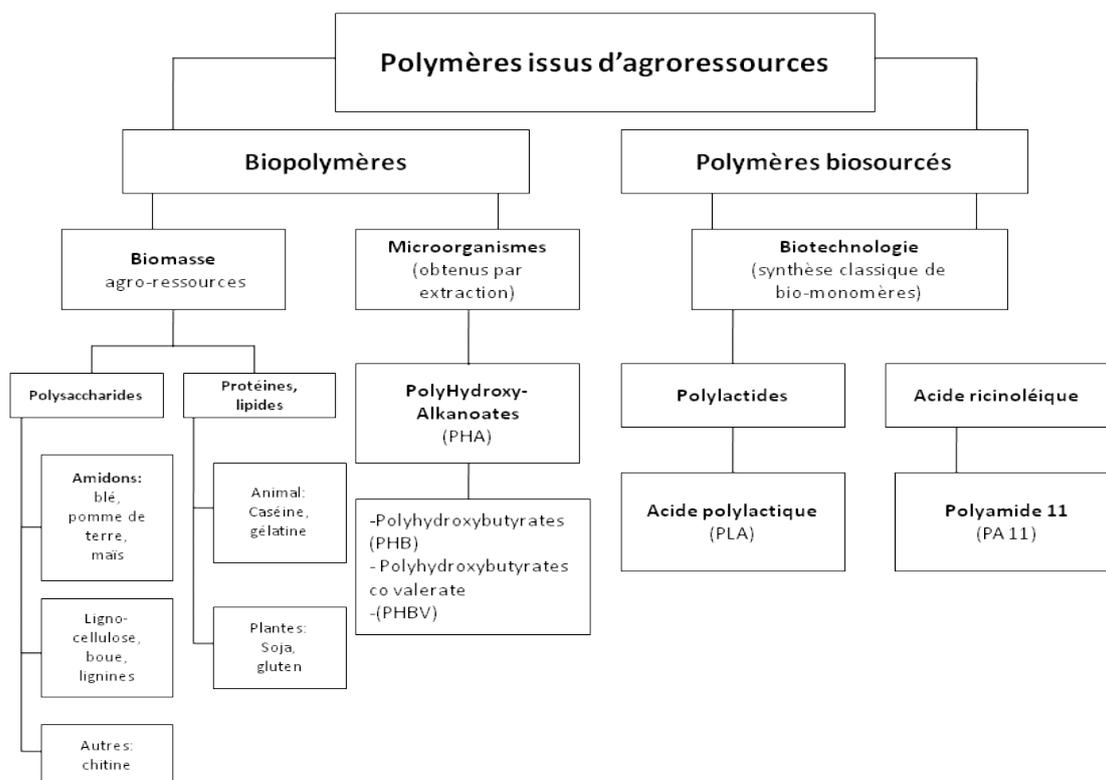


Figure 5 : Classification des polymères issus d'agroressources

I.1. Les biopolymères

Les biopolymères sont issus de plantes, d'algues ou d'animaux. Il existe différentes familles telles que les polysaccharides (amidon, cellulose), les protéines (gluten), les lignines et les polyhydroxy-alkanoates (PHA) (polymères obtenus par extraction des microorganismes). La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié ou encore modifié chimiquement.

I.1.a. Les polysaccharides

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur Terre (plus de 50% de la biomasse). C'est le principal constituant du bois. Elle est essentiellement utilisée pour la production de pâte à papier. La cellulose est un polymère de glucose de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000). Les monomères de glucose sont liés entre eux par des liaisons β 1-4 conduisant à des polymères linéaires (Figure 6). Ces polymères s'associent entre eux par des liaisons de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose. Elle possède des propriétés chimiques et physiques intéressantes : résistance mécanique, cristallinité élevée et hydrophilie [5]. Par ailleurs, Anna et al. ont montré que la cellulose peut être utilisée comme source de carbone en mélange avec le polyphosphate d'ammonium (APP) dans un système intumescent (voir définition paragraphe III.2) pour ignifuger du polypropylène (PP) [6].

La cellulose trouve des applications en médecine : greffe de peau artificielle pour les grands brûlés [7], vaisseaux sanguins artificiels pour la microchirurgie [8], régénération du cartilage [9] et peut être également utilisée pour la fabrication de fibres textiles artificielles [10].

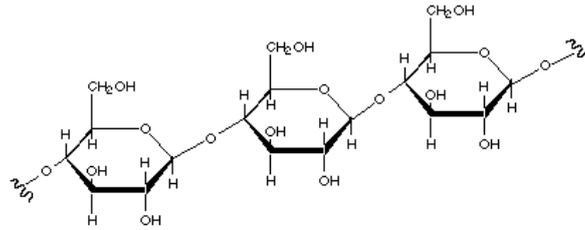


Figure 6 : Représentation schématique d'une chaîne de cellulose

La chitine est, après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature. Elle est extraite principalement des carapaces de crustacés ou de plumes de calmars. La chitine (Figure 7(A)) est constituée d'une chaîne linéaire de groupe acétylglucosamine. Le chitosane (Figure 7(B)) est obtenu par désacétylation de la chitine pour permettre à la molécule d'être soluble dans la plupart des acides dilués. C'est un biopolymère de haut poids moléculaire et biodégradable [11]. De part ses propriétés chimiques et biologiques exceptionnelles (biocompatibilité, cicatrisant, anticholestémiant et agent de chélation), le chitosane trouve de nombreuses applications dans différents secteurs industriels (cosmétique, traitements des eaux, papier et emballage) [12] et biomédicaux [13].

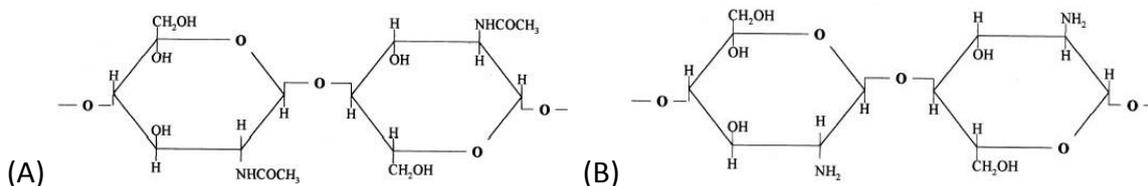


Figure 7 : Structure chimique de la chitine (A) et du chitosane (B)

L'amidon représente également une part importante des matières premières agricoles produites telles que les céréales, les légumes et les tuberculeuses. Les granules d'amidon peuvent être isolés des plantes. Les principales sources sont le maïs, le blé, la pomme de terre, le riz et l'orge [14]. L'amidon est un polysaccharide composé d'unités D-glucose et constitué de deux macromolécules, l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule linéaire constituée d'unités glucose unies par des liaisons α -1,4 (Figure 8(A)). L'amylopectine est constituée d'une partie linéaire formée d'unités glucose liées en α -1,4 et d'une partie ramifiée faisant intervenir des liaisons α -1,6 (Figure 8(B)).

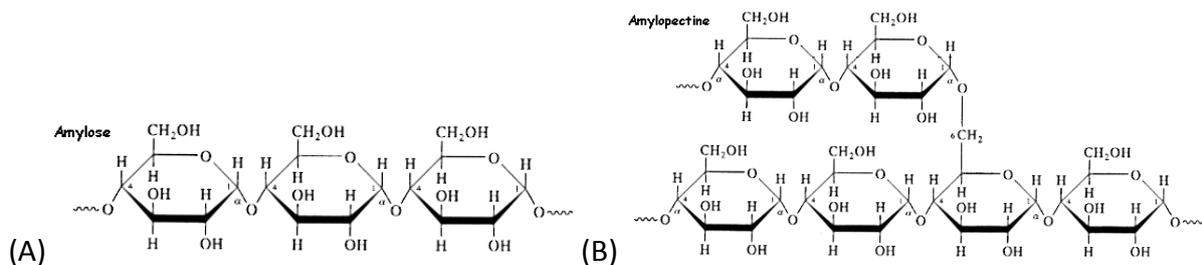


Figure 8 : Structure chimique de l'amylose (A) et de l'amylopectine (B)

L'amidon est stocké sous forme de granules semi-cristallins. Selon l'origine, les dimensions des granules d'amidon natifs peuvent varier de 0.5 à 175 μm et le pourcentage massique

d'amylose et d'amylopectine peut varier de 18 à 33% pour l'amylose et de 67 à 82% pour l'amylopectine [15]. Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes (Figure 9).

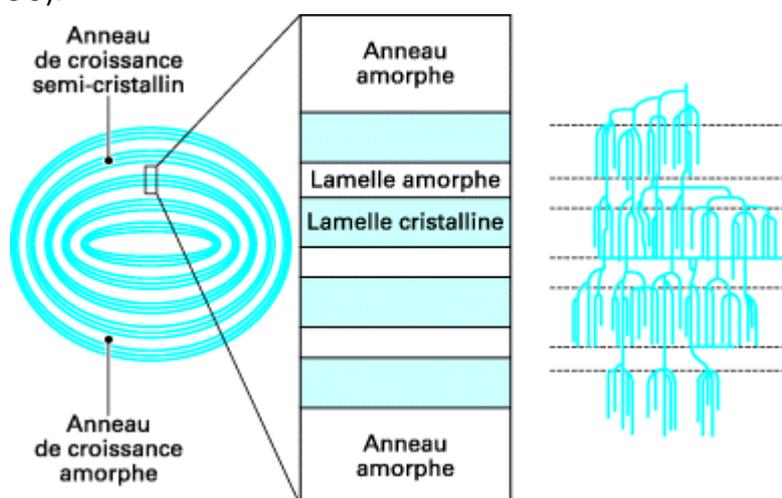


Figure 9 : Représentation schématique de la structure d'un granule d'amidon [16]

L'amidon est un matériau biodégradable, peu cher, disponible sur le marché en grande quantité et qui possède des propriétés filmogènes intéressantes. Pratiquement 50% de la production d'amidon est utilisée pour des applications non-alimentaires, essentiellement pour des applications dans l'emballage pour remplacer une partie des polymères non-biodégradables [17]. Il présente néanmoins une résistance mécanique faible et une sensibilité importante à l'humidité [18]. Afin d'améliorer ces propriétés, des laboratoires de recherche ont développé deux stratégies : la modification chimique de l'amidon (l'acétylation [19] par exemple) et la mise en œuvre de matériaux multiphasés à base d'amidon. Des matériaux multicouches [20] et des mélanges ont été développés entre de l'amidon plastifié et des polyesters biodégradables (polycaprolactone (PCL) [21], [22], [23], [24], acide polylactique (PLA) [25], [26] polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) [27], polyesteramide (PEA) [28] entre autres). Il a également été montré que l'amidon ou ses dérivés peuvent être utilisés dans des systèmes retard au feu [29, 30].

1.1.b. Les lignines

La lignine est le second plus abondant polymère sur terre après la cellulose et représente 20 à 30 % massique du bois [31]. Elle résulte de la polymérisation de trois alcools phénoliques : l'alcool p-coumarilique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique [32] (Figure 10).

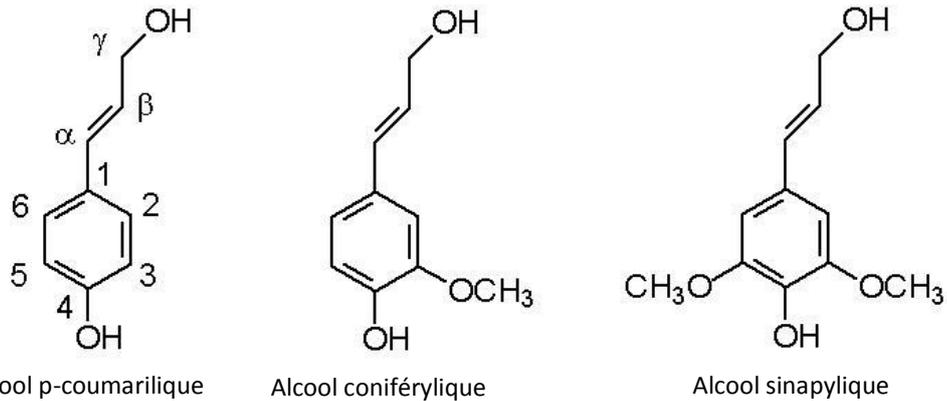


Figure 10 : Trois principaux monomères de la lignine [33]

La polymérisation de ces alcools intervient sous l'action d'enzymes (peroxydases). Les copolymères obtenus contiennent des unités de base qui sont reliées entre elles par des enchaînements sans répétition régulière, mettant en jeu diverses liaisons. La multiplicité des unités de base, des types de liaison et des combinaisons détermine un grand nombre de structures encore mal connues. La structure des lignines (Figure 11) va varier suivant l'origine de la plante et selon la méthode d'extraction [34].

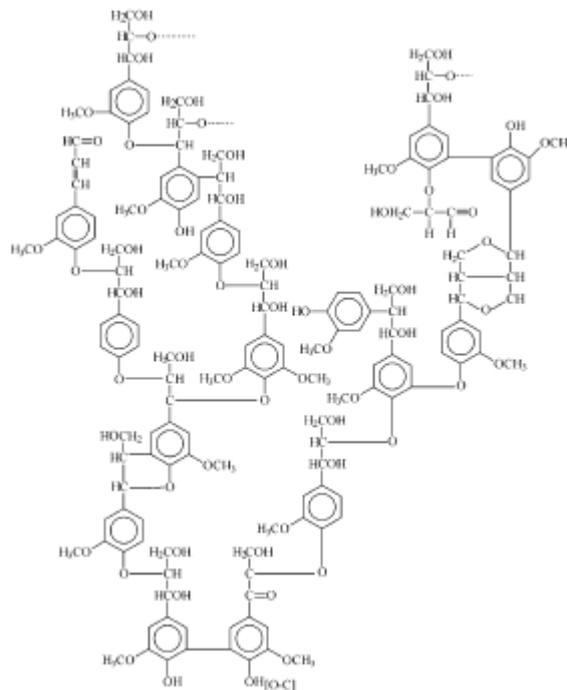


Figure 11 : Exemple de structure d'une lignine [35]

Éliminées au cours de la fabrication de la pâte à papier, elles représentent une quantité importante de coproduit qu'il est intéressant de pouvoir valoriser [36]. On retrouve alors plusieurs types de lignines correspondant aux différents procédés de fabrication de la pâte à papier :

- Les lignines Kraft issues du procédé de fabrication Kraft qui est le plus employé au monde aussi bien à partir de conifères que de feuillus. Elles sont enrichies en

groupements alcools, en groupements carboxyliques et en doubles liaisons insaturées.

- Les lignines alcalines sont issues des pâtes produites en milieu basique. Les matières premières sont essentiellement des plantes annuelles : lin, chanvre, canne à sucre, paille.
- Les lignines hydrolysées sont issues de la transformation du sucre utilisé pour la fabrication de la levure ou de la fermentation en alcool.

Afin d'être valorisées, les lignines peuvent être brûlées pour servir de source énergétique dans les industries [37] et peuvent également être utilisées comme stabilisants dans les polymères et les caoutchoucs pour lutter contre la photo- et la thermo-oxydation [38]. De Chirico et al. ont également montré que les lignines pouvaient avoir un pouvoir de retardateur de flamme dans le polypropylène [39]. De part leur structure chimique aromatique et sous l'effet de la chaleur, les lignines entraînent la formation d'un matériau carbonné protecteur en surface du polymère.

I.1.c. Les protéines

Les protéines sont des copolymères constitués d'arrangements réguliers de différents acides aminés. Elles peuvent être d'origine animale (caséine, kératine, collagène) ou végétale (gluten, soja) [40]. Les protéines sont biodégradables et présentent un potentiel intéressant au niveau industriel pour la production de films à usage alimentaire du fait de leur faible taux d'humidité, de leur tenue à des températures élevées et de leur utilisation à court terme [41]. De plus, ces matériaux peuvent être mis en œuvre par thermoformage [42] ou extrusion [40]. L'ajout de certains plastifiants comme l'eau [43], le glycérol [44] ou le sorbitol [45] permet de modifier leur température de transition vitreuse et d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières de ces agropolymères. L'utilisation de ce type de matériaux permet entre autres de diminuer le gaspillage et d'augmenter le taux de recyclage des emballages [46].

I.1.d. Les polyhydroxy-alkanoates (PHA)

Les polyhydroxyalkanoates (PHA) sont des polyesters linéaires produits par les microorganismes sous certaines conditions [47]. Leur structure générale est présentée Figure 12. Leurs propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité en font des matériaux très attractifs pour le domaine du biomédical (ingénierie tissulaire) [48]. Environ 90 types de PHA qui diffèrent suivant leurs monomères ont été identifiés et leur nombre ne cesse d'augmenter [49]. Seulement quelques uns tels que le poly 3-hydroxybutyrate (PHB), un copolymère du 3-hydroxybutyrate et du 3-hydroxyvalérate (PHV), le poly 4-hydroxybutyrate (P4HB), un copolymère du 3-hydroxybutyrate et du 3-hydroxyhexanoate (PHBHHx) et le poly 3-hydroxyoctanoate (PHO) sont disponibles en quantité non négligeable [50]. Certains PHA ont des propriétés semblables aux plastiques conventionnels (polyéthylène, polypropylène), d'autres ont des propriétés plus proches des élastomères [51].

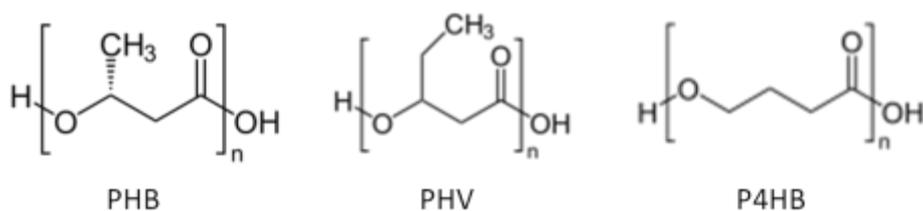


Figure 12 : Structure chimique de certains polyhydroxyalkanoates

I.2. Les polymères biosourcés

Le développement des polymères biosourcés date du début des années 70. Ils sont obtenus par synthèse de monomères issus des ressources agricoles, le plus connu étant le PLA. Il s'agissait à l'époque de développer des matériaux polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des matériaux polymères conventionnels et la propriété d'être dégradés par les micro-organismes. A l'heure actuelle, s'ajoute l'idée d'une diminution de la dépendance vis-à-vis du pétrole.

I.2.a. Acide polylactique (PLA)

Le PLA est un polyester aliphatique. La première tentative de synthèse fut réalisée en 1845 par Pelouze. L'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former des PLA de faible masse moléculaire. Les premières synthèses de polyesters de hautes masses moléculaires n'apparaîtront qu'en 1932 [3]. Le PLA provient de l'estérification d'acide lactique lui-même obtenu à partir des ressources renouvelables (sucre, amidon) (Figure 13).



Figure 13 : Méthode d'obtention de l'acide lactique à partir de l'amidon

Afin de produire le PLA trois méthodes de synthèse ont été développées :

- La première méthode consiste à réaliser une **polycondensation** (Figure 14, voie 1) directe à partir d'acide lactique. Elle nécessite des temps réactionnels relativement long et fournit des polymères dont la masse molaire reste limitée à 20 000 g/mol. Cette méthode peut poser quelques problèmes comme la formation d'eau susceptible d'hydrolyser les chaînes de PLA ou la présence d'impureté comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation qui limite également la polymérisation. L'inconvénient majeur réside dans le fait de travailler en présence de solvant.
- La seconde voie, la plus utilisée, est la **polymérisation par ouverture de cycle** (Figure 14, voie 2) du lactide qui permet de synthétiser le PLA en des temps réactionnels beaucoup plus courts avec des masses molaires d'environ 100 000 g/mol. Cette méthode comporte deux étapes. La première étape consiste en la formation du lactide à partir de l'acide lactique et en présence d'un catalyseur organométallique (octanoate d'étain $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR})_2$). Un mélange de L-lactide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale. Par distillation ou recristallisation, on peut purifier et séparer les lactides. La deuxième étape consiste en la polymérisation

du lactide par ouverture du cycle en présence d'octanoate d'étain. Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 h pour la polycondensation). De plus, cette polymérisation présente l'avantage de travailler en l'absence de solvant.

- Une troisième voie innovante consiste à synthétiser de l'acide polylactique par **extrusion réactive** à partir de lactide, d'octanoate d'étain et de triphényle phosphine. Ce procédé ne nécessite que quelques minutes de réaction.

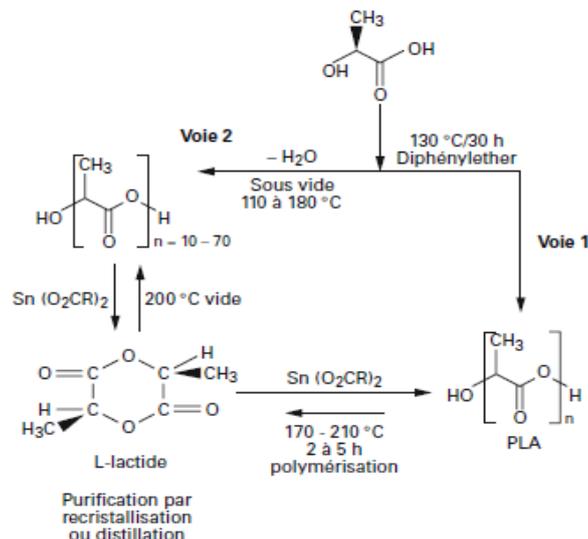


Figure 14 : Synthèse de l'acide polylactique

L'acide lactique présente deux configurations stéréochimiques : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure 15). Le PLLA constitué d'acide L-lactique pur est un composé semi-cristallin possédant une température de transition vitreuse de l'ordre de 60°C et une température de fusion qui peut varier entre 159 et 180°C. Le mélange des isomères L et D conduit généralement à un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse varie de 50 à 55°C.



Figure 15 : Configuration de l'acide lactique

Le PLA est un thermoplastique transparent à température ambiante et d'une grande rigidité. Il possède un module d'Young et une résistance à la traction élevée (3 GPa et 40 à 60 MPa respectivement). Ces propriétés mécaniques sont proches de celle du polystyrène et du polyéthylène téréphtalate (Tableau 1).

Le PLA présente plusieurs avantages, il est disponible en grande quantité et c'est le polyester biosourcés et biodégradable le moins cher du marché [52]. Il se dégrade dans

l'environnement en dioxyde de carbone, méthane et eau sur une période de six mois à deux ans contre 500 à 1000 ans pour les polymères conventionnels tels que le polystyrène (PS) ou le polyéthylène (PE) [53]. Il est utilisé dans diverses applications : domaine biomédical (fils de suture, implants orthopédiques [54]), habillement (sport), vêtements de protection (gilet pare-balle), linge de maison (housse de siège), emballage alimentaire [55], automobile (tableau de bord), appareil électrique (boîtier d'ordinateur) [56]...

Tableau 1 : Comparaison des propriétés du PLA avec celles de polymères conventionnels

| Propriétés | PLA | PS | PET |
|---|-------|---------|-------|
| Masse volumique (kg/m ³) | 1.25 | 1.04 | 1.3 |
| Température de fusion (°C) | 170 | 100 | 250 |
| Température de transition vitreuse (°C) | 60 | 150-170 | 80 |
| Module (GPa) | 3 | 3.0-3.4 | 2.4 |
| Contrainte à la rupture (MPa) | 40-60 | 40-60 | 59 |
| Déformation (%) | 2.5 | 1-4 | 13-16 |
| Biodégradable | oui | non | non |

I.2.b. Polyamide 11 (PA11)

Le PA11, est produit à l'échelle industrielle en France depuis 1955 et est souvent rencontré sous le nom commercial de Rilsan B ou Nylon 11. Le monomère est préparé par Arkema à partir de ressources renouvelables : l'acide ricinoléique, extrait de l'huile de ricin, est transformé en acide undécylénique qui est synthétisé par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH₃ en acide ω amino undécanoïque (Figure 16). Le PA11 est ensuite préparé par polycondensation, sous azote, à une température de 250°C environ (Figure 17) [57].

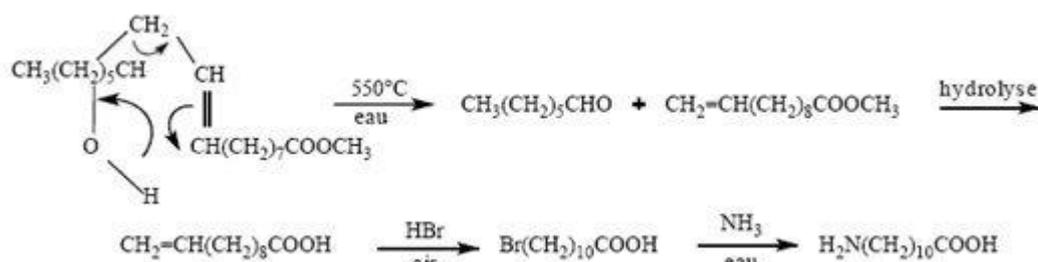


Figure 16 : Réaction de synthèse de l'acide ω-amino undécanoïque [57]

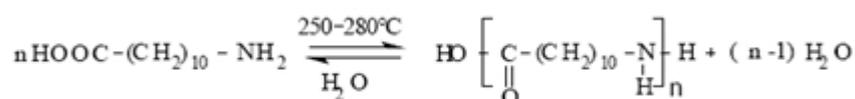


Figure 17 : Réaction de polycondensation du PA11 [57]

Comme de nombreux polyamides, le PA11 est semi-cristallin. Plusieurs phases cristallines coexistent suivant les conditions de refroidissement, nommées α et γ. La phase α

correspond à une structure cristallographique triclinique. La structure γ possède une maille pseudo hexagonale. La température de transition vitreuse du PA11 est estimée entre 30 et 40°C suivant les sources.

La principale qualité du PA11 est sa résistance aux agents chimiques. Il est insoluble dans la plupart des solvants usuels tels que l'eau, les cétones, les alcools, les solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane...) ainsi que dans les hydrocarbures. Il est également particulièrement résistant aux bases et aux acides dilués. Les principaux solvants sont les phénols, les acides concentrés et certaines molécules fluorées.

Contrairement aux autres polyamides, il est insoluble dans les solutions alcooliques de chlorure de calcium. Sa faible absorption d'eau (3% à la saturation) rend ses propriétés physiques moins dépendantes de l'humidité que les autres PA (absorption d'eau de 10 % à la saturation pour le PA 6). En revanche, comme beaucoup de PA, il est sensible à la lumière solaire et aux oxydants (halogènes, peroxyde d'hydrogène, nitrates, oxygène à chaud...). Ces facteurs provoquent la formation de radicaux qui réduisent la longueur des chaînes ou provoquent des réticulations. Ces réactions de dégradation sont également responsables d'un jaunissement préjudiciable aux qualités esthétiques. Afin de pallier ces défauts, il existe un certain nombre de stabilisants commerciaux, qui en captant les radicaux libres étendent la plage d'utilisation du Rilsan.

D'autre part, en plus de ses propriétés mécaniques, le PA 11 est particulièrement résistant à l'hydrolyse. La longueur de la chaîne aliphatique qui compose le monomère du PA 11 diminue fortement l'hydrophilie du polymère provoquée par les fonctions amides et limite l'absorption d'eau à 3% en masse, ce qui confère une très grande résistance à la dégradation et au vieillissement. De plus, les oligomères et monomères créés modifient très peu les propriétés thermiques et mécaniques du PA11.

I.3. Conclusion

Le PLA est un thermoplastique prometteur car il est issu des ressources agricoles et possède des propriétés physiques proches de celles des polymères synthétiques. Le PLA est donc un polymère biosourcé de choix pour la valorisation des agroressources dans certains domaines industriels. Même si les récentes améliorations de son procédé de fabrication ont permis de diminuer son coût de production, il reste encore cher (environ 4€ le kilo selon le domaine d'application visé) et présente un inconvénient majeur dû à sa faible température de transition vitreuse (problème de stabilité thermique).

Les biopolymères sont, pour la plupart, disponibles en grande quantité sur le marché et présentent en général un coût de production plus faible que le PLA. Ainsi, les mélanges de polymères issus des ressources agricoles, et en particulier les mélanges à base de PLA et de biopolymères, peuvent aider au développement de nouveaux matériaux de plus faible coût avec de meilleures performances.

II. Les mélanges de polymères à base de PLA

Les mélanges de polymères présentent plusieurs avantages. C'est un procédé facile à mettre en œuvre (malaxage, extrusion) qui permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées (coût, propriétés physico-chimiques). Cette approche est surtout moins chère que le développement d'un nouveau polymère par voie de synthèse [58]. Néanmoins, les mélanges de polymères posent généralement des problèmes de compatibilité.

Cette partie présente, dans un premier temps, les mélanges de polymères issus des ressources renouvelables déjà étudiés dans la littérature puis dans un deuxième temps, nous verrons quelles sont les stratégies envisageables pour permettre d'améliorer la compatibilité entre deux polymères immiscibles.

II.1. Mélanges à base de PLA et de biopolymères

Les mélanges à base de PLA et de PHA permettent d'améliorer les propriétés des deux polymères. Le PLA permet d'améliorer la résistance à la traction du PHA. Par ailleurs, le PHA peut améliorer la ductilité du PLA, sa stabilité à l'hydrolyse à haute température et ses propriétés barrières. Cependant, le PHA présente un inconvénient lié à sa disponibilité sur le marché [59] et à son prix. Par exemple, un dérivé de PHA dont le nom commercial est Biopol® produit par Metabolix (USA) coûtait encore 10 à 12 euro/Kg en 2003 [60].

Le chitosane est un polymère très sensible à l'humidité ce qui limite son utilisation dans certains domaines d'application comme l'emballage. Une stratégie pour pallier ce problème est de le mélanger avec le PLA. Les mélanges PLA/chitosane possèdent des propriétés barrières satisfaisantes et une meilleure résistance à l'humidité que le chitosane seul. Cependant la contrainte et l'allongement à la rupture du chitosane diminuent avec l'ajout du PLA [61]. De plus, le chitosane est encore un produit cher [62].

Des études ont également été menées sur des mélanges à base de PLA et de protéines de soja. La protéine de soja est un biopolymère commercialement disponible et qui peut être utilisé dans le domaine de l'emballage. Les films à base de protéine de soja sont très hydrophiles et il en résulte des mauvaises propriétés mécaniques. L'ajout de PLA aux protéines de soja peut permettre d'améliorer la processabilité, la flexibilité et l'élasticité des matériaux initiaux [63-65].

Il est possible aussi d'élaborer des mélanges à partir de PLA et de lignines ou de cellulose. Cependant, dans la majorité des cas, ce sont des fibres lignocellulosiques [66] ou cellulosiques [67, 68] qui sont utilisées comme renfort pour réaliser un composite à base de PLA.

De par son abondance, sa facilité d'extraction et son origine végétale, l'amidon est un matériau bon marché. Les mélanges entre amidon et PLA présentent un intérêt économique apporté par le "faible" prix de l'amidon [69] et le fait qu'il soit issu des ressources renouvelables [49]. Cependant l'incompatibilité du PLA et de l'amidon provoque des séparations de phase qui sont la principale cause des propriétés médiocres de ces mélanges. Les mélanges incompatibles ont au mieux des propriétés intermédiaires à celles de leurs constituants, mais elles peuvent également être très différentes. Ainsi plusieurs études ont

été menées sur les stratégies d'amélioration de la compatibilité entre le PLA et l'amidon. Comparativement aux polyesters biodégradables, l'amidon thermoplastique présente des propriétés physiques intéressantes [70] mais à cause de son caractère très hydrophile, ses applications industrielles sont limitées. Ainsi, pour pallier ce problème et garder la biodégradabilité de l'amidon, une stratégie possible est d'élaborer des mélanges entre l'amidon thermoplastique et des polyesters biodégradables.

Nous focaliserons donc notre attention sur les mélanges PLA/amidon en raison des nombreux avantages que ces matériaux présentent.

II.2. Stratégie de comptabilisation des polymères immiscibles

Les agents de couplage peuvent permettre d'améliorer la compatibilité de deux polymères immiscibles. Pour améliorer les propriétés mécaniques de mélanges à base de PLA et d'amidon l'utilisation de plastifiants peut être envisagée. Il est également possible de modifier chimiquement un des constituants d'un mélange de polymères pour améliorer leur compatibilité. Une voie émergente est l'utilisation de CO₂ supercritique lors de la mise en œuvre du mélange qui peut jouer le rôle de plastifiant.

II.2.a. Les agents de couplage

Les agents de couplage sont des substances chimiques qui peuvent réagir avec les deux constituants d'un mélange pour former des liaisons entre les charges et la matrice et ainsi améliorer l'adhésion interfaciale. En général, les agents de couplage sont utilisés en faible quantité (environ 1% en masse). Dans le cas des mélanges PLA/amidon, on retrouve couramment des dérivés isocyanates [71] qui réagissent avec les fonctions hydroxyles de l'amidon et les fonctions carboxyliques du PLA pour former des liaisons uréthanes [72] et améliorer les adhésions interfaciales entre le PLA et l'amidon et ainsi les propriétés mécaniques du mélange [73].

D'après la Figure 18, la contrainte et l'allongement à la rupture du mélange PLA/amidon diminuent respectivement de 42 et 55% par rapport à celles du PLA pur. Le mélange sans méthylènediphényle diisocyanate (MDI) est donc plus fragile que le PLA et la courbe B ne présente pas de domaine d'élasticité. Pour le mélange avec 0.5% de MDI, la contrainte à la rupture augmente de 7.5% et l'allongement diminue de 23% par rapport au PLA. Le MDI entraîne la formation de liaisons covalentes à l'interface PLA/amidon ce qui permet l'amélioration de l'adhésion interfaciale et l'augmentation de la contrainte à la rupture [74]. Cependant, le MDI n'a que peu d'effet sur l'élasticité du mélange PLA/amidon.

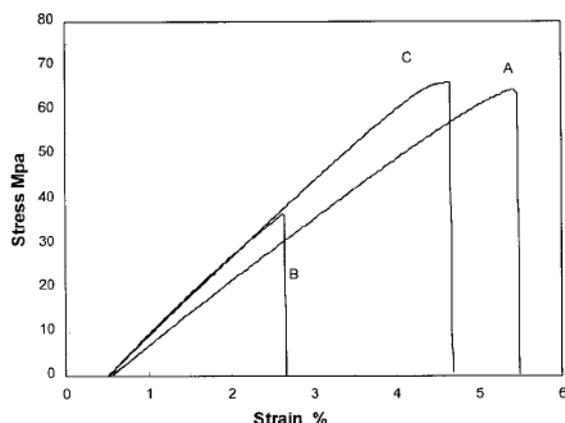


Figure 18 : Courbes contrainte-déformation du PLA pur (A) et des mélanges 55%PLA/45%amidon sans MDI (B) et avec 0.5% de MDI (C) [74]

Ainsi, il est possible d'utiliser des agents de couplage avec des chaînes plus longues et plus flexibles. C'est le cas du diéthylène triamine 1,6-diisocyanatohexane (DHI) ajouté à hauteur de 1% en masse lors de la préparation de mélanges PLA/amidon [71]. Les résultats présentés sur la Figure 19(A) montrent que l'agent de couplage permet d'augmenter la contrainte à la rupture des mélanges PLA/amidon. Cet effet est le plus marqué pour le mélange contenant 50% d'amidon. La Figure 19(B) présente l'élongation à la rupture des mélanges PLA/amidon avec et sans DHI. L'agent de couplage entraîne une augmentation de l'allongement à la rupture des mélanges mais les valeurs mesurées restent faibles (environ 4%).

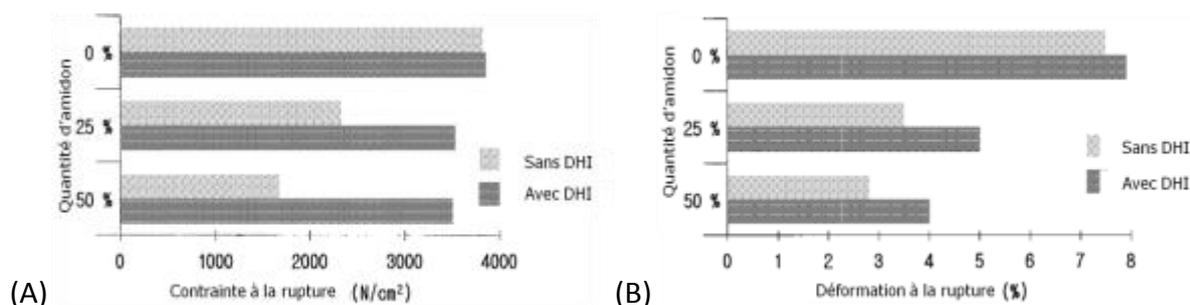


Figure 19 : Contrainte (A) et allongement (B) à la rupture des mélanges PLA/amidon [71]

Les agents de couplage permettent donc d'augmenter la contrainte à la rupture des mélanges PLA/amidon mais n'ont aucun effet positif sur l'allongement à la rupture. De plus, ces compatibilisants sont toxiques et néfastes pour la santé [75]. La plastification des mélanges de polymères est alors une voie qui peut être envisagée pour améliorer leur élasticité.

II.2.b. La plastification

La plastification est une méthode couramment utilisée pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des mélanges de polymères. Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes d'action des plastifiants [76]. La théorie du volume libre postule que, même à 0°K, le volume d'un cristal réel inclut des « trous » qui permettent des mouvements limités

des éléments de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur ses différentes sources : a) augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux (diminution de la masse moléculaire) ; b) augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification interne) ; c) faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible empêchement stérique, donc de grande mobilité (plastification interne) ; d) insérer entre les chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et de relativement faible masse molaire (plastification externe). Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant.

Pour qu'il y ait une bonne affinité entre polymère et plastifiant, il faut que le plastifiant soit polaire, que sa température de transition vitreuse soit inférieure à celle du polymère et que sa température d'ébullition soit supérieure à celle de mise en œuvre du polymère. Dans le cas des mélanges PLA/amidon, deux voies de plastification sont envisageables. Soit on travaille sur la plastification du PLA ou sur celle de l'amidon.

Dans le cas du PLA, l'efficacité des plastifiants sur les matrices polymériques va varier selon sa configuration chimique (PDLA ou PLLA ou copolymère). Différents plastifiants tels que le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol (PPG), des dérivés d'acides gras et des dérivés de l'acide citrique de faible masse molaire ont été étudiés dans la littérature et apportent des propriétés intéressantes au PLA. Le lactide lui-même est un des meilleurs agents plastifiants du PLA car le lactide et le PLA possèdent des structures chimiques très proches. Il entraîne une diminution importante de la température de transition vitreuse du PLA. Par contre, le lactide pose un inconvénient majeur du fait de sa migration rapide ce qui conduira à un polymère très cassant avec une surface collante et visqueuse [77]. L'efficacité des différents plastifiants énumérés ci-après a aussi été démontrée lorsqu'ils sont utilisés dans des mélanges PLA/amidon [78, 79]. Comme indiqué dans le Tableau 2, le polyéthylène glycol de masse molaire 400 g/mol (PEG400) est utilisé comme plastifiant dans des mélanges PLA/amidon et entraîne une diminution importante de la température de transition vitreuse des formulations à base de PLA et d'amidon. D'autre part, Kozlowski et al. [79] ont également montré que 10% de polyéthylène glycol de masse molaire 600 g/mol dans une formulation PLA/amidon permet d'atteindre un allongement à la rupture de 131% contre 4.8% pour la formulation sans plastifiant. Dans ce cas, la plastification du PLA permet d'augmenter la capacité à la déformation des mélanges PLA/amidon. De plus, les polyéthylènes glycol sont considérés comme étant inertes et présentant une faible toxicité vis-à-vis des personnes [80].

Tableau 2 : Température de transition vitreuse du PLA pur et des formulations PLA/amidon et PLA/PEG400/amidon [78]

| Composition | Tg (°C) |
|--|---------|
| 100% PLA | 54.6 |
| 80% PLA + 20% amidon natif | 56.9 |
| 50% PLA + 50% amidon natif | 54.5 |
| 60% PLA +20% PEG400 + 20% amidon natif | 15.9 |
| 40% PLA +20% PEG400 + 40% amidon natif | -4.5 |

Il est également possible de plastifier l'amidon, composé semi-cristallin dans son état natif. Tout comme les polymères thermoplastiques conventionnels, l'amidon plastifié peut être mis en œuvre par extrusion ou injection. Sous l'effet d'une élévation de température (90-180°C) et de cisaillement ainsi qu'en présence de plastifiant (eau, glycérol, urée, sucrose), l'amidon perd sa structure granulaire et donne un plastique mou constitué d'une grande quantité de granules d'amidon déstructurées et amorphes nommé amidon thermoplastique ou amidon plastifié (noté dans la littérature TPS « thermoplastic starch ») [81].

La présence de plastifiant joue un rôle important quant à la microstructure et à la cristallinité de l'amidon thermoplastique qui affecte directement ses propriétés physicochimiques. La quantité de plastifiant et sa nature chimique aura une influence directe sur les propriétés physiques en causant la destruction et la dépolymérisation des chaînes d'amidon et en modifiant sa température de transition vitreuse [82]. Par exemple, 30% de glycérol donne un amidon thermoplastique possédant un module d'Young de 126 MPa et un allongement à la rupture de 47% contre 59 MPa et 10% pour un amidon plastifié avec 30% de sorbitol.

Martin et al. ont montré que même avec une faible quantité de PLA (10-25%) dans un matériau PLA/TPS, les propriétés mécaniques diminuent fortement. Des analyses DMA et DSC indiquent que les composants du mélange présentent une faible compatibilité. Il est plutôt difficile d'obtenir des mélanges homogènes entre TPS et PLA dans le cas de mélanges riches en amidon.

La plastification semble être une voie intéressante pour améliorer la flexibilité des mélanges PLA/amidon. Dans notre cas, nous nous intéresserons plus particulièrement à la plastification du PLA puisque nous travaillons essentiellement avec des mélanges riches en PLA.

II.2.c. Modification chimique

Il est également possible de modifier l'un des deux constituants du mélange afin d'améliorer leur compatibilité en substituant une fonction chimique par une autre (synthèse d'amidon acétylé) ou en greffant le PLA sur l'amidon.

➤ L'amidon acétylé

Le caractère hydrophile de l'amidon présente un inconvénient majeur dans les composites PLA/amidon car l'absorption d'eau par le matériau peut entraîner une modification des propriétés et car le PLA est hydrophobe. Une solution envisageable pour remédier à ce problème est de modifier chimiquement l'amidon. L'hydrophilie de l'amidon natif est due aux liaisons hydrogènes des groupements hydroxyles de l'unité glucose. La substitution des fonctions chimiques hydroxyles par des groupes beaucoup moins polaires tels que des groupements acétyles entraîne une diminution de l'hydrophilie de l'amidon. La moyenne du nombre de fonctions hydroxyles substituées par des fonctions acétyles est représentée par le degré de substitution noté DS. Comme l'amidon possède trois groupements hydroxyles qui peuvent être acétylés, le DS est toujours compris entre 0 et 3. Dès que le DS est supérieur à 1, l'amidon devient hydrophobe. L'acétylation de l'amidon est réalisée à l'aide de l'anhydride acétique (Figure 20).

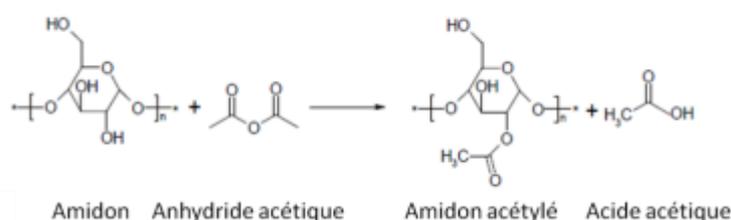


Figure 20 : Réaction de synthèse de l'amidon acétylé (DS=1) [83]

Le DS varie selon l'origine de l'amidon, la fraction d'amylose ou d'amylopectine, la concentration de réactifs et les temps de réaction. Par exemple, Fringant et al. ont montré que l'acétylation dans les mêmes conditions de l'amylose ou d'un amidon enrichi en amylopectine donnait des DS différents [19], celui de l'amylose étant de 2.8 contre 1.3 pour l'amylopectine. Cette différence a été attribuée à l'organisation moléculaire de la chaîne polymérique de l'amylopectine (système réticulé) qui diminue fortement l'accessibilité aux fonctions hydroxyles et donc sa réactivité est plus faible. De plus, le DS augmente avec le temps de réaction jusqu'à stabilisation lorsque le DS maximum est atteint [84]. Biswas et al. ont également montré que l'ajout d'un catalyseur comme l'iode permettait d'augmenter le DS de l'acétylation [85]. L'utilisation d'un chauffage par micro-ondes est recommandée afin de diminuer le temps de réaction [85-87].

L'acétylation ne modifie pas le caractère biodégradable de l'amidon mais des modifications de ses propriétés physico-chimiques, morphologiques, thermiques et rhéologiques peuvent être observées [83]. Des analyses DRX montrent que l'acétylation provoque une destruction des structures cristallines de l'amidon natif et la formation d'une nouvelle structure [88]. L'introduction de groupements acétylés dans les molécules d'amidon entraîne une réorganisation de la structure moléculaire due à l'encombrement stérique. L'amidon acétylé est donc moins sensible à l'humidité [89]. Comme le montre la Figure 21, la quantité d'eau absorbée par l'amidon acétylé diminue avec l'augmentation du DS.

De plus, il est à noter que la Tg des amidons acétylés diminue quand le DS augmente. La substitution des groupements hydroxyles par des fonctions acétyles entraîne une plus grande mobilité des chaînes de polymères [90].

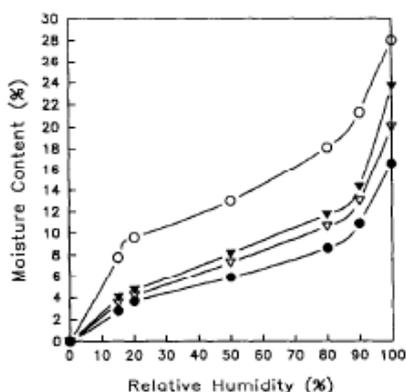


Figure 21 : Evolution de l'humidité absorbée en fonction de l'humidité relative pour l'amidon natif (o) et des amidons acétylés avec un DS de 1.55 (▼), 2.0 (▽) et 2.5 (•) [89]

➤ Synthèse du PLA greffé amidon

Une autre voie pour améliorer la compatibilité des mélanges PLA/amidon consiste à modifier la surface de l'amidon avec de l'acide polylactique (starch grafted PLA noté St-g-PLA). Dans le but d'améliorer les interactions interfaciales entre le PLA et l'amidon et en raison de ses propriétés, le St-g-PLA peut jouer le rôle d'agent comptabilisant dans des mélanges PLA/amidon [91].

La première étape de synthèse du St-g-PLA consiste à modifier la surface de l'amidon en lui greffant l'acide lactique et ainsi obtenir un amidon greffé acide lactique (Figure 22). La seconde étape permet de réaliser la polymérisation de l'acide lactique en présence de lactide et d'un catalyseur (l'octanoate d'étain [(Sn(Oct)₂)] afin d'obtenir un amidon greffé PLA (Figure 23).

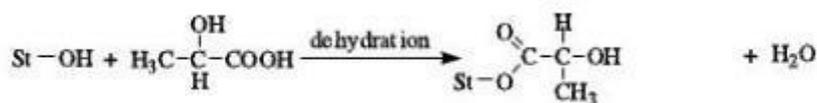


Figure 22 : Greffage de l'acide lactique sur l'amidon (St=starch) [92]

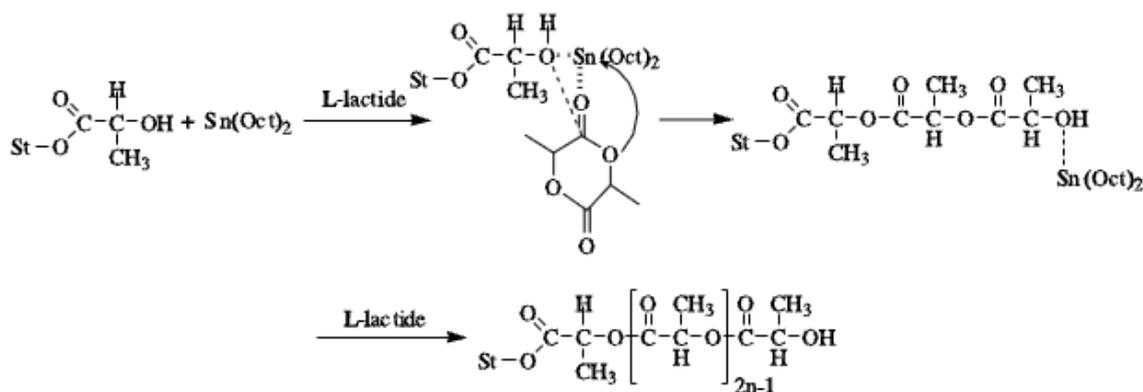


Figure 23 : Synthèse de l'amidon greffé PLA [92]

Le dosage des fractions greffées révèle la possibilité d'obtenir des rendements entre 35 et plus de 60% suivant le taux de catalyseur utilisé et le temps de réaction. L'analyse DSC révèle l'absence de T_g , de T_c et une T_f de 136°C pour l'amidon greffé alors que le PLA synthétisé dans les mêmes conditions possède une T_g de 60°C, une T_c égale à 94.4°C et une T_f de 156.1°C. Ces résultats laissent supposer que les propriétés physiques de l'amidon greffé PLA seront différentes de celles du PLA pur. De plus, les analyses MEB de l'amidon greffé montrent que le PLA encapsule les grains d'amidon pour former un composé présentant un noyau hydrophile (amidon) et une enveloppe hydrophobe (PLA greffé) [92]. L'influence du taux de greffage sur les propriétés des mélanges PLA/amidon a également été étudiée. L'analyse thermique montre que la présence d'amidon greffé à des concentrations comprises entre 2 et 20% tend à augmenter dans tous les cas la T_f et le taux de cristallinité d'un mélange PLA/amidon. Les propriétés mécaniques comme la contrainte et l'allongement à la rupture sont aussi améliorées (Figure 24).

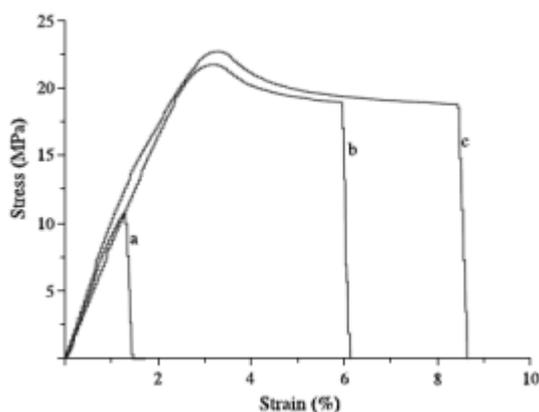


Figure 24 : Courbes contrainte-déformation du mélange PLA/amidon (a) et du mélange contenant 5% (b) et 10% (c) d'amidon greffé [91]

➤ Synthèse du PLA greffé acide acrylique

Afin d'améliorer la miscibilité de l'amidon et du PLA, Wu et al. ont montré qu'il est possible de greffer de l'acide acrylique (AA) sur le PLA (acide acrylique grafted PLA noté PLA-g-AA) [93]. La comparaison des mélanges PLA/amidon et PLA-g-AA/amidon montre que leur structure cristalline diffère du fait de la présence d'une fonction ester issue de la réaction entre les -OH de l'amidon et les -COOH du PLA qui permet de compatibiliser l'amidon et le PLA. Par ailleurs, les différences d'interactions interfaciales entre le PLA et l'amidon et entre le PLA-g-AA et l'amidon entraînent des propriétés différentes pour chaque mélange. D'après la Figure 25, la contrainte à la rupture du matériau PLA/amidon diminue fortement avec l'augmentation de la quantité d'amidon dans le mélange, cet effet est moins marqué dans le cas du mélange PLA-g-AA/amidon.

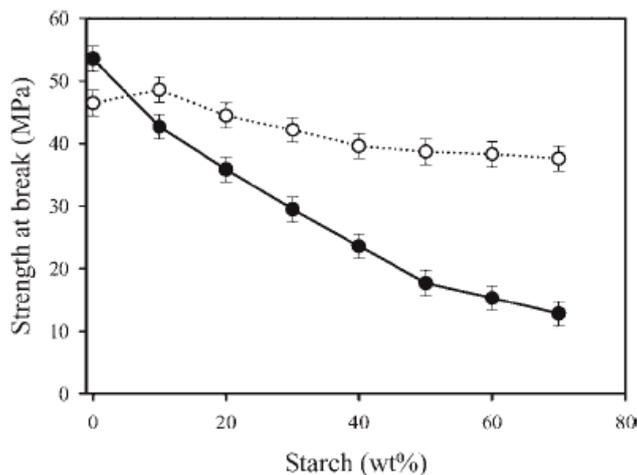


Figure 25 : Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PLA/amidon (—) et PLA-g-AA/amidon (---) en fonction de la quantité d'amidon [93]

Ainsi, l'utilisation de PLA-g-AA à la place du PLA non modifié permet d'améliorer la compatibilité et les propriétés mécaniques des mélanges à base de PLA et d'amidon.

II.2.d. Utilisation du CO₂ supercritique

L'utilisation de CO₂ supercritique (CO₂sc) dans la mise en œuvre des polymères est une voie émergente permettant de pallier aux problèmes environnementaux liés à l'utilisation de solvants. Dans ce paragraphe nous verrons les caractéristiques des fluides supercritiques et nous nous intéresserons en particulier aux propriétés des mélanges de polymères traités par le CO₂ supercritique.

Le terme « supercritique » désigne l'état de la matière qui est soumise à une forte pression ou température. La température critique d'une substance est la température au-delà de laquelle une phase liquide ne peut pas exister, quelle que soit la pression. La pression de vapeur d'une substance à sa température critique est sa pression critique. Quand elle se trouve à des températures et des pressions au-delà mais proches de sa température et pression critiques (le point critique), une substance est appelée fluide supercritique (SCF). Les propriétés physiques des fluides supercritiques (densité, viscosité, diffusivité) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Les SCF possèdent des propriétés uniques ce qui permet leur utilisation dans différents procédés chimiques. Un avantage supplémentaire dans l'utilisation des SCF dans l'industrie est qu'ils permettent de remplacer des solvants toxiques pour l'environnement. Ils ne nécessitent aucun coût d'élimination comparativement aux solvants organiques. Lorsque la pression diminue, les SCF s'évaporent complètement, ne laissant aucun résidu, les étapes de lavage et de séchage peuvent donc être supprimées [94].

Le dioxyde de carbone (Figure 26) est le fluide supercritique (CO₂sc) le plus communément utilisé en raison de ses faibles température et pression critique (température critique : 31 °C, pression critique : 7,38 MPa) et de ses propriétés économiques et écologiques intéressantes

(inertes, non inflammable, non toxique, relativement peu cher). Le CO_2sc est actuellement utilisé dans l'industrie chimique pour la synthèse de polymères [95] mais également dans l'industrie textile comme agent nettoyant [96]. Dans notre étude, il pourrait être utilisé comme plastifiant afin d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange PLA/amidon.

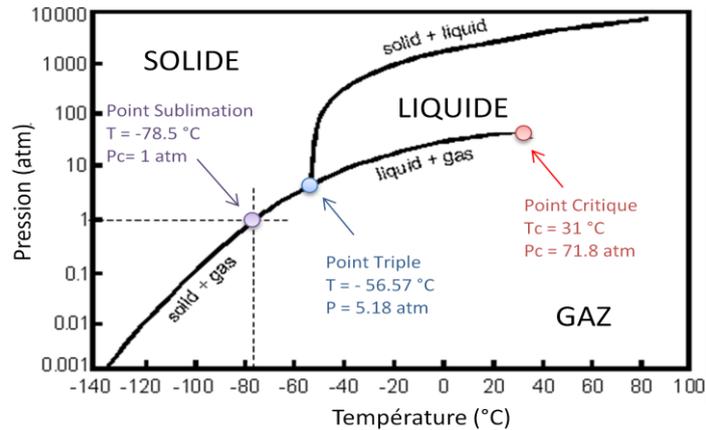


Figure 26 : Diagramme de phases du CO_2 [97]

Dans les conditions de température et de pression supercritiques, les polymères amorphes et semi-cristallins ne vont pas avoir le même comportement. Le CO_2 est adsorbé seulement dans la région amorphe. Les polymères amorphes vont donc adsorber une plus grande quantité de CO_2 que les polymères semi-cristallins. En même temps que la concentration de CO_2 augmente, les polymères amorphes (ou les régions amorphes des polymères semi-cristallins) gonflent ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse. De part ses propriétés intéressantes, le CO_2sc offre de nombreuses applications possibles pour la synthèse et la mise en œuvre de polymères. Le CO_2sc peut jouer le rôle de plastifiant, de compatibilisant ainsi que de solvant.

Un paramètre très important dans la mise en œuvre des polymères et qui pose souvent des problèmes est la viscosité. Par exemple, une viscosité élevée est un obstacle majeur dans l'extrusion de certains polymères ayant des masses molaires importantes. Généralement, il est nécessaire d'augmenter la température de mise en œuvre ou d'ajouter des plastifiants. L'augmentation de la température implique une plus grande consommation d'énergie et peut engendrer une dégradation du polymère [98]. D'un autre côté, l'utilisation de plastifiants peut affecter les propriétés et les performances et poser des problèmes de toxicité dans le cas d'une utilisation médicale ou alimentaire des matériaux [99]. L'utilisation du CO_2sc va permettre de diminuer la viscosité des polymères. En effet, après diffusion du CO_2sc dans le polymère, celui-ci gonfle. On observe une diminution des interactions chaîne-chaîne et une augmentation de la distance interchaîne [100] ce qui va entraîner une modification de ses propriétés physiques et chimiques et en particulier, une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) ou de la température de fusion (T_f) [101, 102] du matériau.

Dans le cas des mélanges de polymères, la diffusion du CO_2sc permet d'améliorer la dispersion d'un polymère dans un mélange. Elkovitch et al. ont montré que l'injection de CO_2sc au cours de l'extrusion diminue la viscosité du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et du polystyrène (PS) de 80 et 70 % respectivement ce qui permet d'améliorer la dispersion du PMMA dans le mélange PMMA/PS [103]. L'utilisation de CO_2sc permet également d'améliorer les propriétés mécaniques d'un mélange à base de polycaprolactone (PCL) et de dérivés d'amidon (SBM) en augmentant les interactions entre les deux polymères [104]. La volonté d'utiliser le CO_2sc lors des procédés de mise en œuvre des polymères n'est pas seulement environnementale (remplacement de certains solvants) mais elle se justifie également par le fait que le CO_2sc peut influencer la structure moléculaire des matériaux. Le matériau extrudé sous CO_2sc va présenter une structure sous forme de mousse qui s'accompagne d'une diminution de la densité initiale du matériau. Fujimoto et al. ont observé cet effet par analyse microscopique d'un nanocomposite PLA/montmorillonite (PLA/MMT) après traitement sous CO_2sc (Figure 27) [105]. Les mousses de PLA pur trouvent des applications industrielles dans le domaine médical et en ingénierie tissulaire en particulier (biomatériaux poreux comme substitut osseux) [106, 107].

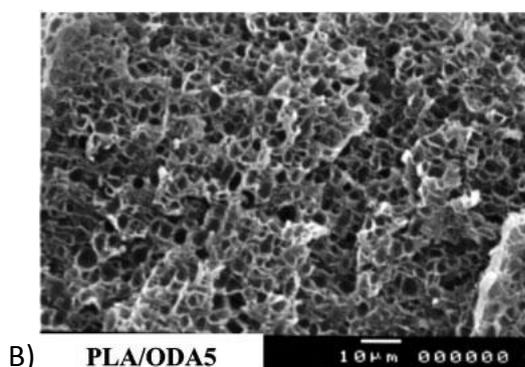


Figure 27 : Photo MEB du nanocomposite PLA/MMT traité sous CO_2sc [105]

Le CO_2sc peut aussi interférer sur le phénomène de cristallisation des polymères. En effet, lors de l'extrusion d'un mélange PLA/TPS sous CO_2sc , Mihai et al. ont observé une augmentation de la vitesse de cristallisation dû au fait que la diffusion du CO_2sc dans le polymère entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes du polymère ce qui accélère le phénomène de cristallisation [108]. Ils ont également constaté une augmentation du taux de cristallinité mesuré par DSC et DRX. Ceci peut être un avantage majeur quant à l'utilisation du PLA pour diverses applications industrielles liées au secteur de l'emballage qui requiert un matériau possédant des propriétés barrières spécifiques (la perméabilité d'un polymère étant directement liée à sa cristallinité).

D'autres phénomènes chimiques sont observés lorsqu'on utilise un système de chambre haute-pression. Les matériaux solides sont placés dans la chambre et le CO_2 est injecté dans les conditions supercritiques jusqu'à saturation. Pour un matériau PLA/amidon saturé CO_2 dans une chambre haute-pression, la Figure 28 montre une disparition du pic endothermique qui correspond à la température de cristallisation froide ($T_{c \text{ froide}}$) ce qui

impliquerait une plus grande stabilité thermique du matériau [109]. Dans ce cas, le CO₂ sc ne semble avoir aucune influence sur les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) du matériau.

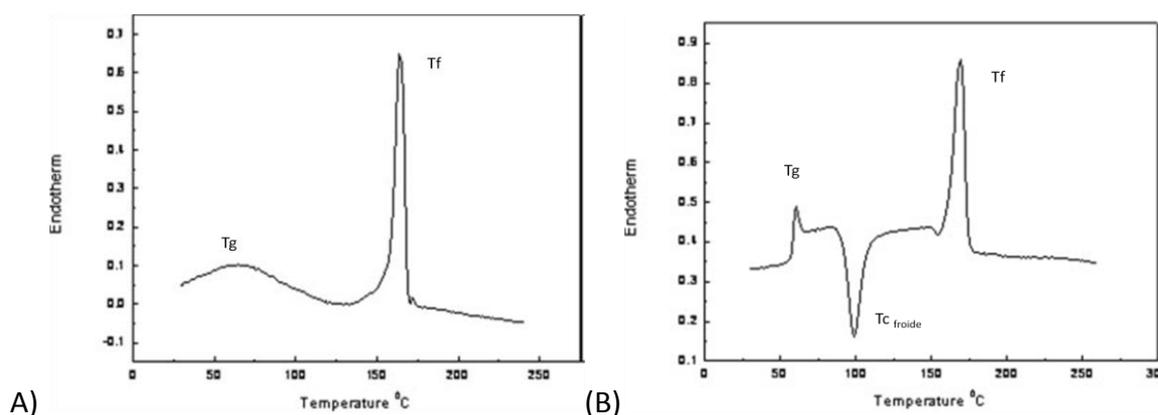


Figure 28 : Thermogrammes DSC des mélanges PLA/amidon après saturation au CO₂sc (A) et PLA/amidon vierge (B) [109]

II.3. Conclusion

Les mélanges PLA/amidon présentent une valeur ajoutée en termes de valorisation des ressources renouvelables et de coût. Cependant, ces mélanges présentent généralement des propriétés mécaniques médiocres liés aux problèmes de compatibilité entre le PLA et l'amidon. Différentes stratégies sont possibles pour améliorer leurs caractéristiques mécaniques et/ou leur compatibilité. L'utilisation d'agents compatibilisant comme les dérivées d'isocyanates donnent de bons résultats. Cependant, cette voie sera abandonnée rapidement à cause de la toxicité élevée des isocyanates. Par ailleurs, nous avons montré que la plastification du PLA permet d'améliorer l'allongement à la rupture des mélanges PLA/amidon. L'acétylation entraîne une amélioration de la compatibilité entre le PLA et l'amidon en modifiant l'adhésion interfaciale charge/matrice. Le CO₂sc paraît être également une voie intéressante à étudier puisque le CO₂ pourrait jouer le rôle de plastifiant dans le mélange PLA/amidon. Cette stratégie s'inscrit parfaitement dans les objectifs fixés par le projet Agrobiotex puisqu'il s'agit d'un procédé éco-efficace.

Les matériaux à base de PLA et d'amidon compatibilisés présentent alors des propriétés physiques intéressantes, ce qui permet d'envisager des applications industrielles dans différents domaines. Cependant, selon les domaines d'applications visées, les matériaux sont soumis à des normes restrictives en termes de propriétés retard au feu. Or, les mélanges PLA/amidon sont inflammables. Ceci nous amène donc à nous intéresser aux différentes stratégies d'ignifugation des polymères.

III. Ignifugation des polymères

Les matières plastiques connaissent un développement important depuis une cinquantaine d'années du fait de leurs propriétés physiques et mécaniques très variées et du fait de leur facilité de mise en œuvre. Ils sont couramment utilisés dans diverses applications

industrielles (transport, bâtiment, ameublement) mais sont souvent la cause de nombreux incendies. C'est pourquoi, il est nécessaire de les ignifuger en perturbant le cycle de combustion des polymères schématisé ci-dessous (Figure 29).

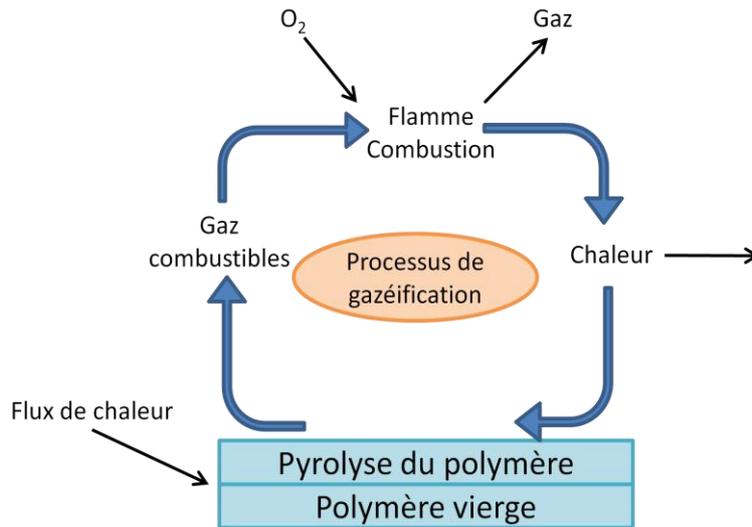


Figure 29 : Cycle de combustion des polymères [110]

Le processus de combustion des matériaux polymères est un processus complexe qui comprend quatre étapes principales qui sont respectivement l'échauffement, la décomposition, l'inflammation et la propagation. Le fuel, le comburant et la chaleur sont les constituants du triangle du feu (Figure 30). En présence d'une source de chaleur, le matériau se décompose (pyrolyse) et dégage des produits volatiles tels que des gaz inflammables. Si la température et la concentration des gaz sont suffisantes, ils réagissent en phase gaz avec l'oxygène contenu dans l'air. Ces réactions sont exothermiques et conduisent à l'ignition du matériau. Une partie de la chaleur résultant de ces réactions d'oxydation en phase gazeuse est rétrocedée à la phase condensée par des processus radiatifs ou convectifs. Le phénomène de combustion est alors auto entretenu jusqu'à consommation totale du combustible (le polymère). Ignifuger un polymère consistera donc à interrompre ou à perturber le cycle de combustion. On pourra ainsi retarder l'inflammation du matériau ou encore ralentir les vitesses de combustion et de propagation de la flamme.

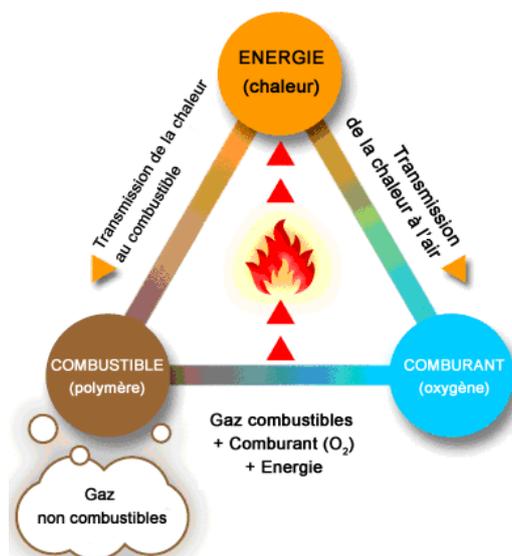


Figure 30 : Le triangle du feu [111]

Différentes voies d'ignifugation des polymères sont envisageables. La première consiste à développer de nouveaux polymères intrinsèquement ignifuges. Certains matériaux présentent naturellement une résistance thermique élevée, on peut citer à titre d'exemples, les résines phénoliques, les polyaramides, les polyimides, etc... La seconde voie consiste à ignifuger un polymère soit en modifiant le monomère et/ou le polymère par greffage de fonctions spécifiques réactives soit par un traitement de surface ou en mettant au point de nouvelles formulations « retard au feu » en utilisant des additifs retardateurs de flamme. La voie par 'traitement en masse' (incorporation d'additifs retardateur de flamme) est la plus couramment utilisée par les industriels car elle n'implique qu'une modification *a posteriori* du matériau [110]. C'est cette stratégie d'ignifugation des polymères qui a été retenue dans ce mémoire. Un large choix de substances retard au feu (RF) est disponible pour la grande variété de matériaux. Les additifs retardateurs de flamme diffèrent selon leurs caractéristiques chimiques (dérivés phosphorés, azotés, hydroxydes métalliques, dérivés halogénés) et leur mode d'action. En phase gazeuse, le retardateur de flamme empêche les réactions radicalaires avec comme conséquence le ralentissement de la réaction de combustion ou libère des gaz inertes qui vont diminuer la concentration en combustibles dans la zone de la flamme (dilution). En phase condensée, l'action peut avoir lieu par refroidissement (réaction chimiques endothermiques) ou par la formation d'une couche protectrice isolante protégeant le matériau de la chaleur et empêchant l'accès de l'oxygène nécessaire au processus de combustion [112].

La littérature relative aux performances feu du PLA est peu abondante. Il a donc été choisi dans cette partie de présenter les différentes familles d'additifs RF pouvant être utilisés pour améliorer les propriétés feu des polymères de manière générale avec une description de leur mode d'action. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons au cas particulier des systèmes intumescents. Les stratégies d'amélioration des propriétés feu déjà utilisées pour le PLA seront présentées dans la dernière partie.

III.1. Description des additifs retardateurs de flamme

Les additifs retardateurs de flamme peuvent présenter un mode d'action en phase gazeuse (dans ce cas, l'action inhibitrice s'exercera au niveau de la flamme) et/ou un mode d'action en phase condensée en perturbant la dégradation thermique du matériau (Tableau 3). La Figure 31 présente la consommation en masse des principaux types de retardateurs de flamme utilisés en Europe en 2003.

Tableau 3 : Principaux modes d'action des ignifugeants

| Mode d'action | Ignifugeants |
|--|--|
| Action en phase condensée | |
| Dégradation endothermique de l'agent retardateur de flamme et formation d'une barrière céramique de protection | Hydroxydes métalliques |
| Dilution | Charges inertes |
| Formation d'un bouclier thermique carboné limitant l'apport d'énergie par la flamme | Systèmes intumescents |
| Action en phase gaz | |
| Inhibition radicalaire | Dérivés halogénés |
| Dilution provoquant une diminution de l'inflammabilité des produits de décomposition | Produits libérant de l'eau, du dioxyde de carbone... |

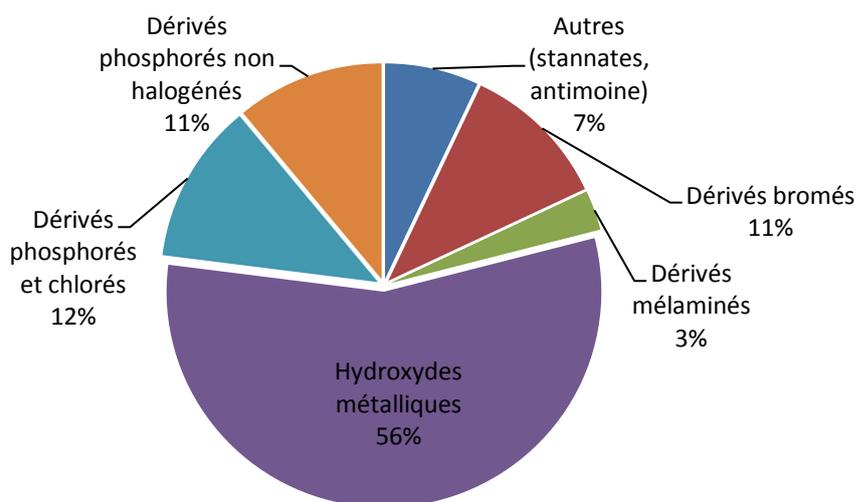


Figure 31 : Consommation en masse des retardateurs de flamme en Europe en 2003 [113]

➤ Les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés présentent principalement un mode d'action en phase gazeuse [114] qui consiste à inhiber les réactions radicalaires soit par des réactions de transfert soit encore par des réactions de recombinaison. Il y a, dans une première étape (Eq. (1)), réaction entre

l'additif retardateur de flamme et le polymère, ce qui conduit à la libération de l'hydracide halogéné.



Le rôle inhibiteur est joué par cet acide qui transforme les radicaux H^\bullet et OH^\bullet , qui sont des radicaux conducteurs de chaînes (très énergétiques), en radicaux X^\bullet moins réactifs (Eq. (2) et Eq. (3)) [115].



En dissipant l'énergie des radicaux H^\bullet et OH^\bullet par ce type de piégeage, le bilan thermique est donc modifié, ce qui conduit à une diminution significative de la vitesse de combustion (Figure 32).

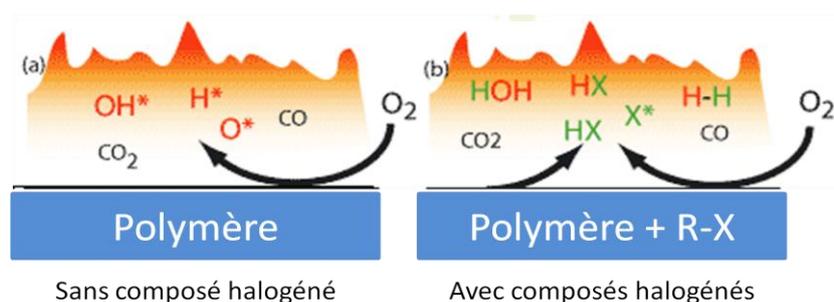


Figure 32 : Mécanisme d'action des composés halogénés [116]

Les dérivés bromés et chlorés sont les plus utilisés en raison de l'instabilité thermique des iodures aux températures de mise en œuvre des principaux thermoplastiques et de l'efficacité trop faibles des fluorures. Généralement les composés bromés et chlorés sont incorporés à des teneurs de l'ordre de 20 à 40% [117]. Ils trouvent leurs applications dans les matériels électriques et électroniques et sont également utilisés dans les mousses d'isolation (bâtiment) et dans les enductions textiles.

L'ajout d'agents de synergie tels que les oxydes métalliques (en particulier le trioxyde d'antimoine), les sels métalliques ou des composés à base de phosphore, d'azote ou de zinc, permet pour certaines applications de réduire de façon significative la teneur en additifs FR. Cependant ces additifs sont de moins en moins utilisés car certains d'entre eux sont susceptibles de libérer des gaz toxiques (dioxines, benzofuranes) lors de leur dégradation. De plus, ils peuvent également présenter des risques pour l'environnement et la santé humaine.

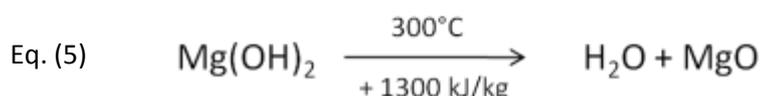
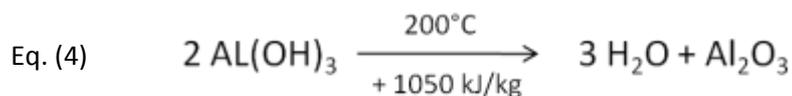
➤ Les retardateurs de flamme inorganiques

Cette famille d'additifs se compose principalement de l'hydroxyde d'aluminium (ATH) et de l'hydroxyde de magnésium (MDH).

L'hydroxyde d'aluminium est le retardateur de flamme le plus utilisé du point de vue tonnage. Il est assez bon marché mais nécessite d'être incorporé en grande quantité (> 50%) pour montrer une réelle efficacité ce qui entraîne généralement une diminution des performances mécaniques du matériau ainsi que des problèmes de processabilité.

L'hydroxyde de magnésium est utilisé de façon similaire mais dans des polymères mis en forme à plus hautes températures car ils se décomposent à 300°C contre 200°C [118] pour l'ATH.

Ces composés agissent simultanément en phase condensée et en phase gaz. Lors de leur dégradation thermique, ils subissent une déshydratation endothermique (Eq. (4) et Eq. (5)).

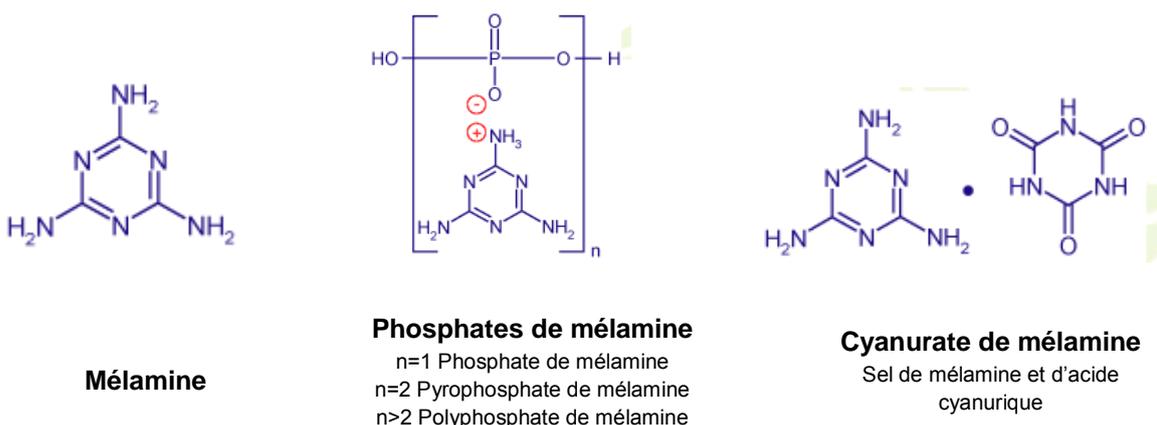


La libération d'eau refroidit le système et dilue les gaz dans la zone des flammes, provoquant un retard à l'inflammation. De plus, après ignition, en surface du matériau, la céramique protectrice formée (oxyde d'aluminium ou de magnésium) à l'issue de la dégradation du composite joue un rôle de bouclier thermique [119].

Les hydroxydes métalliques sont principalement utilisés dans l'extrusion de plastiques thermoformés comme des câbles en chlorures de polyvinyle (PVC) ou en polyoléfines. D'autres charges inorganiques comme le talc ou la craie (carbonate de calcium) ne sont pas à proprement parler des retardateurs de flamme, mais ont cependant un rôle de dilution des polymères combustibles, réduisant ainsi leur inflammabilité et leur pouvoir calorifique [113]. Pour améliorer leur compatibilité avec les polymères, ils peuvent être traités en surface, par exemple par des silanes ou des dérivés d'acides gras.

➤ Les composés azotés

Dans la famille des composés azotés, trois familles peuvent être distinguées : la mélamine pure, les dérivés de mélamine (i.e. des sels d'acides organiques ou inorganiques comme l'acide borique, l'acide cyanurique, l'acide phosphorique ou l'acide pyro-/polyphosphorique) et les homologues de la mélamine comme le melam, le melem ou le melon, ce dernier n'étant actuellement utilisé qu'au stade expérimental [120]. Les formules des différents composés sont données dans la Figure 33.



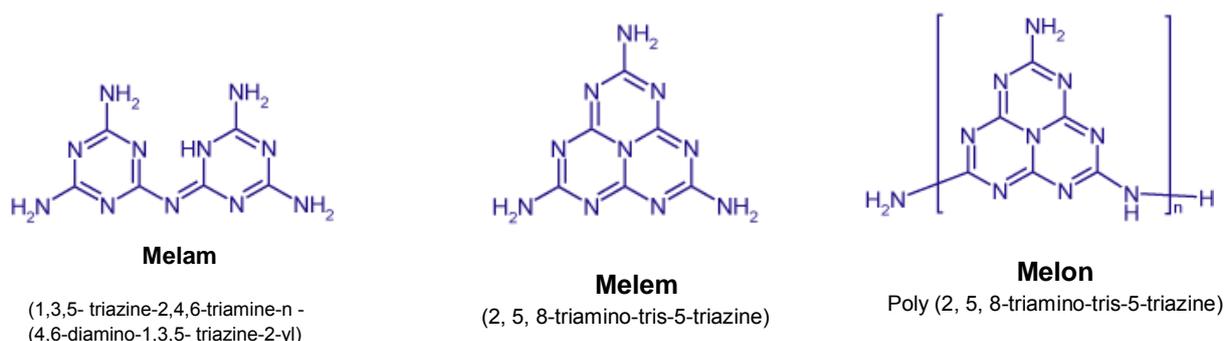


Figure 33 : Structure chimique des retardateurs de flamme azotés [116]

La mélamine pure présente un mécanisme complexe d'ignifugation (action en phase gaz et action en phase condensée (Figure 34)).

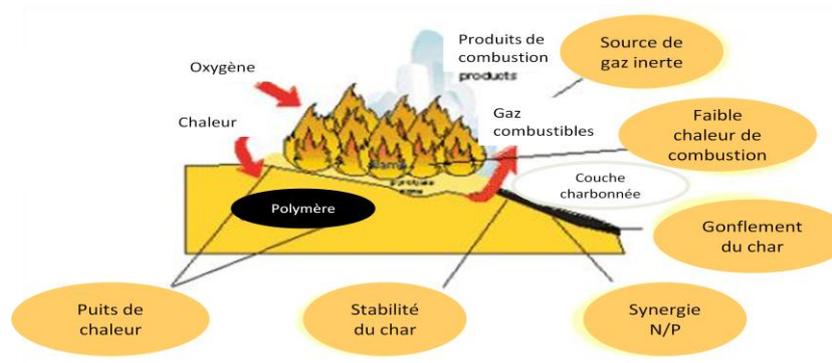


Figure 34 : Mécanisme d'action de la mélamine [116]

La dégradation d'une formulation à base de mélamine fait intervenir deux processus compétitifs : la sublimation de la mélamine et sa condensation en phase condensée. Une certaine proportion de mélamine va en effet subir des phénomènes endothermiques successifs de sublimation au dessus de 350°C et de décomposition des vapeurs dans la flamme absorbant des quantités d'énergie importantes (respectivement 125 kJ/mol et 1965 kJ/mol). Ces étapes permettent de refroidir le système. La décomposition de la mélamine en phase gaz s'accompagne de la libération d'azote qui en tant que gaz inerte va diluer les gaz combustibles. Dans la phase condensée, la mélamine qui n'a pas été sublimée se condense progressivement en melam, melem, melon et libère de l'ammoniac. Les condensats formés sont stables thermiquement jusqu'à des températures respectivement de 400, 500 et supérieures à 600°C. Ces composés contribuent à la formation d'un résidu en phase condensée tandis que l'ammoniac dégagé en phase gaz participe à la dilution des produits de dégradation combustibles.

Les sels d'acide et de mélamine quant à eux se décomposent sous l'effet de la chaleur libérant de la mélamine qui peut se sublimer de la même manière que la mélamine pure. Cependant dans le cas de ces sels, une faible proportion de mélamine va se sublimer favorisant le mode d'action en phase condensée. La formation à des températures

supérieures à 600°C de structures de type phosphooxynitride (PON)_x très stables thermiquement [121] met en évidence ce phénomène en démontrant la rétention d'une plus grande part de dérivé azotés dans le résidu solide.

Dans le cas du cyanurate de mélamine, à une température de 320°C, le sel se décompose. Une partie de la mélamine se volatilise tandis que l'acide cyanurique va catalyser la scission des chaînes du polymère réduisant la viscosité du matériau fondu. Cela permet d'évacuer la chaleur par fluage et gouttage.

➤ Les composés phosphorés

Les composés phosphorés représentent une classe bien connue de retardateurs de flamme et sont utilisés depuis longtemps pour l'ignifugation du bois, du papier ou encore des fibres de coton. De nos jours, ils sont couramment utilisés pour la protection au feu des plastiques et apparaissent comme une solution alternative efficace à l'emploi des composés halogénés. La famille des retardateurs de flamme contenant du phosphore couvre une large gamme de composés organiques et inorganiques. Les plus importants sont les phosphates organiques, les phosphinates, les phosphonates, le phosphore rouge et les polyphosphates (Figure 35).

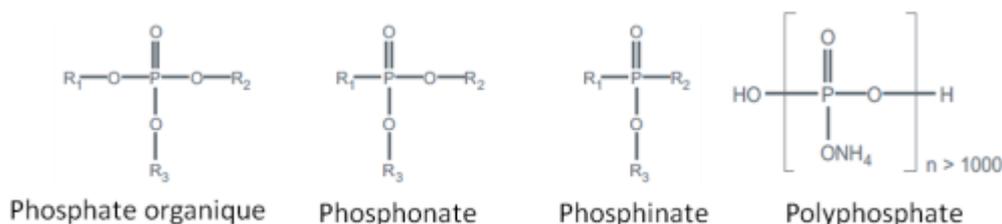


Figure 35 : Structure chimique de différents composés phosphorés

Les phosphinates sont une nouvelle classe de retardateurs de flamme pour les thermoplastiques et en particulier pour le polyamide et les polyesters [122]. Le phosphore rouge présente des résultats intéressants en termes de propriétés retard au feu à faible taux de charge dans les polyamides 6 et 66 [123]. Le polyphosphate a été en premier lieu utilisé dans les formulations de peinture intumescence et trouve des débouchés grandissants dans les polyuréthanes [124] et les polyoléfines (polypropylène). Le mode d'action des composés phosphorés se situe principalement en phase condensée. Sous l'action de la chaleur, ces composés vont réagir avec le polymère pour former à la surface une croûte carbonnée protectrice et diminuer en même temps la chaleur dégagée par le matériau, ce qui implique un effet d'isolant thermique de cette croûte (Figure 36). Ce mode d'action est détaillé plus précisément dans le paragraphe suivant (III.2 Les systèmes intumescents).

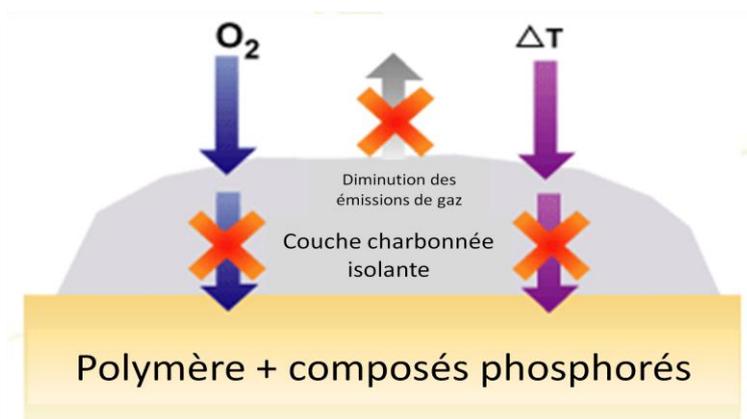


Figure 36 : Mode d'action en phase condensée des composés phosphorés [116]

Certains retardateurs de flamme phosphorés agissent aussi en phase gaz. Lors de la combustion du polymère, ils se volatilisent et forment des radicaux (PO_2^\bullet et PO^\bullet) qui peuvent réagir très efficacement avec les radicaux H^\bullet et OH^\bullet . Une étude a montré qu'à la même concentration molaire, les retardateurs de flamme phosphorés agissant en phase gaz sont cinq fois plus efficaces que les composés bromés et dix fois plus efficaces que les composés chlorés [125]. Les mécanismes radicalaires mis en jeu pendant la combustion sont similaires à ceux des composés halogénés.

➤ Les nanocomposites

Les nanocomposites constituent une nouvelle classe de matériaux à propriétés retardatrices de flamme. Ils se définissent principalement par la dimension nanométrique (<100 nm) des additifs incorporés dans les matrices polymère à des taux inférieurs à 10% en masse pour des raisons de coût mais aussi du fait d'une augmentation importante de viscosité avec le taux de charge entraînant des problèmes de processabilité. Les polymères ignifugés à l'aide de nanoparticules (montmorillonite, nanotubes de carbone, silsesquioxanes) présentent des propriétés feu intéressantes en terme de débit calorifique (Rate of Heat Release (RHR^{*})). Cependant, même si les analyses au cône calorimètre montrent souvent une diminution de 50 à 70% du pic de RHR, les résultats obtenus pour d'autres tests restent relativement faibles pour les polymères nanocomposites [126]. Le mécanisme d'action des nanocomposites est attribué à l'accumulation de matières organiques à la surface du matériau et à la formation d'un revêtement carboné. On observe la formation d'une barrière protectrice pendant la pyrolyse et la combustion du polymère qui limite les transferts de masse et de chaleur [127].

III.2. Les systèmes intumescents

Les solutions actuellement utilisées à l'échelle industrielle présentent un certain nombre d'inconvénients. La recherche de nouvelles solutions, faisant appel à de nouveaux concepts,

* Le RHR (rate of heat release) est la quantité d'énergie calorifique dégagée par unité de temps par un matériau pendant sa combustion, dans des conditions d'essai au cône calorimètre (voir paragraphe I.2.a page 63)

constitue donc un enjeu scientifique et économique important. Le concept d'intumescence s'inscrit dans cette voie qui mérite d'être encouragée.

Les systèmes intumescents sont apparus dans la littérature vers 1938 et sont devenus un sujet d'intérêt pour la recherche et le développement depuis les années 1980 comme le montre le nombre important de publications et de brevets parus sur ce sujet (Figure 37).

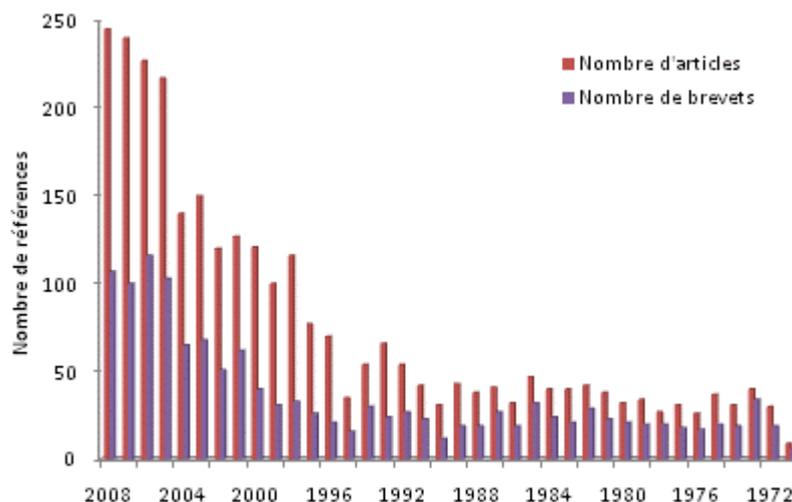


Figure 37 : Nombres de publications sur l'intumescence parues de 1971 à 2008 (Base de données Chemical Abstract Plus) (Mot clef : intumescence)

D'abord développés pour des application en tant que revêtements type peinture [128], les systèmes intumescents sont maintenant utilisés pour ignifuger les matrices polymères [129], [130]. Lorsqu'un matériau intumescent est soumis à une flamme ou à une source de chaleur, il développe en surface un bouclier carboné expansé, appelé **char** [131]. Ce char agit comme une barrière physique qui va limiter les transferts de chaleur et de matière entre la phase gaz et la phase condensée [132]. Ceci va entraîner la diminution de la vitesse de diffusion des gaz issus de la pyrolyse du polymère vers la zone de combustion (alimentation de la flamme en fuel) et limiter la diffusion d'oxygène vers le polymère et les transferts de matière (Figure 38).

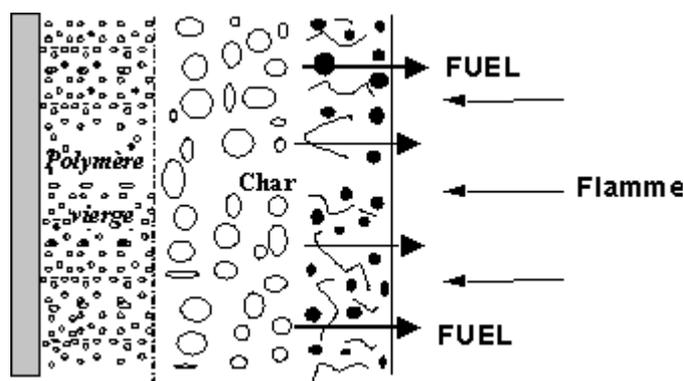


Figure 38 : Modèle de dégradation d'un matériau intumescent [132]

Les formulations intumescents contiennent en général trois composés [133] :

- Une source d'acide ou de précurseur d'acide comme les acides sulfuriques, phosphoriques, boriques et leurs dérivés comme les phosphates d'urée, les phosphates de mélamine, les phosphates d'ammonium, les polyphosphates d'ammonium ;
- Un agent source de carbone, généralement un composé polyhydrique comme le pentaérythritol, des composés polyosides (cellulose, amidon, maltose...) ;
- Un agent gonflant : composés telles que la guanidine et la mélamine qui, sous l'effet de la température, libèrent en grande quantité des produits non combustibles tels que l'ammoniac ou le dioxyde de carbone, ce qui va permettre l'expansion du revêtement carboné.

Les formulations intumescents contiennent en général un composé appartenant à chacune de ces catégories, cependant, des composés peuvent remplir plusieurs fonctions (le polyphosphate d'ammonium est à la fois source acide et agent gonflant par exemple). D'autre part, l'association des trois composés ne conduit pas nécessairement au phénomène d'intumescence. Il est nécessaire que les processus chimiques et/ou physiques conduisant à la formation du char se déroulent dans une séquence appropriée tandis que la température augmente. La première étape fait intervenir la dégradation de la source acide en acide inorganique entre 150 et 210°C selon le type de source et des autres constituants. Ensuite les acides libérés réagissent avec l'agent carbonisant pour former des esters. Les esters se décomposent alors selon des réactions de déshydratation ce qui conduit à la formation d'un résidu de carbone inorganique. Parallèlement à cette décomposition, l'agent gonflant se dégrade en libérant de grandes quantités de produits gazeux ce qui entraîne l'expansion de la structure carbonnée. Vers la fin de la réaction, la structure se solidifie pour laisser place à une mousse multicellulaire protectrice [126].

Un exemple bien connu de système intumescent qui présente de bonnes propriétés RF en particulier dans les matrices polyoléfiniques [134] est le mélange polyphosphate d'ammonium (APP)/pentaérythritol (PER) [135], [136]. Dans la première étape ($T < 280^{\circ}\text{C}$), les espèces acides (APP et ses produits de dégradation l'acide phosphorique, les orthophosphates et pyrophosphates) réagissent avec la source de carbone (PER) pour former un mélange d'esters d'acide phosphorique. Vers 280°C débute le processus de carbonisation faisant intervenir des réactions de type Diels-Alders et également des réactions radicalaires conduisant à l'augmentation de la taille des espèces polyaromatiques. La deuxième étape donne lieu à la dégradation de l'agent gonflant en produits gazeux (l'APP se décompose en ammoniac) qui conduit au gonflement du char pour une température comprise entre 280 et 350°C . Ensuite, le matériau intumescent se dégrade lentement pour laisser place à un résidu carboné vers 430°C [137].

III.3. Ignifugation du PLA

Après la présentation des différentes solutions utilisables pour améliorer les propriétés feu d'un matériau par ajout dans la masse d'additifs, cette partie s'intéresse plus particulièrement à l'ignifugation de l'acide polylactique (peu étudié dans la littérature).

Le Tableau 4 répertorie les différentes formulations à base de PLA retard au feu décrites dans la littérature et leurs propriétés feu en termes de LOI, UL 94-V et débit calorifique maximum (PRHR). Le PLA pur présente un LOI d'environ 21%-vol., est non classé au test UL94-V et son PRHR varie de 280 à 475 kW/m² selon les auteurs [138-141]. Ces variations de débit calorifique sont liées aux différentes conditions expérimentales utilisées.

Kimura et al. ont montré que l'ajout d'ATH ou de dérivé silicés permet d'améliorer la classification du polymère vierge au test UL94-V en atteignant cependant uniquement la classification V-2 [142]. Les retardateurs de flamme à base de phosphore apportent des propriétés retard au feu satisfaisantes au PLA. Une formulation à base de PLA et de 30% de phosphate organique (OP1311) est classée V-O au test UL 94-V avec un LOI supérieur à 30% et une diminution de 15 % du PRHR du PLA vierge est observée. Le polyphosphate de mélamine est également un ignifugeant efficace pour le PLA [138]. Les nanocharges peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés FR du PLA et l'intérêt majeur réside dans le fait qu'elles sont incorporées dans la matrice polymère à des taux inférieurs à 10% en masse. En effet, seulement 3% de montmorillonite (MMT) entraînent une diminution du PRHR du polymère vierge de 40% [141]. Par ailleurs, il semble que les ignifugeants basés sur le concept d'intumescence confèrent les meilleures propriétés RF au PLA. Le composé SPDPM (spirocyclique pentaérythritol bisphosphate disphosphoryle mélamine) est synthétisé à partir d'un dérivé mélaminé et d'un dérivé phosphoré (Figure 39) qui joue le rôle de source acide, source de carbone et agent gonflant ; les trois composés souvent nécessaires pour obtenir un système intumescent [139, 140]. L'ajout de 25% de SPDPM permet d'augmenter le LOI du PLA jusque 38% et d'atteindre une classification V-O au test UL 94 [139]. Les résultats obtenus au cône calorimètre ont montré une diminution significative du PRHR du polymère vierge, soit environ 40%. Les performances feu obtenues résultent du fait que la dégradation du composé RF SPDPM va entraîner la formation d'une surface charbonnée expansée qui va agir comme une barrière protectrice en surface du matériau. Le mélange APP/mélamine permet également d'améliorer la tenue au feu du PLA grâce au concept d'intumescence [140]. La formulation 70%PLA/5% mélamine/25%APP permet une diminution de 87% du PRHR du polymère vierge.

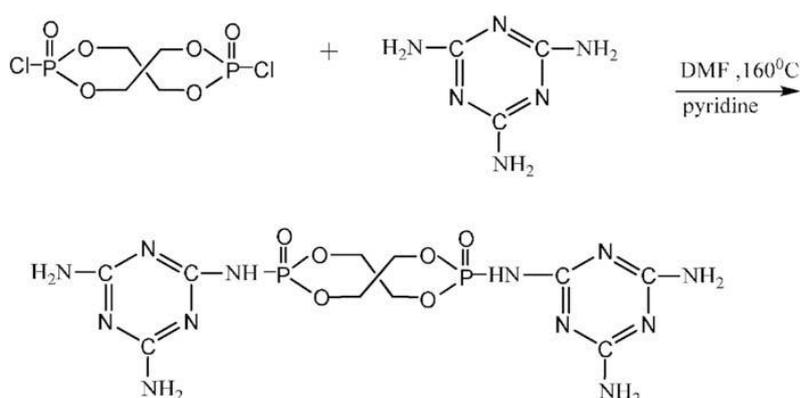


Figure 39 : Synthèse du SPDPM [139]

Tableau 4 : Performances retard au feu du PLA pur et des formulations à base de PLA ignifugées décrites dans la littérature

| Formulations RF | LOI (%-vol.) | Classement UL 94-V | PRHR (kW/m ²) | Réf. |
|------------------------------|--------------|--------------------|---------------------------|-------|
| PLA | 21 | NC | 300 | [138] |
| | 21 | NC | 475 | [139] |
| | - | - | 380 | [141] |
| | 20 | NC | 280 | [140] |
| Composés inorganiques | | | | |
| PLA/30% AL(OH) ₃ | - | V-2 | - | [142] |
| Composés phosphorés | | | | |
| PLA/10 % OP1311 | 26 | V-2 | - | [138] |
| PLA/20% OP1311 | 31 | V-2 | - | [138] |
| PLA/30% OP1311 | 32 | V-0 | 250 | [138] |
| PLA/10 % OP1230 | 24 | V-2 | - | [138] |
| PLA/20 % OP1230 | 26 | V-2 | - | [138] |
| PLA/30 % OP1230 | 28 | V-2 | 200 | [138] |
| PLA/10 % APP | 26 | V-2 | - | [138] |
| PLA/20 % APP | 32 | V-2 | - | [138] |
| PLA/30 % APP | 34 | V-2 | 250 | [138] |
| Composés azotés | | | | |
| PLA/10% MP200 | 26 | V-2 | - | [138] |
| PLA/20% MP200 | 27 | V-0 | - | [138] |
| PLA/30% MP200 | 31 | V-0 | 175 | [138] |
| Composés intumescent | | | | |
| PLA/5% SPDM | 28 | V-2 | 398 | [139] |
| PLA/15% SPDM | 33.5 | V-2 | 292 | [139] |
| PLA/25% SPDM | 38 | V-0 | 291 | [139] |
| PLA/25% mélamine/5%APP | 33 | NC | 205 | [140] |
| PLA/15% mélamine/15%APP | 40 | V-0 | 60 | [140] |
| PLA/5% mélamine/25%APP | 46 | V-0 | 40 | [140] |
| Nanocomposites | | | | |
| PLA/3% MMT | - | - | 220 | [141] |
| Autres | | | | |
| PLA/dérivé silicone | - | V-2 | - | [142] |

IV. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de faire dans un premier temps un état de l'art des polymères issus des agroressources, de leurs applications, de leur disponibilité sur le marché et de leurs propriétés physicochimiques. Il est apparu que l'acide polylactique est un polymère biosourcé disponible sur le marché et ses propriétés permettent d'envisager des applications industrielles comme la plupart des polymères conventionnels issus de la pétrochimie. Développer des mélanges à base de PLA et d'amidon paraît être une solution intéressante pour permettre de valoriser les agroressources et de diminuer le prix de revient du PLA. Cependant les mélanges de polymères posent généralement des problèmes de compatibilité. Différentes stratégies peuvent être envisagées pour améliorer la compatibilité de deux polymères immiscibles dans le but d'obtenir un matériau possédant des propriétés mécaniques intéressantes. La plastification est la voie la plus utilisée et la plus efficace, par contre, cette stratégie pose le problème de l'utilisation de solvant comme dans le cas de la voie par modification chimique. C'est pourquoi une autre stratégie a été envisagée comme l'utilisation du CO₂ supercritique lors de la mise en œuvre du mélange. Par ailleurs, dans le cadre du projet, les applications industrielles visent surtout des domaines tels que le bâtiment, le transport ou le textile où l'utilisation des polymères est souvent limitée par leur faible résistance au feu et le danger qu'ils représentent lors d'un incendie déclaré. Ainsi, la dernière partie de ce chapitre a permis de lister les différents retardateurs de flamme disponibles sur le marché pouvant être utilisés en voir fondue pour l'ignifugation des polymères. D'autre part, peu d'études ont été effectuées sur l'ignifugation du PLA et les solutions actuelles présentent certaines limites. Par exemple, la plupart des composés phosphorés utilisés seuls ne permettent pas d'atteindre la classification V-0 au test UL94-V ou encore, le composé intumescent SPDPM apporte des performances feu satisfaisantes au PLA mais n'est pas un produit commercial.

Ainsi, le concept d'intumescence apparaît comme une solution prometteuse pour apporter des performances retard au feu au PLA et en particulier, le système intumescent à base de polyphosphate d'ammonium et de pentaérythritol (APP/PER) s'avère très efficace dans les polyesters. Or le PER est issu de la pétrochimie donc pour garder le caractère « chimie verte » du PLA, l'idée qui sera suivie dans cette étude consistera à essayer de substituer le PER par un polyol issu des ressources renouvelables comme l'amidon, les lignines, la cellulose ou encore la kératine.

Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié à la description des matières premières et des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. La première partie décrit les caractéristiques chimiques des composés utilisés pour la préparation des systèmes retard au feu. Nous verrons également les procédés de mise en œuvre ainsi que les analyses physico-chimiques nécessaires à la caractérisation des matériaux à base de PLA ignifugé. La seconde partie présente les différents constituants des mélanges PLA/amidon, leurs techniques de mise en œuvre et de caractérisation.

I. Matériaux et techniques expérimentales utilisés pour l'étude des systèmes retard au feu

I.1. Mise en œuvre des matériaux

I.1.a. Le polymère

Le polymère utilisé dans cette étude est l'acide polylactique (PLA) fourni par Nature Works (grade 4042D contenant 4,3 % d'isomère D et de masse molaire 74 500 g/mol).

I.1.b. Les retardateurs de flamme

La source acide est le polyphosphate d'ammonium de formule $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ avec $n > 1000$ (Exolit AP422 de la société Clariant) qui joue également le rôle d'agent gonflant (par libération d'ammoniac lors sa décomposition en acide phosphorique).

Les agents de carbonisation évalués au cours de cette étude sont le pentaérythritol (Acros), la lignine Kraft qui est une lignine issue du procédé « papier Kraft » (bois de conifères, de feuillus) fournies par Westvaco dont le nom commercial est Indulinat, l'amidon de pomme de terre, l'amidon de maïs, la cellulose (fournis par Sigma-Aldrich) et la kératine de plume d'une granulométrie de 120 μm fournie par l'INRA de Montpellier.

Le Tableau 5 regroupe les caractéristiques des différents composés. La granulométrie a été mesurée par microscopie électronique à balayage (MEB) (sauf pour la kératine) et les photos MEB correspondantes sont présentées en Annexe 1 (page 163). $T_{5\%}$ correspond à la température à laquelle 5% de perte de masse est observée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les analyses MEB et ATG sont décrites précisément dans les paragraphes I.2.b et II.2.a.

Tableau 5 : Caractéristiques des composés utilisés dans l'étude

| Composés | Appellation | Granulométrie (μm) | T _{5%} (°C) |
|--------------------------|-------------|---------------------------------|----------------------|
| Polyphosphate d'ammonium | APP | 20 | 324 |
| Pentaérythritol | PER | 150 | 247 |
| Lignines Kraft | LIG | 50 | 223 |
| Amidon de pomme de terre | Amidon pdt | 40 | 83 |
| Amidon de maïs | Amidon maïs | 10 | 117 |
| Cellulose | cellulose | 40 | 283 |
| kératine de plume | kératine | 120 | 226 |

I.1.c. Le malaxeur

Les matériaux (Tableau 6) sont préparés à l'aide d'un malaxeur interne (Brabender modèle 350/EH) muni de rotors pour thermoplastiques du type modèle-à-cylindre et d'une capacité de 300 cm³ (Figure 40). Les malaxages sont réalisés sous flux d'azote grâce à une chambre placée au-dessus du malaxeur. Les conditions expérimentales sont les suivantes : masse totale de 250 g, température de mise en œuvre de 180°C et vitesse de rotation des rotors de 50 rpm. Le polymère et les additifs sont préalablement séchés dans une étuve à 60°C pendant 12h car le PLA est sensible à l'eau.



Figure 40 : Photographie d'un malaxeur

Tableau 6 : Formulations RF étudiées (les proportions sont exprimées en % massique)

| Formulations | PLA | APP | PER | Amidon | Lignine | Cellulose | Kératine |
|--------------|-----|-----|-----|--------|---------|-----------|----------|
| 1 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 70 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 60 | 30 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 60 | 30 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 60 | 30 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| 6 | 60 | 30 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| 7 | 60 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |

I.1.e. La presse

Des plaques de dimensions (100×100×3) mm³ sont réalisées à l'aide d'une presse Darragon travaillant à 185°C avec une pression de 0,25 MPa pendant 3 minutes et de 1 MPa pendant 5 minutes.

I.2. Techniques expérimentales

I.2.a. Evaluation des propriétés feu

Les propriétés feu des matériaux ont été déterminées à l'aide de trois tests normalisés (LOI, UL94-V et cône calorimètre).

Indice d'oxygène limite (LOI)

Le LOI permet de déterminer la teneur minimale en oxygène dans un mélange oxygène/azote qui assure la combustion d'une éprouvette de dimensions (100×10×3)mm³ suivant les conditions standards du test [143]. Cette méthode d'essai vise donc à caractériser l'inflammabilité des matériaux et à établir un classement quantitatif de ceux-ci. Le LOI est mesuré à l'aide d'un appareil commercialisé par Fire Testing Technology (Figure 41). Pour un taux d'oxygène fixé, le temps de combustion et la distance parcourue sont mesurés. Tant que le temps de combustion est inférieur à 3 minutes et que la distance parcourue par la flamme sans chute de gouttes enflammées est inférieure à la moitié de la longueur de l'échantillon, le pourcentage d'oxygène doit être augmenté. Plus l'indice LOI est élevé, meilleures sont les propriétés retard au feu pour ce test.

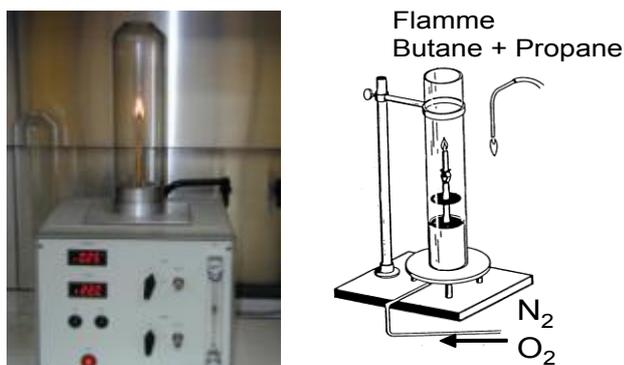


Figure 41 : Photographies et représentation schématique du test LOI UL94-V

Le test UL9-V [144] (Figure 42) s'effectue sur un jeu de 5 échantillons. Les échantillons sont fixés sur un support vertical. Une flamme bleue de bec Bunsen de 20 mm de haut est appliquée au niveau de l'extrémité basse de l'échantillon pendant 10 secondes puis retirée. On note le temps pendant lequel la flamme persiste (t1). La flamme du bec bunsen est ensuite de nouveau appliquée pendant une durée de 10 secondes puis retirée. On note de la même manière le temps pendant lequel la flamme persiste (t2). Le phénomène de post incandescence est pris en compte ainsi que l'éventualité de chute de gouttes enflammées susceptibles de propager le feu à

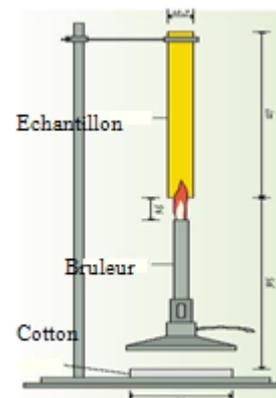


Figure 42 : Représentation schématique du test UL 94-V

un coton placé à l'aplomb du barreau testé. Les matériaux reçoivent des cotations allant de V-0 pour un matériau possédant de bonnes propriétés feu à non classé (NC) pour les matériaux n'ayant aucune tenue (Tableau 7). Dans le cadre de cette étude, les tests ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions (100x10x3) mm³.

Tableau 7 : Critères de classement des matériaux suivant le test UL 94

| UL 94-V | Temps de combustion pour chaque échantillon | Temps de combustion pour les cinq échantillons | Chute de gouttes enflammées |
|---------|---|--|-----------------------------|
| V-0 | < 10 sec | < 10 sec | Non |
| V-1 | < 30 sec | < 30 sec | Non |
| V-2 | < 30 sec | < 30 sec | oui |

Cône calorimètre

Le cône calorimètre (Figure 43) est un appareil qui permet d'évaluer les propriétés feu des matériaux à l'échelle du laboratoire et qui fournit de nombreuses informations quant au type de combustion de ces matériaux [145]. Les résultats obtenus au cône calorimètre peuvent être utilisés pour prédire le comportement au feu des matériaux dans des conditions d'un incendie bien ventilé [146]. Son fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène qui s'appuie sur l'étude de Thornton qui montra, en 1917, que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante E. Huggett étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur de $13,1 \cdot 10^3$ J/kg (+/- 0,7 kJ/kg) à cette constante. L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité d'oxygène consommé. La connaissance de la déplétion massique (dm) en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique par unité de surface en fonction du temps : le RHR (Rate of Heat Release) exprimé en kW/m² (Eq. (6)).

$$\text{Eq. (6)} \quad \text{RHR} = \frac{E}{\text{Aire}} \times \frac{dm \text{ oxygène}}{dt} \quad \text{avec } E = \text{constante de E. Huggett}$$

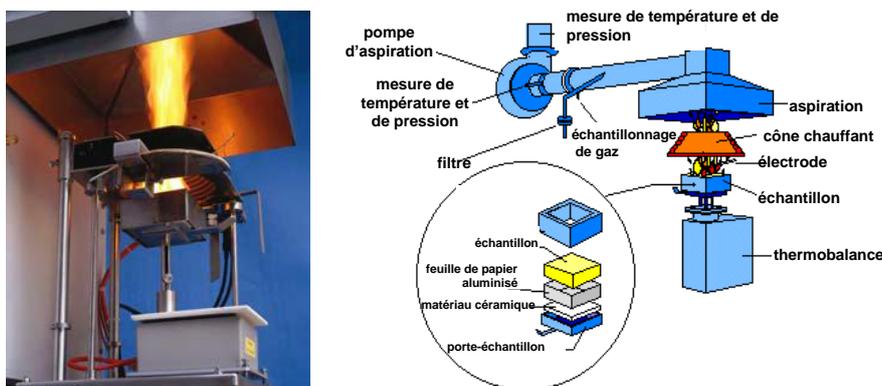


Figure 43 : Photographie et représentation schématique du cône calorimètre

C'est ce paramètre et la valeur de son maximum qui sont ici pris en compte pour l'évaluation d'éventuelles propriétés retard au feu. En effet, le débit de chaleur dégagée est une des variables les plus importantes pour la détermination de la probabilité que le matériau contribue au développement d'un incendie. Plus la valeur du R.H.R. est faible, meilleures sont les propriétés retard au feu. La mesure de paramètres complémentaires de la combustion telles que la perte de masse (RW- *residual weight*), l'opacité des fumées (détection laser) et les teneurs en CO et en CO₂ (analyseurs spécifiques) des gaz de combustion sont également possibles [147]. Les essais sont menés sur des échantillons de dimensions (100×100×3) mm³ sous un flux de chaleur irradiant de 35kW/m² (correspondant à un incendie déclaré), l'appareil utilisé est fourni par Fire Testing Technology.

I.2.b. Caractérisation thermiques des matériaux

Les manipulations sont effectuées en utilisant un ensemble d'analyse thermogravimétrique Setaram constitué :

- d'un module TG 92 avec microbalance B 92,
- d'un four toutes atmosphères 1600°C,
- d'un dispositif de balayage de gaz porteur,
- de circuits gaz et vide de protection du résistor.

Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 10°C/min de 20°C à 800°C, sous flux d'azote (Air Liquide). Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 10 mg, sont placés dans des nacelles ouvertes en silice tapissées d'une feuille d'or pour éviter les interactions ou réactions avec la silice (par exemple la formation de silicophosphates lorsque l'APP est utilisé dans les formulations).

A partir de ces analyses, il est possible de tracer la courbe de différence des masses résiduelles d'une formulation en fonction de la température. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale de la formulation considérée et l'ATG déduite des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leur concentration en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celles des autres composants. Elle permet ainsi de mettre en évidence d'éventuelles interactions existant entre les différents constituants d'une formulation.

La différence des masses résiduelles est calculée de la façon suivante :

$\Delta(M(T))$: différence de masses résiduelles : $\Delta(M(T)) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{theo}}(T)$ avec :

$M_{\text{exp}}(T)$: masse résiduelle du matériau FR enregistrée en fonction de la température T,

$M_{\text{theo}}(T)$: masse résiduelle du matériau calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et de l'additif en fonction de T et pondérées par leurs concentrations : $M_{\text{theo}}(T) = (1-x) \times M_{\text{poly}}(T) + x \times M_{\text{add}}(T)$ avec :

x : taux de charge (kg.-%) en additifs.

$M_{\text{poly}}(T)$: masse résiduelle du polymère enregistrée en fonction de T,

$M_{\text{add}}(T)$: masse résiduelle de l'additif enregistrée en fonction de T.

I.2.c. Analyse des produits de dégradation de la phase gaz

L'analyse des produits de dégradation de la phase gaz est réalisée à l'aide d'un appareil constitué d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique couplée à une cellule d'analyse de gaz par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette technique est utilisée pour caractériser les effluents gazeux émis pendant la dégradation thermique des matériaux. Un spectromètre FTIR de chez BRUKER (Tensor 27) équipé d'une interface ATG est positionné en bout de ligne derrière l'ATG TG209 F1 de chez Netzsch. La cellule gaz a un volume de 49 mL et le chemin optique possède une longueur de 17 cm. La ligne de transfert mesure un mètre et est chauffée à 200°C alors que l'interface est chauffée à 240°C pour limiter la condensation. Une vitesse de chauffe de 10°C/min est utilisée et le débit de gaz est fixé à 75 mL/min. Les expériences sont menées sous azote. Les spectres infrarouges sont enregistrés toutes les 16 s avec une résolution de 4 cm⁻¹ et résultent de l'accumulation de 16 scans. La précision des ATG est typiquement de 1 à 2°C et de 1µg. Les échantillons analysés se présentent sous forme de poudre et sont préalablement séchés à 60°C pendant 72 h sous vide.

I.2.d. Caractérisation physique de la phase condensée

Rhéologie à l'état fondu

Les mesures de rhéologie sont réalisées en utilisant un rhéomètre plan-plan Rheometric Scientific ARES-20A (Figure 44). Cet appareil permet d'étudier le comportement physique de matériaux intumescents en mesurant la viscosité en fonction de la température pour une valeur de cisaillement constante. Les échantillons analysés sont de dimensions 20×20×3 mm³. Le programme choisi est « Dynamic Temperature Ramp Test » avec une rampe de température de 250 à 500°C et une amplitude de 10°C/min. Le cisaillement est fixé à 1 rad/s.

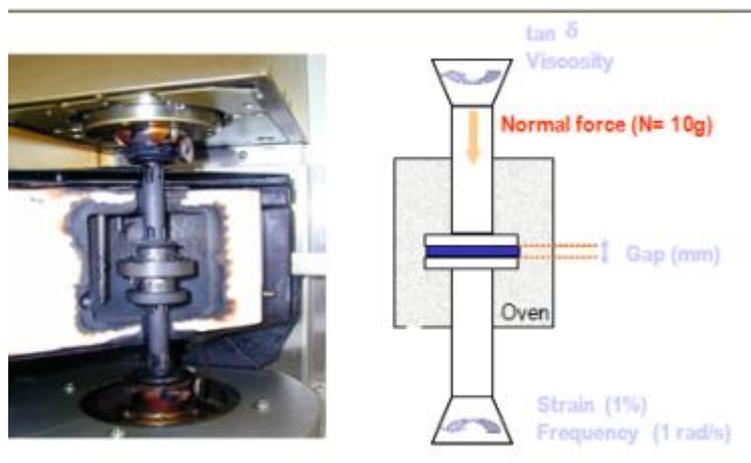


Figure 44 : Photo et schéma du rhéomètre plan-plan

Mesure de la conductivité thermique

Les mesures de conductivité thermique sont réalisées sur une DSC TA Instrument DSC Q100 en modulation de fréquence. Les conditions expérimentales en modulation, proposées par TA Instrument, sont une amplitude de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ et une période de 80 secondes. Afin d'optimiser les mesures, une calibration a été conduite sur un échantillon standard de polystyrène. Comme les valeurs de conductivité thermique du polystyrène dans une gamme de températures comprise entre 20 et 90°C (avant fusion) se trouvent dans des tables, la calibration et les mesures expérimentales sont réalisées entre 20 et 90°C . Les mesures de capacité thermique sont réalisées sur un cylindre ($3 \times 5\text{mm}^2$) (capacité thermique spécifique) et sur un disque ($1 \times 5\text{mm}^2$) (capacité thermique apparente).

L'équation Eq. (7) permet de calculer la conductivité thermique du polystyrène :

$$\text{Eq. (7)} \quad K_0 = (8 * L * C^2) / (C_p * M * d^2 * P)$$

Avec L = Epaisseur du disque (mm)

C = Capacité thermique apparente ($\text{mJ}/^{\circ}\text{C}$)

C_p = Capacité thermique spécifique ($\text{J}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}$)

d = Diamètre du disque (mm)

P = Période de la mesure (sec)

La conductivité thermique du polystyrène sera nécessaire pour évaluer la constante D de calibration (Eq. (8)):

$$\text{Eq. (8)} \quad D = (K_0 * K_r)^{0.5} - K_r$$

Avec K_0 = Conductivité thermique calculée du polystyrène ($\text{W}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}$)

K_r = Conductivité thermique tabulée du polystyrène ($\text{W}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{m}$)

L'équation Eq. (9) permet alors de calculer la conductivité thermique des échantillons inconnus:

$$\text{Eq. (9)} \quad K = [K_0 - 2 * D + (K_0^2 - 4 * D * K_0)^{0.5}] / 2$$

I.1.e. Caractérisation chimique de la phase condensée

Les températures caractéristiques (températures de dégradation thermique) sont définies à partir des courbes ATG du polymère vierge, du système intumescent APP/amidon maïs et du polymère ignifugé PLA/APP/amidon maïs. Dans tous les cas, trois températures ont été définies : 250, 350 et 500°C.

Traitement thermique

Le traitement thermique des échantillons est effectué aux températures caractéristiques (T_c) qui sont définies précédemment. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine au centre d'un four tubulaire sous balayage d'azote. Le programme de température est illustré par la Figure 45.

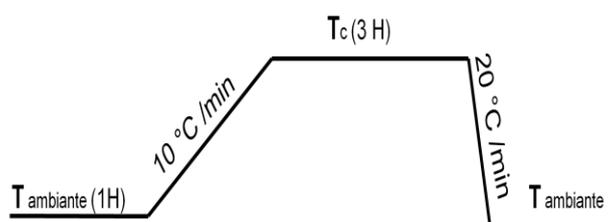


Figure 45 : Programme thermique utilisé pour dégrader les échantillons

Afin de limiter le dégagement d'acide phosphorique lors des analyses RMN à l'état solide, le résidu est broyé puis lavé sous ultrasons dans de l'eau distillée pendant 5 min. La fraction insoluble est ensuite filtrée et séchée à l'étuve (50°C) pendant 12h. Les échantillons sont ensuite étudiés suivant diverses analyses spectroscopiques (IRTF, RMN, DRX, Raman).

Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 500 – 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet de type 400D piloté par le logiciel OMNIC. Les analyses sont réalisées avec un module ATR mono-réflexion (Dura SamplIR II, SensIR, cristal diamant). Afin de minimiser le signal correspondant au bruit, les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 32 scans réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

L'attribution des bandes d'absorption sera en partie réalisée à l'aide d'une table de données regroupant le nombre et la nature de la vibration associée [148].

RMN à l'état solide

La RMN à l'état solide s'avère un outil particulièrement efficace pour mettre en évidence les changements d'environnement chimique d'un noyau particulier.

Les mesures en RMN ^{31}P sont réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II 400 avec une sonde 4 mm opérant à 400,5 MHz (9,4 T) avec découplage dipolaire (DD) et en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) à 5 kHz. Un délai entre chaque impulsion de 120 s est choisi à cause des temps de relaxation relativement longs de nos composés phosphorés. Les spectres résultent de l'accumulation de 16 à 128 scans selon les échantillons analysés. Deux remarques doivent être faites sur le nombre de scans utilisé. D'une part, celui-ci varie beaucoup d'un échantillon à l'autre car les spectres des échantillons traités à hautes températures nécessitent plus d'accumulation pour obtenir un bon rapport signal/bruit. D'autre part, le nombre de scans a volontairement été limité pour avoir un bon compromis entre le rapport signal/bruit et le temps d'occupation du spectromètre. La

référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H_3PO_4 à 85 % en solution aqueuse.

Les mesures en RMN ^{13}C sont réalisées sur le même spectromètre que précédemment à une fréquence de 100,6 MHz avec polarisation croisée (CP) ^1H - ^{13}C (temps de contact 1 ms) et découplage dipolaire avec MAS (vitesse de rotation 10 kHz). Un délai de 5 s est accordé entre chaque impulsion. Le temps de contact est fixé à 1 ms. Les spectres sont le résultat de l'accumulation de 256 à 10240 scans selon les échantillons. La référence utilisée pour référencer les déplacements chimiques est le tétraméthylsilane (TMS).

Les mesures en RMN ^1H sont réalisées sur le spectromètre Bruker Avance II 400 avec une sonde 2.5 mm opérant à 400,5 MHz (9,4 T) et une vitesse de rotation à l'angle magique de 30 kHz afin d'éliminer (ou partiellement) les interactions homonucléaires 1H-1H qui élargissent fortement les bandes de résonance. Les spectres sont le résultat de l'accumulation de 16 scans. La référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

L'attribution des pics observés sur les spectres RMN sera en partie réalisée à l'aide d'une table de données regroupant la valeur du déplacement chimique et la fonction chimique associée [149].

Diffraction des rayons X (DRX)

L'évolution des structures cristallines des échantillons est étudiée par diffraction des rayons X. Les spectres DRX sont enregistrés sur une gamme d'angle 2θ allant de 5° à 60° sur un diffractomètre Bruker AXS fonctionnant à 40 keV et 25 mA en configuration $2\theta/\theta$. Un pas de $0,02^\circ$ est utilisé de même qu'un intervalle de temps de 2 s. La banque de donnée ICSD regroupant les diffractogrammes de nombreux composés sert à l'analyse des phases cristallines des spectres.

Spectrométrie Raman

L'analyse est effectuée en micro-Raman à température ambiante sur un spectromètre équipé d'une dispersion spectrographique et d'une détection multicanal (XY – Dilor). La longueur d'onde excitatrice (647.1 nm) correspond à la raie d'un laser krypton focalisé sur l'échantillon (surface = $1 \mu\text{m}^2$) par un microscope. L'enregistrement et le traitement des données sont réalisés à l'aide du logiciel LABSPEC.

II. Matériaux et techniques expérimentales utilisés lors de l'étude des mélanges PLA/amidon

II.1. Mise en œuvre des matériaux

II.1.a. Le polymère

Le PLA utilisé dans le chapitre 4 est fourni par Nature Works (grade 6200D contenant 1,3 % d'isomère D de masse molaire 59 300 g/mol).

II.1.b. Plastification du mélange PLA/amidon

Les plastifiants utilisés pour préparer les mélanges à base d'amidon plastifié sont le glycérol et le polyéthylène glycol de masse molaire 200 g/mol, 400 g/mol (Aldrich) et 1500 g/mol

(Acros Organics). Leurs propriétés données par les fournisseurs sont regroupées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Propriétés des plastifiants utilisés dans l'étude

| Plastifiants | Abréviation | Mw (g/mol) | Densité | Tg (°C) | Point d'ébullition (°C) |
|---------------------|-------------|------------|---------|---------|-------------------------|
| Glycérol | GLYC | 92 | 1.25 | -83 | 182 |
| Polyéthylène glycol | PEG200 | 200 | 1.125 | -81.8 | - |
| Polyéthylène glycol | PEG400 | 400 | 1.127 | -65.7 | >200 |
| Polyéthylène glycol | PEG1500 | 1500 | 1.09 | - | >200 |

Les mélanges PLA/amidon plastifié (Tableau 9) sont préparés comme suit : l'amidon est laissé à l'étuve à 80°C pendant 24h. Le plastifiant est ensuite mélangé à l'amidon à l'aide d'une spatule puis le mélange est de nouveau placé dans une étuve à 30°C pendant 24h pour obtenir un système homogène. Il est ensuite incorporé sous forme de poudre au PLA.

Tableau 9 : Mélanges PLA/amidon plastifié étudiés (les proportions sont exprimées en % massique)

| Formulations | PLA | Amidon | GLYC | PEG200 | PEG400 | PEG1500 |
|--------------|-----|--------|------|--------|--------|---------|
| 1 | 86 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 78 | 13 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 82 | 13 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 4 | 78 | 13 | 0 | 9 | 0 | 0 |
| 5 | 73 | 11 | 0 | 16 | 0 | 0 |
| 6 | 73 | 11 | 0 | 0 | 16 | 0 |
| 7 | 73 | 11 | 0 | 0 | 0 | 16 |

II.1.c. Synthèse de l'amidon acétylé

Afin de préparer de l'amidon acétylé, deux synthèses ont été étudiées : la synthèse *classique* (SC) et la synthèse assistée par *microonde* (SM). La synthèse par microonde est plus facile et surtout plus rapide à mettre en œuvre que la synthèse classique (15 minutes contre 3 heures).

La synthèse classique est réalisée comme suit, l'amidon est préalablement séché à l'étuve pendant 12h à 80°C. Dans un montage à reflux, 50 g d'amidon et 170 g d'anhydride acétique sont maintenus sous agitation magnétique pendant 30 minutes dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant à eau. 7,5 g de solution de soude à 50 % sont ajoutés goutte à goutte au mélange via une ampoule à brome. La température du mélange est maintenue à 130°C pendant 3 h. La réaction est stoppée par ajout de 220 ml d'eau froide. L'amidon modifié est séparé de l'eau par filtration sur Büchner puis séché à l'étuve 48 h à 50°C.

La synthèse par microonde est réalisée à l'aide d'un micro-onde monomode CEM Discover piloté par ordinateur. 15 g d'amidon préalablement séché, 15 g d'acide acétique et 7,5 g d'anhydride acétique sont placés dans un ballon de 50 ml sous agitation magnétique

pendant 10 minutes. Le ballon est ensuite placé dans le micro-onde. Il est possible de faire varier différents paramètres : température, puissance et temps. Le mélange est ensuite lavé 5 fois à l'éthanol, filtré sur Büchner et séché à l'étuve pendant 48 h à 50°C.

II.1.d. Mesure du degré de substitution (DS) de l'amidon acétylé

Le degré de substitution (DS) est défini comme étant la moyenne de groupements hydroxyles substitués par des unités de glucose. Comme les unités glucose ne possèdent que trois groupements hydroxyles qui peuvent acétylés, le DS est compris entre 0 et 3. Le DS peut être déterminé par pH-métrie et par RMN liquide du proton ^1H .

Le dosage par pH-métrie est réalisé à l'aide d'un pH-mètre standard PHM210 (Meterlab) relié à une électrode de référence et à une électrode de verre. La détermination du degré de substitution de l'amidon acétylé par titration résulte de l'hydrolyse complète en milieu basique de l'amidon acétylé (Figure 46) et du dosage de la soude en excès.

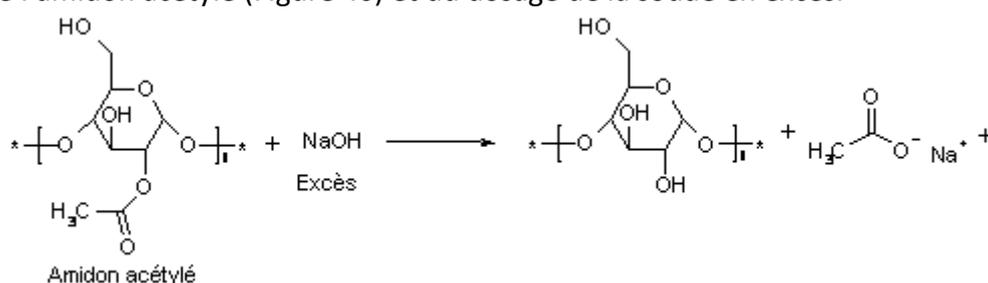


Figure 46 : Réaction d'hydrolyse de l'amidon acétylé

0,5 g d'amidon acétylé sont ajoutés à 25 ml d'une solution de soude à 0,5 N. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 72h à température ambiante. Dans les deux cas, la soude en excès est dosée par de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,5 N.

Le nombre de groupements acétyles est calculé à l'aide de l'équation Eq. (10) qui sert à calculer le DS suivant l'équation Eq. (11) :

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \times 10^{-3} \times N \times 43}{m}$$

Eq. (10)

$$DS = \frac{162x}{43 - 42x}$$

Eq. (11)

Avec V_1 le volume de HCl à 0,5 N en ml utilisé pour titrer 0,5 g d'amidon ; V_2 le volume de HCl à 0,5 N en ml utilisé pour titrer 0,5 g d'amidon acétylé ; N la molarité de la solution de HCl ; m la masse d'échantillon ; 43 la masse molaire du groupement acétyle et 162 la masse molaire d'une unité glucose anhydre.

La titration par RMN ^1H est réalisée à l'aide de spectres RMN ^1H obtenu sur un spectromètre Bruker Avance 300 travaillant à 300 MHz et piloté par le logiciel Topspin 3.0. L'amidon acétylé est dissout dans du diméthyle sulfoxyde (DMSO)-d6 pur à 99.8%. Les analyses sont effectuées à température ambiante. Les spectres résultent de l'accumulation de 128 scans.

Le DS de l'amidon acétylé est calculé suivant l'équation Eq. (12) pour un $DS < 2,5$ (noté DS_{low}) et suivant l'équation Eq. (13) pour un $DS > 2,5$ (noté DS_{high}):

$$\text{Eq. (12)} \quad DS_{low} = 4A / (3B+A)$$

$$\text{Eq. (13)} \quad DS_{high} = 7A / 3C$$

Avec A la somme des aires sous les pics attribués aux protons du groupement méthyle (entre 2,01 et 2,08 ppm) et B la somme des aires sous les pics attribués aux groupements –OH et aux protons de l'unité glucose anhydre observés au-delà de 4,5 ppm. C correspond à la somme des aires sous les pics attribués aux sept protons de l'unité glucose anhydre observés au-delà de 3,95 ppm (Figure 47).

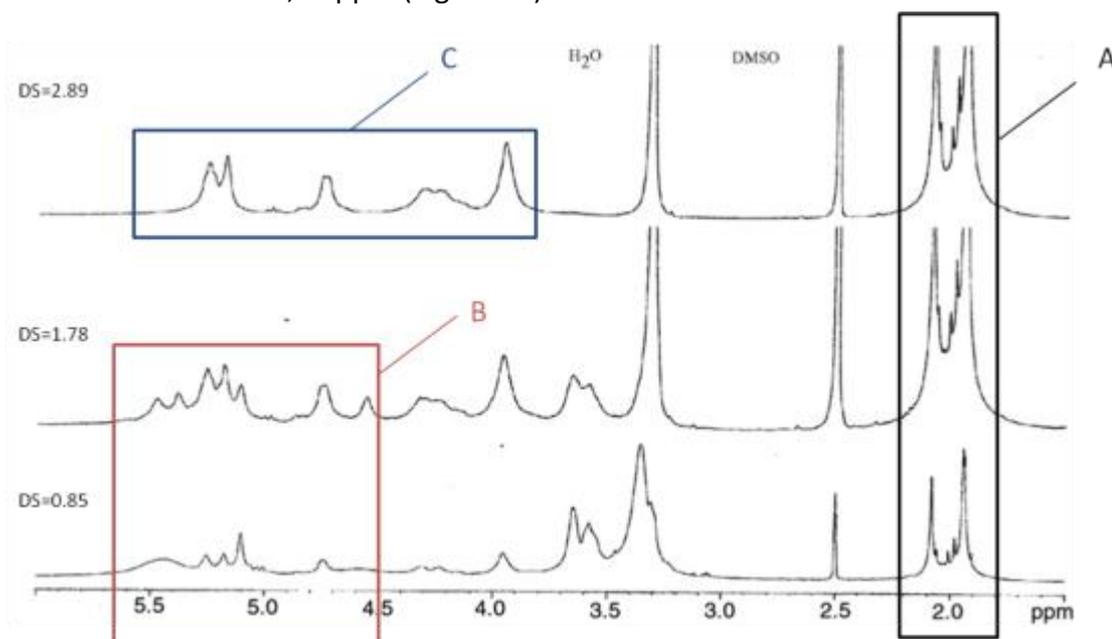


Figure 47 : Spectres RMN 1H d'amidons acétylés avec différents degré de substitution [88]

II.1.e. La micro-extrudeuse

Les formulations à base d'amidon plastifié et d'amidon acétylé sont préparées à l'aide d'une micro-extrudeuse DSM MICRO 15 (Figure 48) sous flux d'azote. La micro-extrudeuse est une bi-vis co-rotative munie d'une chambre ayant une capacité de 15 cm³. Les conditions expérimentales sont les suivantes : masse totale de 19g, température de mise en œuvre de 180°C et vitesse de rotation des vis de 100 rpm. Dans les formulations étudiées, les proportions de PLA et d'amidon restent constantes et sont calculées par rapport au système initial (60%PLA/30%APP/10%amidon) soit un ratio PLA/amidon égal à 6.



Figure 48 : Photographie de la chambre d'extrusion de la micro-extrudeuse DSM 15 cm³

II.1.f. La presse à injecter

Des éprouvettes de traction de dimensions (90×5×1,5) mm³ sont réalisées sur une presse à injecter DSM Xplore ayant une capacité de 12 cm³. La température du mélange est fixée à 185°C, la température du moule à 90°C et la pression d'injection à 6 bars pendant 10 secondes.

II.1.g. Préparation des matériaux modifiés sous CO₂ supercritique

Les formulations listées dans le Tableau 10 sont dans un premier temps préparées à l'aide d'une extrudeuse de laboratoire (Brabender modèle 350/EH) de type bi-vis contra-rotative (L/D=7) à une température de 180°C et à une vitesse de rotation des vis de 50 rpm. Le jonc obtenu en sortie d'extrudeuse est refroidi à l'air puis granulé.

Tableau 10 : Formulations modifiées sous CO₂sc
(les proportions sont exprimées en % massique)

| Formulations | PLA | APP | Amidon |
|--------------|-----|-----|--------|
| 1 | 100 | 0 | 0 |
| 2 | 60 | 30 | 10 |
| 3 | 86 | 0 | 14 |

Puis, les matériaux modifiés sous CO₂sc ont été réalisés au laboratoire Polymers Research Cluster de l'université Queen's à Belfast. Il s'agit de saturer les échantillons sous CO₂sc. Les matériaux formulés sont placés dans une chambre haute-pression (Figure 49) d'une capacité volumique de 250 ml et soumis à un flux de CO₂ supercritique. Cette chambre est équipée d'un système de contrôle de pression et de température fixée à 40°C. Des éprouvettes de traction de dimensions (90×5×1,5) mm³ réalisées à l'aide d'une presse à injecter (voir paragraphe II.1.f) sont placées dans la chambre haute-pression puis soumises à un flux de CO₂ dans un état supercritique. La pression est maintenue constante à 100 bars pendant 20 heures ce qui correspond à la période de saturation des échantillons [99]. La dépressurisation se fait relativement lentement (2 minutes) pour éviter la formation de bulles à la surface des matériaux.

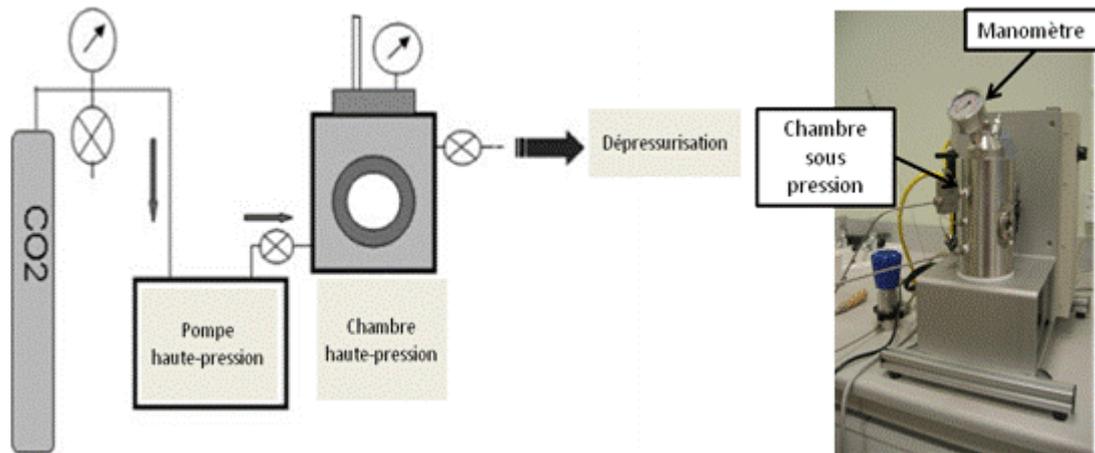


Figure 49 : Schéma [99] et photo du dispositif d'injection du CO₂sc dans une chambre haute-pression

Les échantillons sont pesés avant et après traitement à des temps différents pour étudier la désorption du CO₂ en fonction du temps.

II.2. Techniques expérimentales

II.2.a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des analyses de surface en électrons secondaires ont été réalisées en utilisant un microscope électronique à balayage Hitachi S4700 fonctionnant à 6 kV et 15 mA. Différents grossissements ont été utilisés pour caractériser les échantillons. Des coupes d'échantillons composites sont obtenues à l'aide d'un microtome pour obtenir une surface miroir. Afin d'augmenter leur conductivité électronique, les échantillons sont métallisés au carbone à l'aide d'un appareil BAL-TEC SCD 005. Les images obtenues présentent des contrastes topographiques

II.2.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle est une méthode couramment employée afin de déterminer les températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation et de fusion des matériaux polymères. Afin d'analyser les transitions thermiques du PLA pur et des formulations, une DSC de marque TA Instruments (Q100) est utilisée. Cette DSC est pilotée par le logiciel TA analyses. Les analyses ont été effectuées sur trois cycles : un premier cycle de chauffage afin d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon, un second cycle afin de mesurer une éventuelle cristallisation lors du refroidissement de l'échantillon et enfin un dernier cycle de chauffage pour mesurer les transitions thermiques des matériaux. Les vitesses de montée et de descente en température sont contrôlées à 10°C/min sous flux d'azote fixé à 50ml/min. Le programme thermique est détaillé suivant la Figure 50. Les échantillons analysés ont une masse d'environ 10 mg et sont placés dans des creusets en aluminium fermés par un couvercle embouti. Un creuset vide est utilisé comme référence. Le taux de cristallinité des matériaux est calculé de la façon suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{93,6} \times 100 \text{ où } \chi_c \text{ représente le taux de cristallinité, } \Delta H_f \text{ l'enthalpie de fusion, } \Delta H_c$$

l'enthalpie de cristallisation froide et 93,6 l'enthalpie de fusion en J/g d'un PLA supposé 100% cristallin [150].

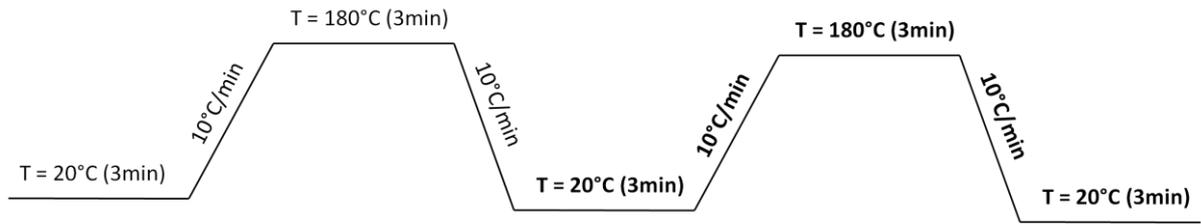


Figure 50 : Programme thermique utilisé lors des analyses DSC

II.2.c. Caractérisation mécaniques des matériaux

La mesure des propriétés mécaniques s'effectuent sur un appareil de traction (INSTRON 4466) avec des vitesses de déplacement de la traverse de 5 mm/min sur des éprouvettes de dimensions (90×5×1,5) mm³ présentant une longueur utile de 30 mm (Figure 51). Les résultats obtenus sont moyennés sur trois échantillons testés. A partir de la courbe contrainte-déformation, on peut déterminer :

- la contrainte à la rupture : quotient de la force appliquée au moment de la rupture de l'éprouvette à la section initiale
- le module d'élasticité ou module d'Young : la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation
- l'allongement à la rupture.

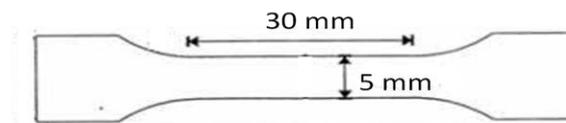


Figure 51 : Schéma d'une éprouvette utilisée pour les tests de traction

Les courbes contrainte-déformation présentées dans le chapitre 4 correspondent à un essai représentatif et non à une moyenne.

Chapitre 3. Ignifugation de l'acide polylactique

Ce chapitre aborde l'ignifugation de l'acide polylactique qui est un matériau inflammable comme la majorité des matières plastiques. Dans un premier temps, les propriétés retard au feu des formulations à base d'acide polylactique sont évaluées suivants divers tests feu normalisés. Le but de cette étude préliminaire est d'identifier la formulation présentant les meilleures performances en termes de propriétés retard au feu (RF).

La mesure de la viscosité haute température et de la conductivité thermique des formulations RF est ensuite envisagée pour étudier les phénomènes physiques qui se produisent lors de la dégradation des matériaux et tenter d'expliquer les résultats obtenus aux tests feu.

La fin de ce chapitre est dédiée à l'étude de la décomposition thermique de la formulation à base de PLA ignifugé identifiée comme étant la plus performante en termes de tenue au feu. L'étude de la phase gaz et de la phase condensée permettra d'évaluer la stabilité thermique du matériau et également les éventuelles interactions entre les additifs et la matrice polymérique.

I. Evaluation des propriétés retard au feu du PLA ignifugé

Ce paragraphe consiste à évaluer les propriétés retard au feu (RF) des formulations à base de PLA ignifugé. Nous nous intéresserons particulièrement aux résultats obtenus aux tests LOI, UL94-V et au cône calorimètre. Certaines caractéristiques pouvant être évaluées de manière visuelle (résistance de la structure, épaisseur du résidu carboné obtenu en fin d'analyse au cône calorimètre) sont également à prendre en compte dans le développement de formulations FR optimales. Il faut en effet que la structure résiste aux sollicitations extérieures lors d'un incendie pour garder son efficacité.

I.1. Mesure de l'indice limite d'oxygène

L'indice d'oxygène limite est couramment utilisé pour déterminer l'inflammabilité des matériaux polymères. La Figure 52 présente les valeurs de LOI obtenues pour les différentes formulations à base de PLA. Un matériau présente des performances retard au feu dès que son LOI dépasse 21 vol.-% (quantité d'O₂ dans l'air). Cependant, il est généralement admis que seuls les matériaux possédant un LOI supérieur à 30 vol.-% pourraient être envisagés pour une application commerciale. Il est intéressant de noter que le meilleur résultat est obtenu avec la formulation PLA/APP/PER (proche de 60 vol.-%). Cette formulation nous servira de référence dans cette étude. Les formulations contenant les lignines, l'amidon, la kératine ou la cellulose ont des valeurs de LOI supérieures à 30 vol.-% ce qui prouve que ces matériaux, dans une formulation intumescence, présentent un comportement retard au feu intéressant. Par ailleurs, l'amidon de maïs apporte des meilleures propriétés retard au feu que l'amidon de pomme de terre. Il est donc possible de supposer que le taux d'humidité ainsi que la proportion relative des deux types de polysaccharides dans l'amidon (amylose et amylopectine) joue un rôle sur les propriétés feu des matériaux correspondants.

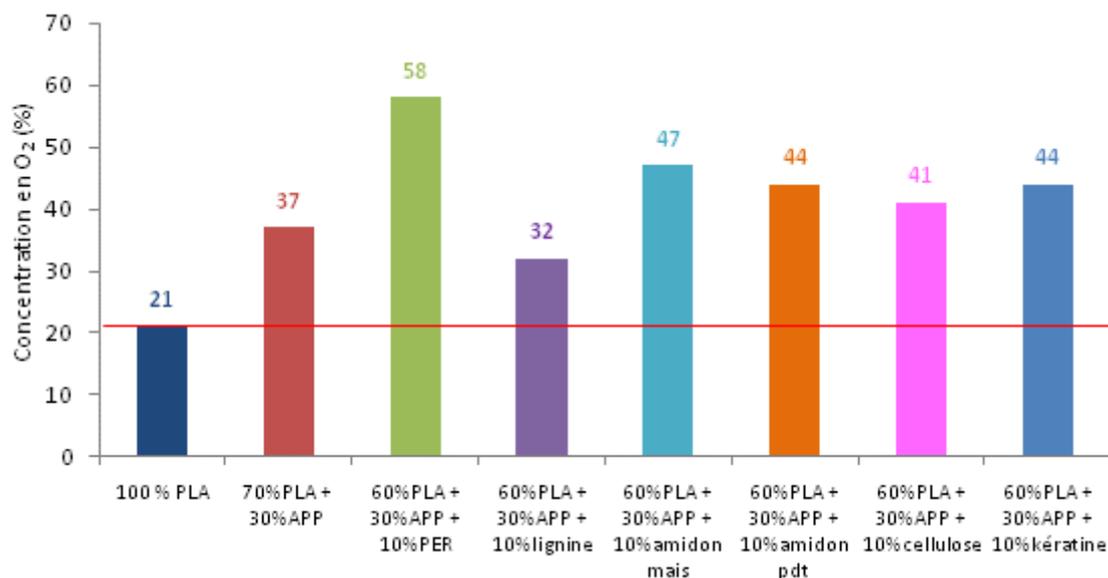


Figure 52 : LOI des formulations à base de PLA

Le Tableau 11 présente les photos des barreaux du PLA pur et des formulations à base de PLA à une concentration d'oxygène correspondant à LOI. Pour les échantillons à base de PLA RF, à la valeur de concentration d'oxygène correspondant au LOI, la combustion s'arrête très rapidement après l'inflammation et l'échantillon ne brûle que sur une hauteur de quelques millimètres. Il se développe une structure carbonée expansée à la surface du matériau qui va agir comme une barrière protectrice et va permettre de limiter la combustion de l'échantillon. Le PLA, quant à lui, ne charbonise pas sous l'effet de la flamme.

Tableau 11 : Photos des barreaux du PLA pur et des formulations à base de PLA à une concentration d'oxygène correspondant à LOI

| PLA | PLA + APP | PLA + APP + PER | PLA + APP + LIG | PLA + APP + amidon maïs | PLA + APP + amidon pdt | PLA + APP + cellulose | PLA + APP + kératine |
|-----|-----------|-----------------|-----------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| | | | | | | | |

En conclusion, les composés d'origine naturelle cités précédemment peuvent être utilisés dans des systèmes intumescents pour le PLA car ils permettent, en présence d'APP, d'augmenter la valeur du LOI du PLA pur d'au moins 11 vol.-% (valeur obtenue dans le cas des lignines).

I.2. Classification des matériaux suivant le test UL 94-V

Le Tableau 12 présente les résultats obtenus au test UL-94. Le PLA pur est non classé (NC) car l'échantillon s'enflamme et se déforme et flue sous l'effet d'une flamme avec chute de gouttes enflammées. Le classement V-2 est obtenu pour les systèmes contenant du PER, de la kératine et de la cellulose car il y a toujours une forte déformation du matériau avec, cette fois-ci, chute de débris non enflammés. La présence de lignines ou d'amidon dans les formulations permet d'obtenir un classement V-0. Il faut cependant noter que quel que soit le système (à l'exception du PLA pur), au contact de la flamme, une couche charbonnée expansée (phénomène d'intumescence) se forme en surface du matériau ce qui permet de stopper la combustion.

On peut alors supposer que le comportement rhéologique à l'état fondu des matériaux diffère selon leur formulation. En effet, l'évolution de la viscosité est un élément important mais également la vitesse à laquelle le char se forme : il doit se former rapidement au contact de la flamme avec une viscosité permettant l'expansion et une bonne adhésion. C'est le cas des formulations classées V-0. Par contre, lorsque la viscosité n'est pas adaptée, on observe des chutes de gouttes enflammées ou de débris (formulations classées V-2).

Les systèmes PLA/APP/amidon et PLA/APP/LIG présenteraient donc un comportement rhéologique à haute température satisfaisant qui permet d'obtenir la meilleure classification au test UL94-V alors que la formulation PLA/APP/PER (référence) n'est classée que V-2. Il est à noter qu'il n'y a pas de corrélation entre les tests feu. En effet, le meilleur LOI (60 vol.-% pour la formulation de référence) ne permet pas de passer le classement V-0.

Tableau 12 : Classement des matériaux suivant le test UL 94

| Formulations | Classification UL 94 -V |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 100% PLA | NC |
| 70% PLA + 30% APP | V-2 |
| 60% PLA + 30% APP + 10% PER | V-2 |
| 60% PLA + 30% APP + 10% LIG | V-0 |
| 60% PLA + 30% APP + 10% amidon maïs | V-0 |
| 60% PLA + 30% APP + 10% amidon pdt | V-0 |
| 60% PLA + 30% APP + 10% cellulose | V-2 |
| 60% PLA + 30% APP + 10% kératine | V-2 |

I.3. Evaluation des performances feu au cône calorimètre

La Figure 53 représente les courbes RHR des matériaux à base de PLA et PLA chargé. Le PLA pur présente un temps d'ignition de 63 s et un maximum de RHR (peak of rate of heat release noté PRHR) de 332 kW/m². La formulation PLA/APP/PER présente un PRHR de 120 kW/m² soit une diminution observée de 60% par rapport au PRHR du PLA pur. Les formulations contenant de l'APP et des charges issues des agroressources ont un PRHR qui se situe entre 180 et 270 kW/m² ce qui implique une diminution de PRHR par rapport au PLA pur de 20 à 40%. Le résultat le plus intéressant obtenu au cône calorimètre vient de la différence concernant le temps d'ignition (Ti). Le temps d'ignition des formulations PLA/APP et PLA/APP/amidon pdt est inférieur à celui du PLA pur. Une modification des propriétés physiques des matériaux telle qu'une augmentation de la viscosité haute température ou une diminution de la conductivité thermique peut expliquer ce phénomène [151]. En effet, au contact de la chaleur, le polymère vierge fond et devient liquide ce qui entraîne une évacuation rapide de la chaleur grâce aux courants de convection de la phase liquide. La surface des formulations PLA/APP et PLA/APP/amidon pdt s'échaufferait plus rapidement (accumulation de la chaleur en surface à cause d'une plus faible conductivité thermique du matériau) à cause de la présence d'une structure intumescence en surface du matériau de faible conductivité thermique (phase solide qui empêche les mouvements de convection). Cependant, il faut noter que dans le cas des autres systèmes intumescents, les formulations APP/PER et APP/LIG conduisent à une augmentation du temps d'ignition du PLA (respectivement 81 et 87 s contre 63 s) et les formulations PLA/APP/cellulose, PLA/APP/amidon maïs et PLA/APP/kératine présentent un temps d'ignition équivalent au polymère vierge. La différence de réactivité entre plusieurs constituants d'un mélange (probablement accompagné de phénomènes exo/endothérmiques) pourrait également expliquer ces différences entre les temps d'ignition. L'hypothèse de l'effet de la viscosité du système sur le Ti ne peut donc à elle seule expliquer ces différences et il est possible de supposer que les différences de réactivité entre les constituants du mélange affecte le Ti des systèmes. Ces différents effets seront discutés dans les paragraphes II et III de ce chapitre.

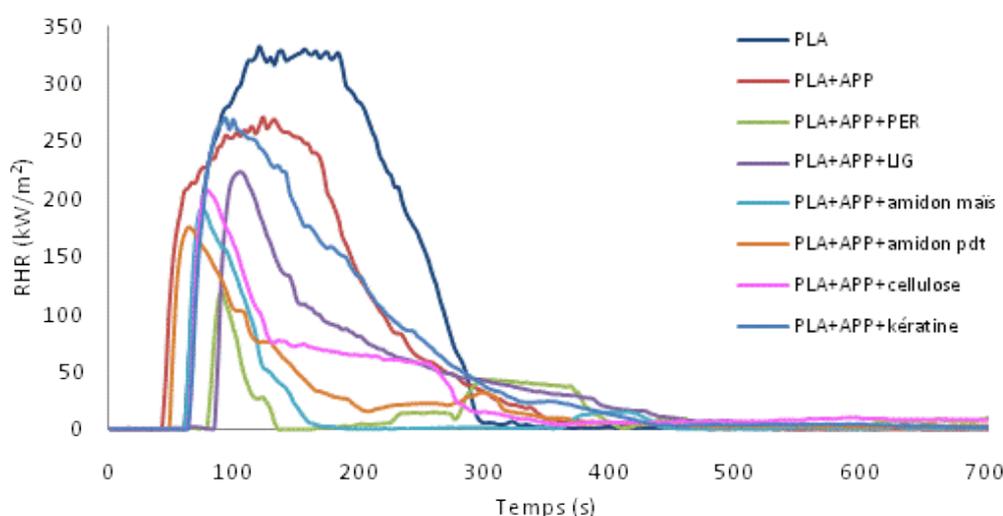


Figure 53 : Courbes RHR des formulations à base de PLA (flux irradiant de 35 kW/m²)

Si l'on observe bien une diminution importante du pic de débit calorifique du PLA avec l'ajout du système APP/PER, il faut aussi noter l'évolution de l'aire sous la courbe de RHR. Cette aire correspond à la chaleur totale dégagée lors de la combustion notée THR (Total Heat Release). Les valeurs de THR pour chacun des matériaux sont indiquées dans le Tableau 13. Le PLA pur présente un THR de 55 MJ/m². Les formulations PLA/APP/amidon pdt, PLA/APP/cellulose et PLA/APP/kératine ne permettent pas de diminuer le THR du polymère vierge. Il est à noter que le système APP/amidon maïs permet d'obtenir un THR de 11 MJ/m² contre 17 MJ/m² pour le système APP/PER. En effet, la courbe de RHR correspondant à la formulation PLA/APP/amidon maïs présente une combustion qui s'arrête rapidement après 200s d'analyse alors que la combustion du matériau PLA/APP/PER perdure au-delà de cette valeur.

L'analyse des courbes de perte de masse en fonction du temps (Figure 54) enregistrées simultanément à la mesure du RHR permet de compléter la description du comportement des matériaux lors de leur combustion. Le PLA pur a perdu 100% de sa masse au bout de 350 secondes. L'utilisation d'APP seul entraîne la dégradation prématurée et rapide du PLA tandis que le système APP/PER permet de diminuer et de ralentir sa dégradation (35% au bout de 600 secondes). On peut supposer qu'il y a formation d'une barrière protectrice très efficace qui permet de limiter les transferts de masse entre la phase gaz et la phase condensée. Les échantillons contenant les agroressources ont des masses résiduelles comprises entre 60 (PLA/APP/amidon maïs) et 40% (PLA/APP/cellulose).

Tableau 13 : Paramètres caractéristiques du cône calorimètre pour les formulations à base de PLA

| Formulations | Ti (s) | PRHR (kW/m ²) | THR (MJ/m ²) | Masse résiduelle (%) |
|------------------------------|--------|---------------------------|--------------------------|----------------------|
| 100% PLA | 63 | 332 | 55 | 0 |
| 70%PLA+30%APP | 41 | 270 | 43 | 44 |
| 60%PLA+30%APP+10%PER | 81 | 119 | 17 | 52 |
| 60%PLA+30%APP+10%LIG | 87 | 224 | 26 | 46 |
| 60%PLA+30%APP+10%amidon maïs | 63 | 191 | 11 | 60 |
| 60%PLA+30%APP+10%amidon pdt | 51 | 176 | 55 | 53 |
| 60%PLA+30%APP+10%cellulose | 66 | 208 | 55 | 37 |
| 60%PLA+30%APP+10%kératine | 66 | 270 | 55 | 44 |

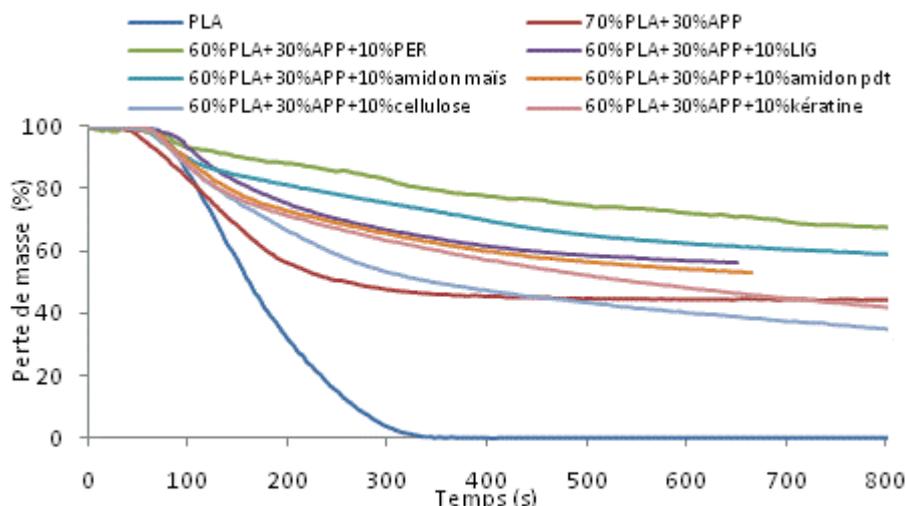


Figure 54 : Masses résiduelles en fonction du temps des formulations à base de PLA (flux irradiant de 35 kW/m²)

Les photos des résidus obtenus après analyse au cône calorimètre pour les formulations à base de PLA sont regroupées dans le Tableau 14. Dans chacun des cas, un résidu complètement carbonisé est obtenu en fin d'expérience avec une épaisseur finale comprise entre 2 et 3 cm pour une épaisseur initiale de 3 mm. Cependant, la surface de la structure intumescence diffère selon les formulations. Pour la formulation PLA/APP, on peut noter l'inhomogénéité dans la répartition de la matière restante où des petits îlots plus ou moins expansés sont observés. Le résidu du matériau correspondant ne recouvre pas toute la surface de l'échantillon et par conséquent, là où il n'y a pas de résidu, il n'y a pas de protection. Avec les autres formulations, les surfaces des structures intumescences sont homogènes et recouvrent la totalité des échantillons ce qui est cohérent avec les résultats obtenus au cours du test.

Tableau 14 : Photos des résidus des formulations à base de PLA après analyse au cône calorimètre

| PLA | PLA/APP | PLA/APP/PER | PLA/APP/LIG |
|---------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| | | | |
| PLA/APP/amidon maïs | PLA/APP/amidon pdt | PLA/APP/cellulose | PLA/APP/kératine |
| | | | |

L'analyse de la toxicité des fumées s'avère particulièrement importante puisque l'inhalation de composés toxiques constituant les fumées [152] est une des causes majeures des décès qui ont lieu lors d'un incendie. L'exposition aux fumées se rapporte à la fois au milieu confiné qui concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie, ainsi que les populations voisines et environnantes. Les quantités maximum de CO₂, de CO et de fumées (TSV) dégagées au cours de l'analyse au cône calorimètre sont reportées dans le Tableau 15.

Le monoxyde de carbone est le principal toxique contenu dans les fumées [153]. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. Les matériaux intumescents subissent une dégradation qui conduit à une augmentation importante de la quantité de CO dégagé au cours de l'analyse comparée au cas du polymère vierge. C'est surtout le cas pour la formulation PLA/APP/PER avec une quantité de CO dégagé de 4,3 g. Si on observe la courbe de RHR correspondant à cette formulation, elle présente une longue traînée similaire à un feu couvant. Dans ce cas, la quantité de CO dégagé est très importante car c'est principalement de la combustion incomplète qui se produit. Donc malgré une perte de masse faible, la quantité de CO dégagée est élevée. La substitution du PER par des composés « verts » entraîne une diminution notable du CO émis.

Le dioxyde de carbone est, quant à lui, le produit de la combustion complète du matériau. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. Sous l'effet de la chaleur, toutes les formulations PLA RF dégagent des quantités de CO₂ inférieures à celle du PLA. La combustion est nettement plus rapide pour les formulations PLA/APP et PLA/APP/kératine. On favorise la combustion complète de ces matériaux (beaucoup de CO₂ dégagé et moins de CO). Le système APP/amidon maïs permet également une combustion rapide du matériau avec peu de chaleur dégagée (THR = 17 MJ/m²) ce qui explique la faible quantité de CO₂ mesurée au cours de l'analyse.

L'opacité des fumées est également un paramètre important à prendre en compte puisqu'elle va conditionner la visibilité et donc la capacité à s'orienter qui va se répercuter sur l'évacuation des personnes présentes et sur l'effet de panique lors d'un incendie [154]. En effet, si la visibilité est mauvaise, une personne piégée par le feu ne pourra fuir sans panique et par conséquent le risque de mort par brûlure ou par inhalation augmente. Lors de l'ajout d'additifs RF dans la matrice polymère vierge, l'opacité des fumées va être augmentée mais la substitution du PER par les agroressources va permettre de diminuer cet effet.

Tableau 15 : Paramètres caractéristiques de la combustion obtenus lors de l'analyse au cône calorimètre

| Formulations | CO ₂ cumulé (g) | CO cumulé (g) | TSV (m ³) |
|------------------------------|----------------------------|---------------|-----------------------|
| 100% PLA | 95,6 | 0,472 | 0,0044 |
| 70%PLA+30%APP | 63 | 0,6 | 0,10 |
| 60%PLA+30%APP+10%PER | 75 | 4,3 | 0,42 |
| 60%PLA+30%APP+10%LIG | 42,2 | 1,35 | 0,2 |
| 60%PLA+30%APP+10%amidon maïs | 24,37 | 2,64 | 0,40 |
| 60%PLA+30%APP+10%amidon pdt | 58,2 | 2,77 | 0,38 |
| 60%PLA+30%APP+10%cellulose | 64,5 | 3,12 | 0,42 |
| 60%PLA+30%APP+10%kératine | 78,1 | 0,99 | 0,18 |

I.4. Conclusion

Dans les paragraphes précédents, l'efficacité des systèmes intumescentés à base d'APP et d'agroressources incorporés dans le PLA a été testée et comparée à celle du système de référence APP/PER. L'évaluation de l'efficacité prend en compte les résultats obtenus aux tests LOI, UL 94-V et au cône calorimètre. Dans un premier temps, il a été montré que l'APP seul ne permet pas d'apporter des performances feu satisfaisantes au PLA. Le système APP/PER permet d'atteindre un LOI de 58 vol.-% contre 21 vol.-% pour le PLA pur et permet une diminution de 60% du PRHR par rapport au polymère vierge. Cependant, la combustion de la formulation PLA/APP/PER entraîne un dégagement important de CO, CO₂ et de fumées opaques. Cette formulation n'est classée que V-2 au test UL 94-V. Des résultats satisfaisants sont obtenus au test LOI pour les formulations PLA/APP/kératine et PLA/APP/cellulose mais ces mélanges sont classés V-2 au test UL 94-V. Seules les formulations FR à base d'amidon et de lignines permettent d'atteindre une classification V-0 et présentent un PRHR autour de 200 kW/m². La formulation PLA/APP/amidon maïs présente un LOI de 47 vol.-% contre respectivement 44 et 32 vol.-% pour les formulations PLA/APP/amidon pdt et PLA/APP/LIG. Ainsi, on peut considérer que la formulation PLA/APP/amidon maïs présente les meilleures performances en termes de propriétés retard au feu.

II. Aspect physique des formulations intumescentes

Afin de tenter d'expliquer une partie des résultats obtenus précédemment, la suite du chapitre sera dédiée à l'étude des phénomènes thermiques et rhéologiques qui se produisent lors de l'analyse des matériaux au cône calorimètre. Pour cela, nous étudierons la conductivité thermique ainsi que le comportement rhéologique haute température des matériaux. Dans un souci de clarté, nous nous focaliserons seulement sur quatre formulations: le polymère pur et les formulations PLA/APP (formulation peu performante), PLA/APP/PER (formulation de référence) et PLA/APP/amidon maïs (formulation à base de biopolymère la plus performante).

II.1. Conductivité thermique

Des mesures de conductivité thermiques peuvent permettre d'expliquer en partie les temps d'ignition mesurés pour chaque formulation au cône calorimètre. En effet, lorsqu'un matériau présente une conductivité thermique élevée, la chaleur ne va pas "s'accumuler" en surface mais va diffuser rapidement dans tout le matériau évitant l'accumulation de chaleur en surface et diminuant le temps au bout duquel la température d'ignition est atteinte.

La conductivité thermique est mesurée par MDSC entre 10 et 90°C. La Figure 55 présente la variation de k en fonction de la température du PLA vierge et des formulations PLA FR. Les résultats montrent que la conductivité thermique du PLA pur est supérieure à celle des formulations à base de PLA ignifugé quelle que soit la température et augmente à partir de 50°C. Il est à noter que la conductivité thermique des formulations PLA FR reste constante en fonction de la température. On remarque que l'augmentation de k se situe autour de 60°C ce qui correspond à la température de transition vitreuse (T_g) du PLA. Au passage de la transition vitreuse, il y a augmentation de la mobilité des chaînes du polymère et l'apparition de mouvements coopératifs de grande amplitude qui peuvent expliquer l'augmentation de la conductivité thermique du matériau au niveau de la T_g . Ce phénomène est donc lié à la transition vitreuse du PLA dont l'intensité dépend de la quantité de PLA contenue dans les matériaux retard au feu qui présentent chacun une T_g de $59 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

La conductivité thermique est d'environ $0.2 \text{ W}/^\circ\text{C}\cdot\text{m}$ pour la formulation PLA/APP/PER et comprise entre 0.1 et $0.15 \text{ W}/^\circ\text{C}\cdot\text{m}$ pour les formations PLA/APP et PLA/APP/amidon maïs. Ainsi, le temps d'ignition du polymère vierge qui est supérieur à celui de la formulation PLA/APP pourrait s'expliquer par les mesures de conductivité thermique. Cependant la conductivité thermique n'est pas suffisante pour interpréter les résultats obtenus pour les formulations PLA/APP/PER et PLA/APP/amidon maïs. Il est néanmoins possible de remarquer que le T_i du mélange PLA/APP/PER est plus élevé que celui du mélange PLA/APP/amidon maïs, de même que les conductivités. Ainsi sur ces systèmes chimiquement proches, il est possible de supposer que la différence de conductivité puisse expliquer (ou du moins en partie) les différences de temps d'ignition observées.

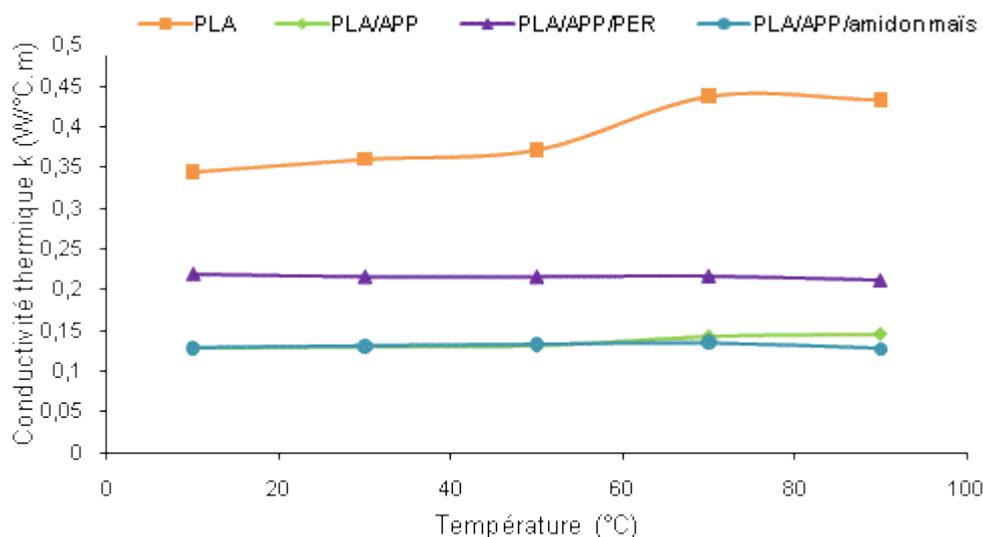


Figure 55 : Conductivité thermique (k) du PLA vierge et des formulations PLA FR

II.2. Mesure de la viscosité

Afin de parvenir à justifier les résultats obtenus au cône calorimètre, des mesures de viscosité ont été réalisées sur le PLA et sur les formulations PLA/APP, PLA/APP/PER et PLA/APP/amidon.

La formation d'une structure charbonnée expansée est un processus complexe qui n'est observé que lorsque des conditions rhéologiques bien particulières sont réunies. Lors de la dégradation, il faut en effet que le matériau produise une phase semi liquide possédant une viscosité adaptée. La viscosité de cette phase doit être suffisamment liquide pour que la diffusion des gaz émis lors de la décomposition thermique soit permise et ainsi que l'expansion de la structure se produise [155]. Cependant le milieu doit être suffisamment visqueux afin que les espèces gazeuses soient effectivement piégées dans la structure et ne s'échappent pas pour alimenter la flamme. La viscosité des polymères à haute température est donc un paramètre important à considérer [156, 157].

La Figure 56 présente la variation de la viscosité complexe en fonction de la température du PLA vierge et des formulations à base de PLA RF. Le PLA présente une viscosité très faible (environ 10 Pa.s) qui n'évolue pas de 250 à 500°C. La viscosité des formulations PLA FR reste inférieure à 1000 Pa.s entre 250 et 380°C puis augmente fortement à partir de 380°C. La formulation PLA/APP présente un maximum de 22 000 Pa.s à 450°C. Les systèmes APP/PER et APP/amidon entraînent une augmentation rapide de la viscosité avec un maximum de 157 000 Pa.s à 460°C pour la formulation PLA/APP/PER contre 122 000 Pa.s à 470°C pour la formulation PLA/APP/amidon.

L'augmentation de la viscosité peut être attribuée au processus de carbonisation des matériaux, la phase liquide disparaît et une structure carbonée se forme [158]. Ainsi, la carbonisation du matériau PLA/APP/PER se produit plus rapidement et donc la couche protectrice est plus efficace, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus au cône calorimètre. Par ailleurs, la viscosité élevée de la formulation PLA/APP/PER à haute température peut également expliquer la classification V-2 obtenue au test UL94-V. En effet,

la viscosité importante ne permet pas une bonne adhésion du char au barreau (matériau solide et vraisemblablement friable) et on observe une chute de débris non enflammé. Dans le cas de la formulation PLA/APP/amidon, la carbonisation du matériau se forme suffisamment rapidement pour obtenir une couche protectrice efficace. De plus, on peut supposer que la valeur de la viscosité est satisfaisante pour permettre une adhésion suffisante du char au barreau et obtenir une classification V-0 au test UL94-V. La faible viscosité mesurée pour le PLA pur qui reste, par ailleurs, constante entre 250 et 500°C permet également d'expliquer que le polymère ne carbonise pas sous l'effet d'une flamme ou de la chaleur.

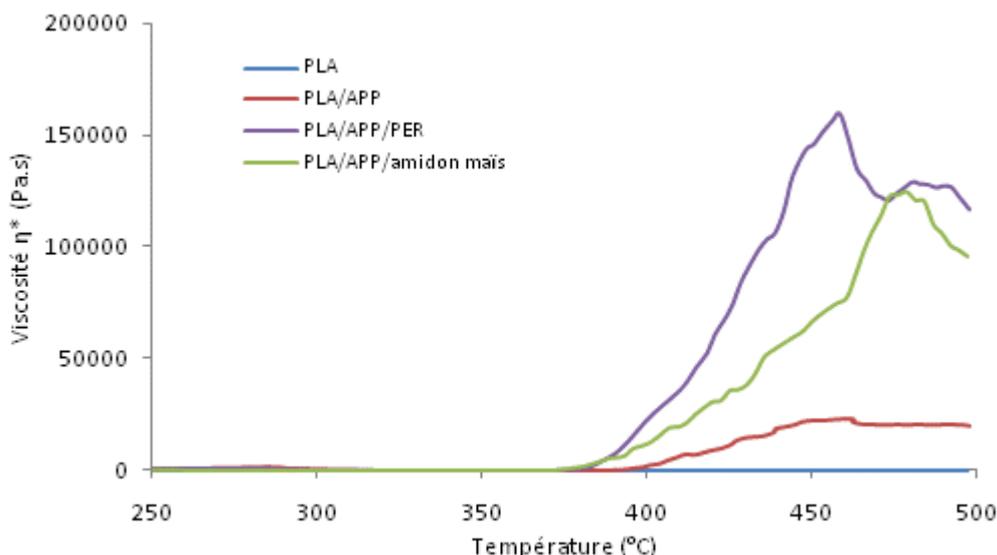


Figure 56 : Variation de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la température du PLA vierge et des formulations à base de PLA RF

II.3. Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons étudié les phénomènes physiques liés à la formation de la structure intumescence des formulations les plus représentatives des résultats obtenus aux différents tests feu et en particulier, au cône calorimètre. Dans un premier temps, on peut supposer que l'écart de conductivité thermique mesuré entre les matériaux à 90°C est maintenu jusqu'à la température d'ignition soit environ 250°C. C'est une hypothèse raisonnable dans notre cas où les systèmes étudiés sont thermiquement voisins. Ainsi, le temps d'ignition élevé de la formulation PLA/APP/PER par rapport à la formulation PLA/APP/amidon maïs est lié à la différence de conductivité mesurée entre ces deux matériaux. En effet, si la conductivité thermique d'un matériau est importante alors la chaleur va se dissiper facilement dans les couches inférieures de l'échantillon ce qui va retarder son inflammation (atteinte de la température d'ignition à des temps plus longs). Dans le cas de la formulation PLA/APP/amidon maïs, qui présente une faible conductivité thermique, la chaleur va s'accumuler en surface et va entraîner l'inflammation relativement rapide du matériau soumis au flux de chaleur du cône calorimètre. Le même effet est observé pour la formulation PLA/APP. Le PLA pur, quant à lui, présente une conductivité

thermique élevée par rapport aux formulations intumescents, on pourrait alors s'attendre à avoir un T_i élevé. Or, ce n'est pas le cas. Ce résultat peut être dû à la rapide dégradation du PLA qui fournit un flux de fuel important ce qui favorise l'ignition (ceci pourra être corroboré avec la cinétique de dégradation du polymère et la nature des gaz de dégradation déterminés dans le paragraphe III). De plus, l'efficacité des formulations intumescents en termes de tenue au feu est liée à leur comportement rhéologique à haute température. L'augmentation rapide de la viscosité observée pour la formulation PLA/APP/PER traduit la formation d'une structure carbonée plus efficace.

Les mesures de viscosité et de conductivité thermique permettent donc d'expliquer certains résultats obtenus au cône calorimètre. Cependant une action en phase gaz des constituants du mélange ne peut être exclue uniquement sur la base des tests de réaction au feu. Il peut également y avoir des interactions chimiques en phase condensée entre les additifs ou entre la matrice et les additifs. Afin de répondre à ces différentes interrogations, l'étude de la dégradation des additifs pris séparément puis en mélange a été réalisée.

III. Dégradation thermique et interactions

Dans le paragraphe I, nous avons étudié le comportement retard au feu de différentes formulations à base de PLA et de composés issus de ressources renouvelables. Il a été montré que la formulation PLA/APP/amidon présente les meilleures performances en termes de propriétés retardatrices de flamme. La formation d'une structure intumescence en surface du matériau implique une réduction du débit calorifique dégagé lors de la combustion du mélange et une amélioration significative des résultats aux tests LOI et UL 94. En plus de l'aspect physique, les performances retard au feu d'un système sont conditionnées par les caractéristiques chimiques du bouclier carboné [132]. Ainsi, l'étude des réactions entraînant la modification et la carbonisation de la phase condensée ainsi que la composition chimique du char devraient permettre de comprendre les propriétés retard au feu observées. De ce fait, nous avons choisi d'étudier le mécanisme de dégradation de la formulation PLA/APP/amidon afin d'élucider les différentes réactions chimiques conduisant à la formation de la structure intumescence.

Dans ce chapitre sont présentées les analyses en phase gaz et en phase condensée des additifs pris seuls ou en mélange puis de la formulation PLA/APP/amidon. Pour cela, la stabilité thermique des différents composés est tout d'abord étudiée par analyse thermogravimétrique. L'analyse en phase gaz est réalisée par analyse thermogravimétrie couplée à un spectromètre InfraRouge (ATG-IR). Ensuite, l'analyse des résidus des traitements thermiques est effectuée par InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide, Diffraction des Rayons X (DRX) et spectrométrie Raman.

III.1. Dégradation thermique du PLA

III.1.a. Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les différentes étapes de dégradation d'un composé en fonction de la température. La Figure 57 représente la courbe thermogravimétrique du PLA sous balayage d'azote à 10°C/min et les caractéristiques thermiques sont regroupées dans le Tableau 16. Le PLA est un matériau qui présente une seule étape de dégradation, qui commence à 300°C pour atteindre 95% de dégradation dès 400°C. D'après la courbe de dérivée, le maximum de vitesse de dégradation est observé à 350°C.

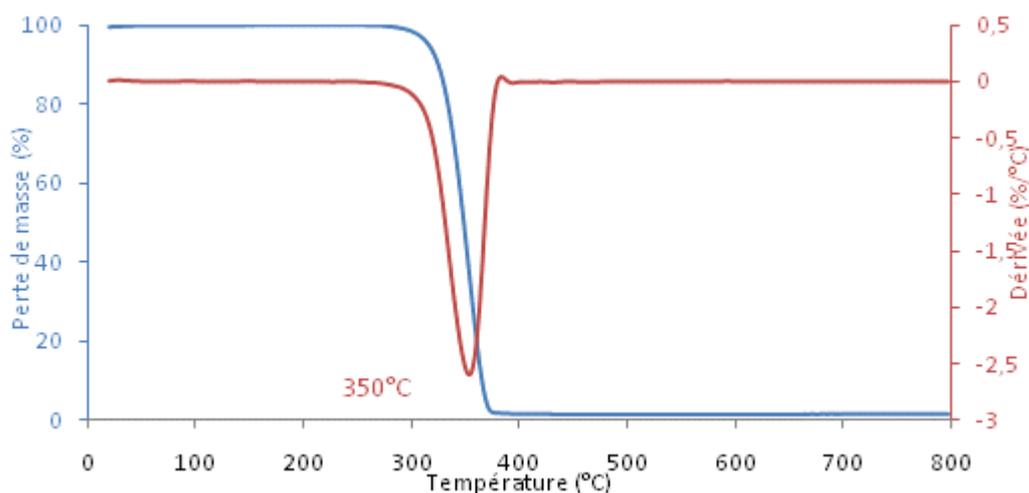


Figure 57 : Courbe thermogravimétrique du PLA sous azote à 10°C/min

Tableau 16 : Caractéristiques thermiques du PLA

| Etape | Ti (°C) | Tf (°C) | T5% (°C) | Masse résiduelle (%) | Tm (°C) |
|-------|---------|---------|----------|----------------------|---------|
| 1 | 300 | 400 | 315 | 95 | 350 |

Ti = Température initiale de l'étape de dégradation ; Tf = Température finale de l'étape de dégradation ; T5% = Température qui correspond à 5% de perte de masse ; Masse résiduelle = Masse résiduelle mesurée à Tf ; Tm = Température qui correspond au maximum de vitesse de dégradation.

III.1.b. Analyse de la phase gaz

Afin d'obtenir des informations concernant l'évolution en fonction de la température de la composition des effluents gazeux dégagés dans un four ATG, un diagramme en 3 dimensions (3D) correspondant à la dégradation thermique du PLA est présenté Figure 58. Les axes X, Y et Z correspondent respectivement au nombre d'onde, à l'absorbance et à la température. Il est à noter que les produits volatiles issus de la décomposition du PLA sont dégagés avec une intensité maximum vers 380°C, température proche du maximum de vitesse de dégradation observé à 350°C dans le paragraphe précédent. Ce décalage de 30°C peut être dû au temps de séjour dans la ligne de transfert entre le four ATG et l'analyseur de gaz

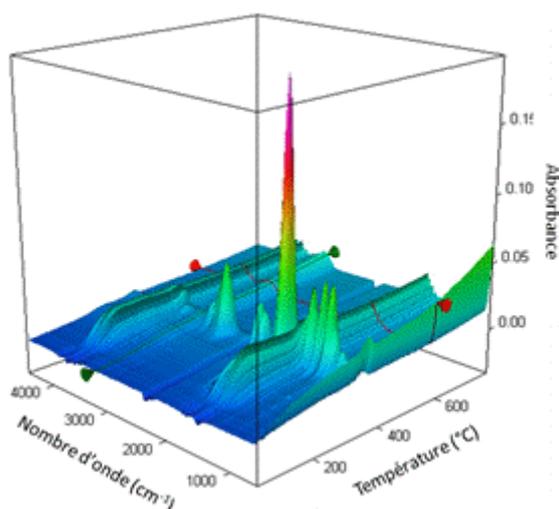


Figure 58 : Spectres IR 3D des effluents gazeux du PLA

Les spectres infrarouges enregistrés simultanément par couplage avec l'ATG sont présentés Figure 59. Le spectre IR à 357°C correspond au maximum de vitesse de dégradation. Les spectres correspondant à des températures supérieures et inférieures à 357°C permettent d'étudier précisément l'évolution des effluents gazeux dégagés au cours de la dégradation du PLA. Jusqu'à 310°C, les spectres IR ne révèlent aucune libération de gaz particulier mis à part de l'eau absorbée par le PLA lors de la préparation de l'échantillon (bandes entre 4000 et 3500 cm^{-1} et autour de 1500 cm^{-1}).

Sur le spectre IR à 357°C, les pics à 1766 cm^{-1} et à 2750 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation de la liaison C=O et à l'élongation de la liaison C-H dans un groupement aldéhyde. Les pics à 3012 et 2971 cm^{-1} sont attribuables à l'élongation de la liaison C-H et ceux à 1457 et 1376 cm^{-1} sont attribuables à la torsion angulaire de la liaison C-H dans un groupement méthyle. Ces résultats montrent que la décomposition du PLA entraîne la formation d'acétaldéhyde dont la formule chimique est CH_3CHO [159]. De plus, le spectre IR présente des bandes d'absorption qui peuvent être attribuables au lactide ou à un oligomère cyclique (élongation liaison C=O : 1766 cm^{-1} ; élongation liaison C-O d'un groupement carbonyle : 1249 et 1103 cm^{-1} ; élongation et torsion angulaire liaison C-H dans un groupement méthyle : 2971 et 1378 cm^{-1} et vibration du cycle : 946 cm^{-1}) [160]. Le dioxyde de carbone (CO_2) est identifié par la présence de deux bandes à 2372 et à 2360 cm^{-1} et les deux bandes à 2196 et à 2127 cm^{-1} sont attribuables au monoxyde de carbone (CO). A 380°C, il reste encore de l'eau, du CO_2 et des groupements carbonyles (acétaldéhyde) dans les effluents gazeux. Cependant, la diminution de l'intensité des bandes d'absorption indique la fin de la dégradation du PLA, ce qui est cohérent avec la courbe ATG. A 600°C, le polymère est complètement dégradé et le spectre IR associé ne montre que des traces d'eau.

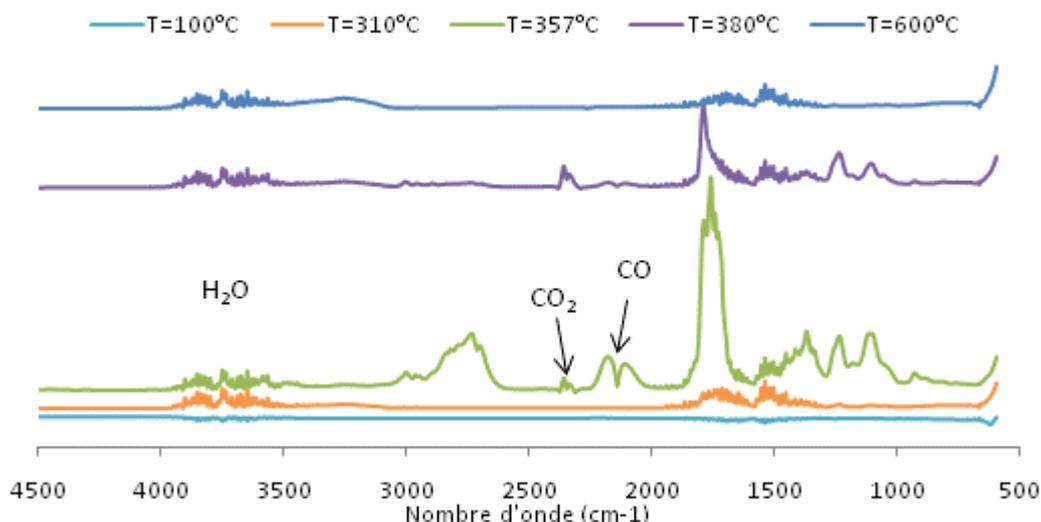


Figure 59 : Spectres IR des effluents gazeux du PLA à différentes températures

III.1.c. Analyse de la phase condensée

La Figure 60 (A) présente les spectres RMN CP-DD-MAS ^{13}C du PLA traité à différentes températures. Le traitement thermique à 250°C n'engendre aucune dégradation apparente du polymère. Sur les spectres à 25 et 250°C, les raies à 16, 69 et 169 ppm sont attribuables respectivement aux fonctions CH_3 , CH et $\text{C}=\text{O}$ caractéristiques des unités de répétition des chaînes de PLA (Figure 60 (B)) [161]. L'augmentation de la température du traitement thermique, à partir de 350°C entraîne la dégradation du polymère. Un pic apparaît autour de 130 ppm attribuable à la formation de carbone insaturé (carbone aromatique et/ou double liaison $\text{C}=\text{C}$) [162-164]. Des composés aliphatiques sont également maintenus (large pic à 30 ppm) [162, 165]. La dégradation de la matrice polymère est plus marquée à partir de 500°C : le pic relatif à la formation d'une structure carbonée est toujours présent alors que le pic caractéristique des groupements aliphatiques a fortement diminué en intensité.

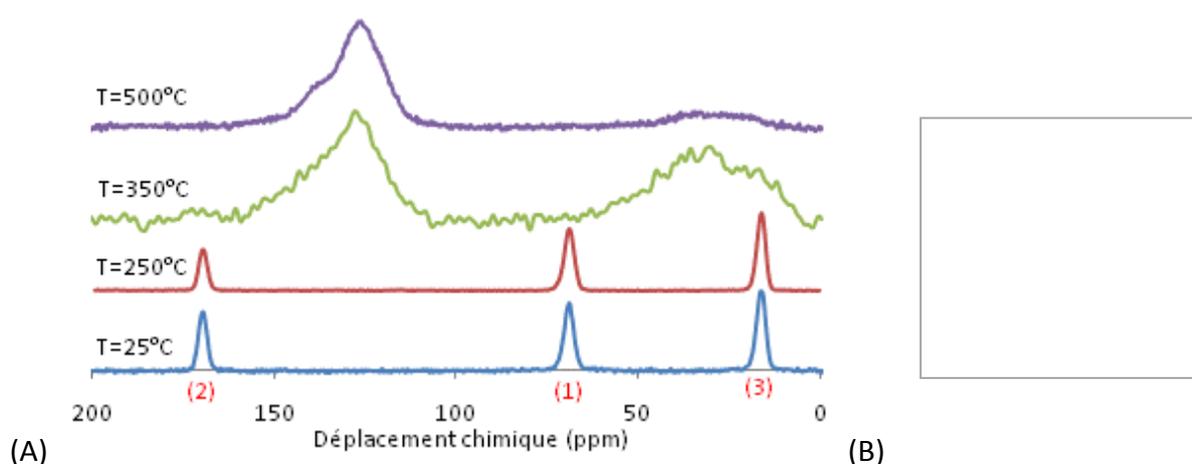


Figure 60 : (A) Spectres RMN CP-DD-MAS ^{13}C du PLA et de ses traitements thermiques (sous azote) (B) Formule chimique du PLA

III.1.d. Conclusion

La Figure 61 présente le mécanisme de dégradation du PLA basé sur nos caractérisations en phase condensée et gazeuse. Le PLA est stable thermiquement jusque 300°C. A des températures supérieures, la dégradation du PLA entraîne la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés.

Vers 350°C, l'analyse des effluents gazeux par IRTF a permis de montrer que la décomposition du PLA entraîne la formation d'eau, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, d'acétaldéhyde et de lactide ou d'oligomères cycliques. McNeil et Leiper ont montré que la présence de lactide ou d'oligomères cycliques est due à la fois aux réactions inter- et intramoléculaires d'échange ester-ester mais aussi à l'homolyse (réaction radicalaire) de la chaîne du polymère [166]. Le dioxyde de carbone et l'acétaldéhyde sont les principaux produits formés lors de l'homolyse du PLA et d'après Zou et al., le monoxyde de carbone est obtenu lors des réactions d'échange ester-ester par hydrolyse de la fonction ester du PLA [167]. Par ailleurs, les températures importantes favorisent les réactions radicalaires. Ceci permet d'expliquer qu'avec l'augmentation de la température de pyrolyse, l'acétaldéhyde et le dioxyde carbone sont encore détectables dans les effluents gazeux vers 380°C alors qu'il n'y a plus de monoxyde de carbone à partir de cette température.

L'analyse des résidus obtenus par traitement thermique du PLA RMN à l'état solide montre que, dès 350°C, la dégradation du polymère entraîne la formation d'espèces aromatiques et des espèces aliphatiques sont maintenues. Le résidu carboné obtenu après un traitement thermique à 500°C est composé de carbones aromatiques.

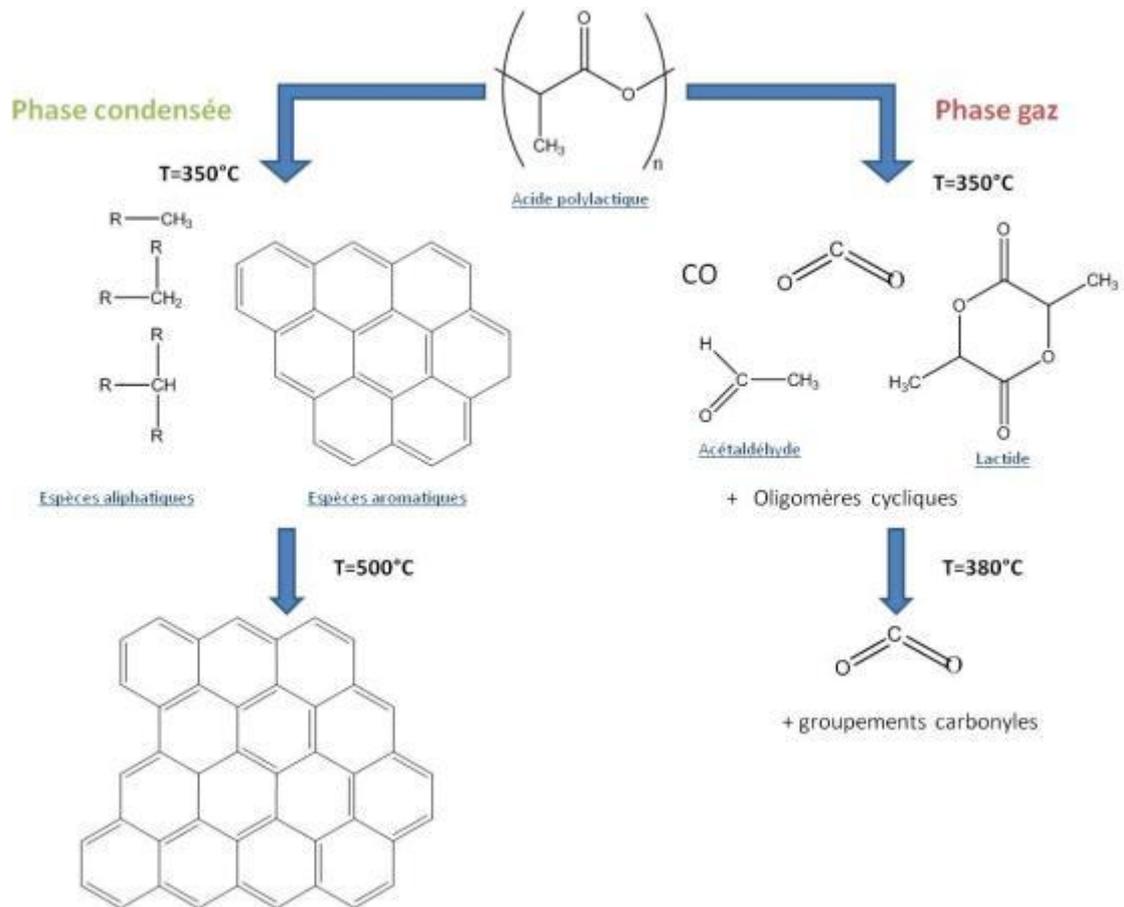


Figure 61 : Mécanisme de la dégradation thermique du PLA

III.2. Dégradation thermique de l'amidon

II.2.a. Stabilité thermique

La Figure 62 présente la courbe thermogravimétrique de l'amidon de maïs sous balayage d'azote à 10°C/min et les caractéristiques thermiques sont regroupées dans le Tableau 17. La dégradation de l'amidon se déroule en trois étapes successives. La première étape se déroule entre 50 et 110°C et conduit à une perte de masse de 5% qui correspond à l'évaporation de l'eau résiduelle contenue dans l'amidon. La seconde étape de dégradation se déroule entre 250 et 350°C et se poursuit par une dégradation lente de 350 à 800°C qui conduit à un résidu stable de 16% à 800°C. Ces deux étapes correspondent à la dégradation successive des deux polysaccharides qui constituent l'amidon : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose ayant une structure linéaire, elle se dégrade avant l'amylopectine [168].

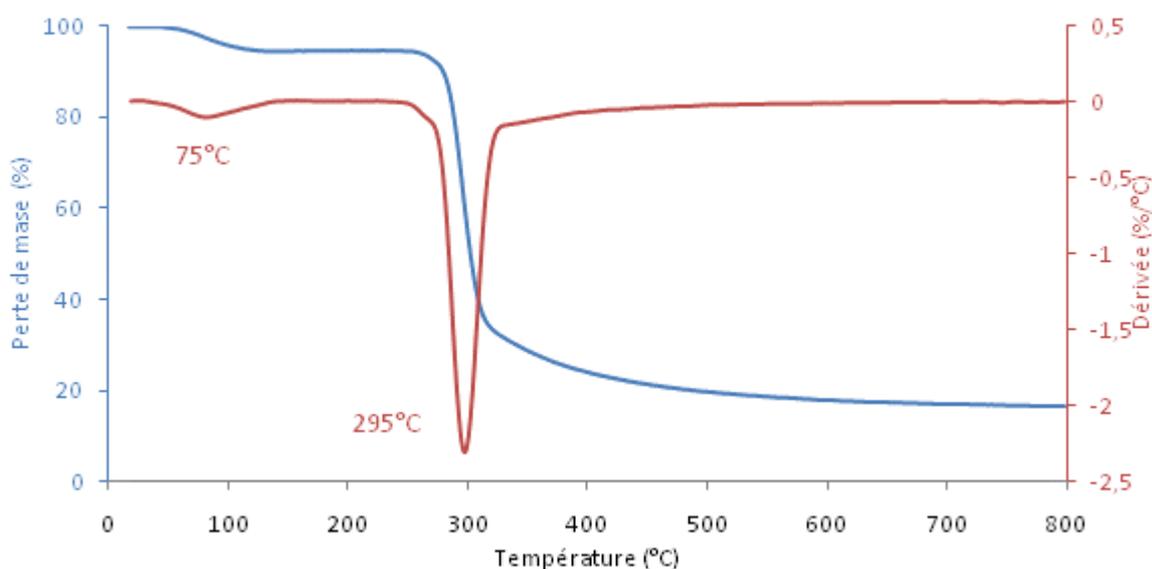


Figure 62 : Courbe thermogravimétrique de l'amidon sous azote à 10°C/min

Tableau 17 : Caractéristiques thermiques de l'amidon

| Etapes | Ti (°C) | Tf (°C) | Masse résiduelle (%) | Tm (°C) |
|--------|---------|---------|----------------------|---------|
| 1 | 50 | 110 | 95 | 75 |
| 2 | 250 | 320 | 33 | 295 |
| 3 | 320 | 800 | 16 | - |

Ti = Température initiale de l'étape de dégradation ; Tf= Température finale de l'étape de dégradation ; Masse résiduelle = Masse résiduelle mesurée à Tf ; Tm = Température qui correspond au maximum de vitesse de dégradation.

II.2.b. Analyse de la phase gaz

Les spectres IR enregistrés lors de l'analyse en phase gaz des produits de dégradation de l'amidon sont présentés Figure 63. D'après le paragraphe précédent, le maximum de dégradation est observé à 295°C. A cette température, l'amidon se décompose en H₂O (4000-3500 et vers 1500 cm⁻¹), CO₂ (2370 et 2364 cm⁻¹), CO (2208 et 2123 cm⁻¹), en CH₂O

(vibration de la liaison C–H : 2850 cm^{-1} , vibration de la liaison C=O : 1749 cm^{-1}) et CH_3OH (vibration de la liaison C–O : 1070 cm^{-1} , vibration de la liaison O–H : 660 cm^{-1}) [169]. Les bandes à 2939 et 2991 cm^{-1} (élongation de la liaison $\text{RHC}=\text{CH}_2$), 1766 cm^{-1} (vibration de la liaison C=O), 1423 cm^{-1} (torsion dans le plan de la liaison $\text{RHC}=\text{CH}_2$) et 1037 et 925 cm^{-1} (torsion hors du plan de la liaison $\text{RHC}=\text{CH}_2$) révèlent la présence d'acroléine de formule chimique $\text{HCOCH}=\text{CH}_2$ dans les effluents gazeux [170]. D'après la littérature, la déshydratation et la dépolymérisation sont les deux principales étapes liées à la dégradation thermique des polysaccharides [171]. L'étape de déshydratation engendre la production d'eau et la dépolymérisation entraîne le dégagement de CO , CO_2 , d'éthanol, d'aldéhyde et d'hydrocarbures. Avec l'augmentation de la température, seule la présence de CO_2 et CO est observée dans les produits de dégradation de l'amidon car le degré d'oxydation augmente. Il est à noter que le pic entre 3500 et 3000 cm^{-1} est dû à la condensation d'humidité présente dans l'appareil.

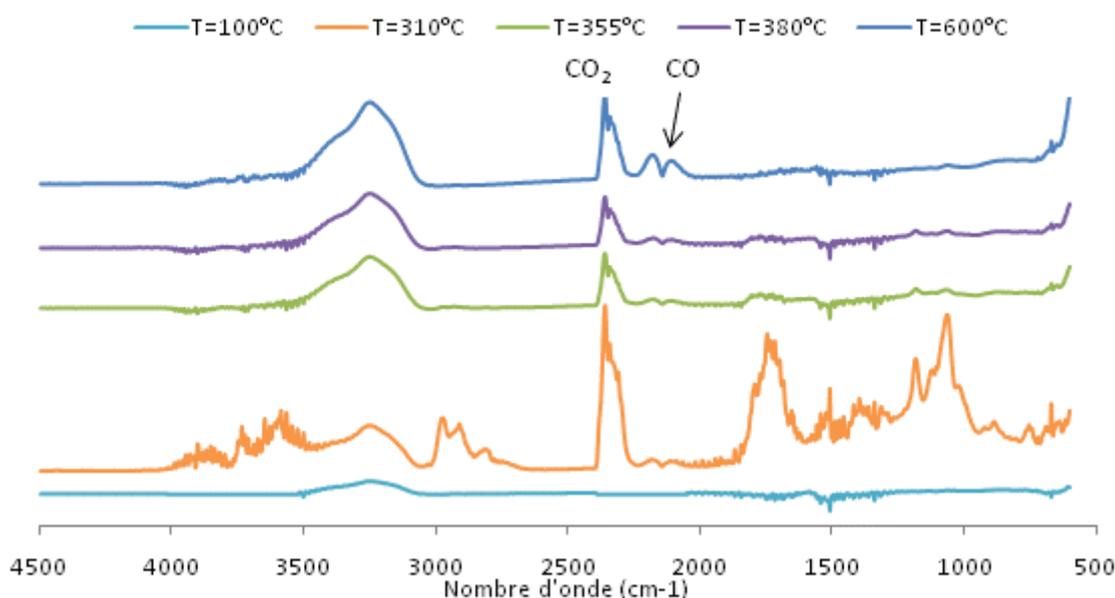


Figure 63 : Spectres infrarouge des effluents gazeux de l'amidon correspondants aux différentes étapes de dégradation

II.2.c. Analyse de la phase condensée

La Figure 64 (A) présente les spectres RMN CP-DD-MAS ^{13}C de l'amidon traités à différentes températures. Sur le spectre à 25°C , les déplacements chimiques sont attribuables aux fonctions caractéristiques de l'amidon : le pic à 62 ppm correspond au groupement alkyle de la fonction $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$, le pic à 72 ppm est représentatif des fonctions CH du cycle, le pic à $81,6\text{ ppm}$ est dû à la fonction CH du cycle lié au groupement $-\text{O}-\text{R}$ et le pic à $101,6\text{ ppm}$ est attribuable à la fonction éther ($\text{CH}-\text{O}-\text{R}$) (Figure 64 (B)) [172]. A 250°C , le cycle glucose de l'amidon est encore présent (pic à 72 ppm) et une partie de l'amidon commence à se dégrader. On note l'apparition d'un pic à 202 ppm attribuable à un groupement carbonyle dans une fonction cétone et un pic à 175 ppm caractéristique d'une liaison C=O d'une fonction acide ou ester [124]. Le pic à 151 ppm peut révéler la présence d'un groupement aromatique oxydé. La présence d'un massif autour de 130 ppm montre le début de la

formation d'espèces aromatiques caractéristiques de la formation d'une structure carbonnée et les pics à 20 et 30 ppm sont attribuables à la présence d'espèces aliphatiques. A partir de 350°C, le large pic autour de 130 ppm gagne en intensité, ce qui laisse supposer que la structure aromatique se développe. A cette température, les espèces aliphatiques et les groupements oxydés sont toujours présents. A 500°C, la dégradation thermique de l'amidon est importante et laisse place à un résidu carboné constitué de cycles aromatiques. En effet, d'après les observations visuelles à la fin du traitement thermique, le résidu obtenu présente un aspect charbonneux.

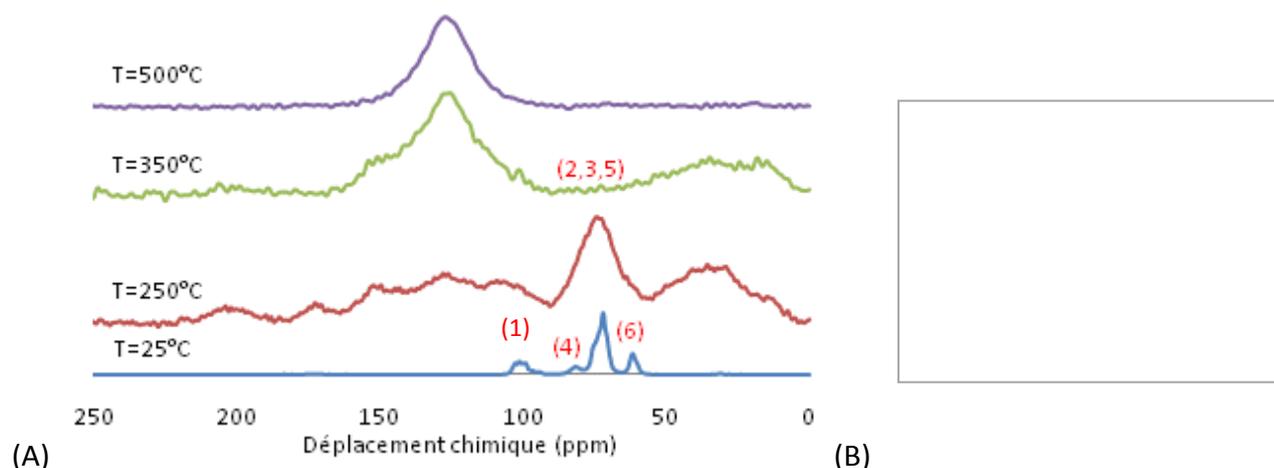


Figure 64 : (A) Spectres RMN CP-DD-MAS ^{13}C de l'amidon et de ses traitements thermiques (sous azote) (B) Formule chimique de l'amidon

II.2.d. Conclusion

La Figure 65 propose un mécanisme de la dégradation de l'amidon qui est basé sur nos analyses en phases condensée et gazeuse. Celui-ci se dégrade en plusieurs étapes successives. La déshydratation a lieu vers 75°C et conduit à la formation d'eau. A partir de 250°C, la dépolymérisation de l'amidon entraîne la formation de produits volatiles de faibles masses molaires (CO , CO_2 , CH_3OH , CH_2O et acroléine). Lorsque la température de pyrolyse augmente, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont les seuls produits présents dans les effluents gazeux. Le processus de dépolymérisation conduit également à la formation d'un résidu carboné fortement oxydé à 250°C. De plus, on obtient un résidu noir à la fin des traitements thermiques à 350 et à 500°C (observation visuelle) ce qui peut suggérer la formation d'une structure carbonnée formée de cycles aromatiques oxydés.

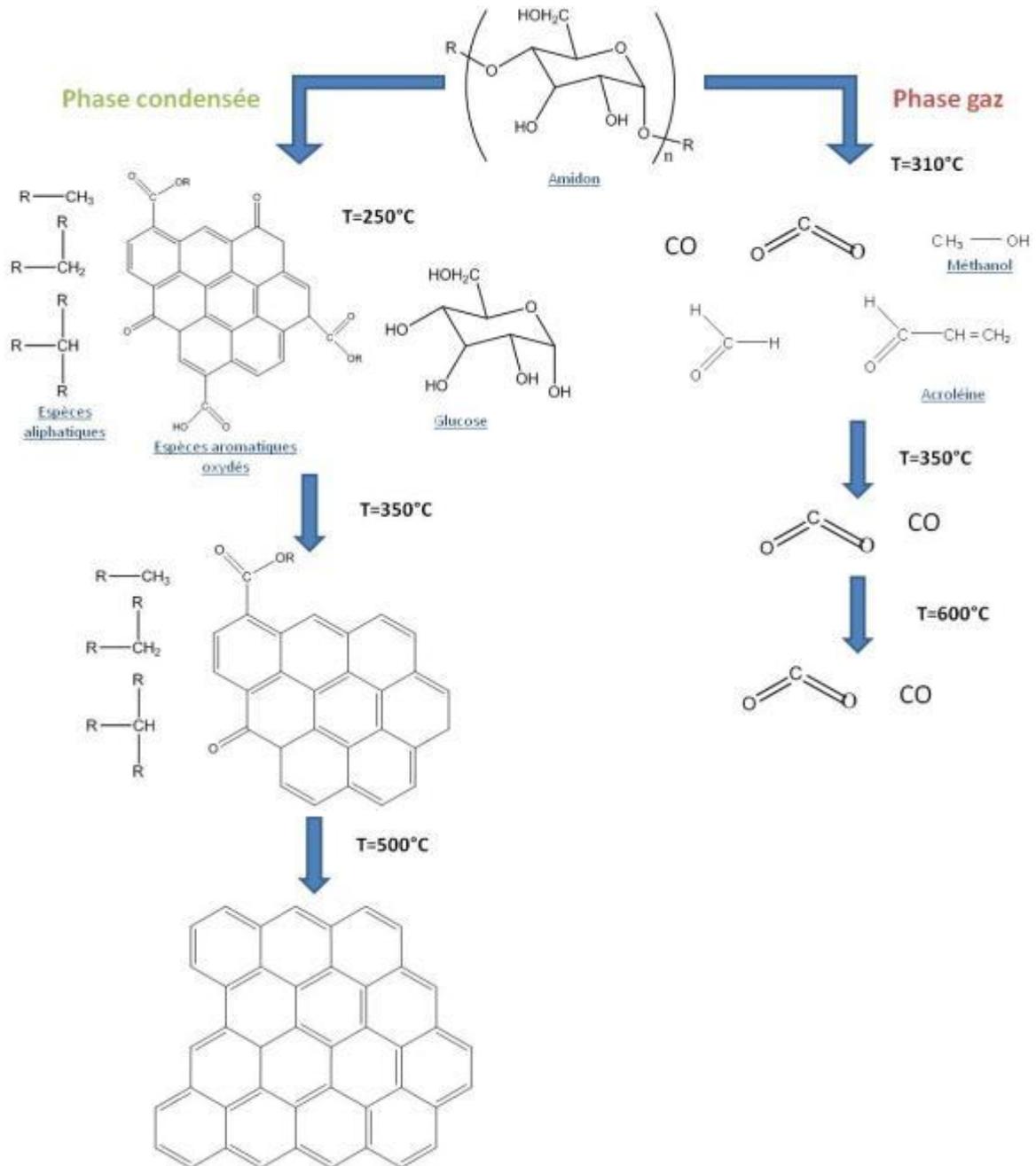


Figure 65 : Mécanisme de la dégradation thermique de l'amidon

III.3. Dégradation thermique du mélange APP/amidon

III.3.a. Stabilité thermique

La Figure 66 présente les courbes thermogravimétriques des constituants du mélange APP/amidon ainsi que le mélange lui-même sous azote à 10°C/min. Les caractéristiques thermiques sont regroupées dans le Tableau 18. Les étapes de dégradation de l'amidon ont été étudiées en détail dans le paragraphe précédent. Pour mémoire, l'amidon commence à se dégrader vers 50°C et conduit à un résidu stable de 16% à 800°C. L'APP possède deux étapes de dégradation successives. La première étape de dégradation, qui débute à 300°C, correspond essentiellement à une libération d'ammoniac et de vapeur d'eau. Ceci conduit à la formation d'un acide polyphosphorique réticulé. Lors de la seconde étape de dégradation qui a lieu à partir de 550°C environ, il se produit une déshydratation de l'acide polyphosphorique en P_4O_{10} qui se sublime [124]. La dégradation du mélange se déroule en quatre étapes successives. La première étape se déroule entre 50 et 100°C et conduit à une perte de masse de 2% qui correspond à la déshydratation de l'amidon. La seconde étape de dégradation se déroule entre 190 et 275°C et conduit à une perte de masse de 10%. La troisième étape s'effectue entre 275 et 430°C et correspond à une perte de masse de 25%. La perte de masse la plus importante a lieu entre 470 et 680°C. Finalement le mélange APP/amidon continue à se décomposer jusque 800°C pour conduire à un résidu stable de 20%. Le mécanisme de dégradation de l'amidon est fortement modifié par l'ajout d'APP qui a entraîné la formation d'un matériau intumescent à la fin de l'analyse ATG (observation visuelle dans la nacelle à la fin de l'analyse ATG).

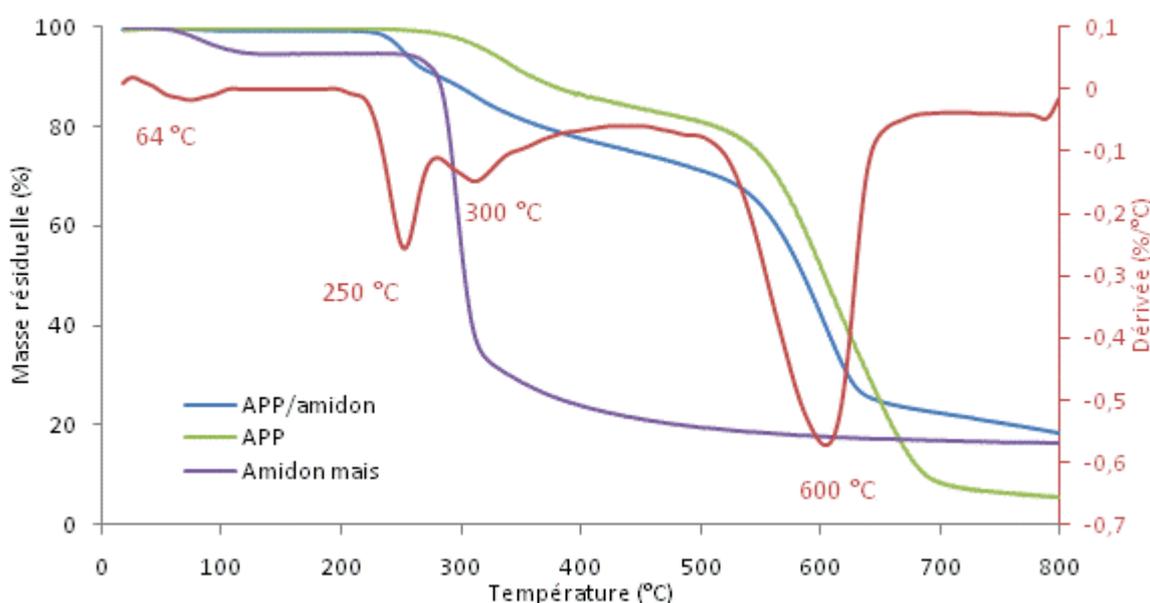


Figure 66 : Courbe thermogravimétrique et courbe dérivée du mélange APP/amidon en proportion 75/25 sous azote à 10°C/min

Tableau 18 : Caractéristiques thermiques du mélange APP/amidon

| Etapes | Ti (°C) | Tf (°C) | Masse résiduelle(%) | Tm (°C) |
|--------|---------|---------|---------------------|---------|
| 1 | 50 | 110 | 98 | 64 |
| 2 | 190 | 270 | 90 | 250 |
| 3 | 270 | 470 | 73 | 300 |
| 4 | 470 | 800 | 20 | 600 |

Ti = Température initiale de l'étape de dégradation ; Tf= Température finale de l'étape de dégradation ; T5% = Température qui correspond à 5% de perte de masse ; Masse résiduelle = Masse résiduelle mesurée à Tf ; Tm = Température qui correspond au maximum de vitesse de dégradation.

La courbe de différence de masse pour le mélange APP/amidon est donnée sur la Figure 67 (la technique expérimentale associée est développée dans le paragraphe I.2.b). Une déstabilisation du matériau est observée à partir de 210°C. L'APP se dégrade en acide polyphosphorique avec un dégagement d'eau et d'ammoniac. Vers 300°C, l'acide polyphosphorique réagit avec les produits de dégradation de l'amidon pour former des espèces condensées. Une deuxième déstabilisation apparaît à partir de 550°C. On peut alors supposer que l'acide polyphosphorique n'a pas totalement réagi avec l'amidon. Cette seconde étape peut donc être attribuée à la déshydratation de l'acide (en excès) en P₄O₁₀ qui se sublime. Un résidu stable de 10% en masse est obtenu à 800°C.

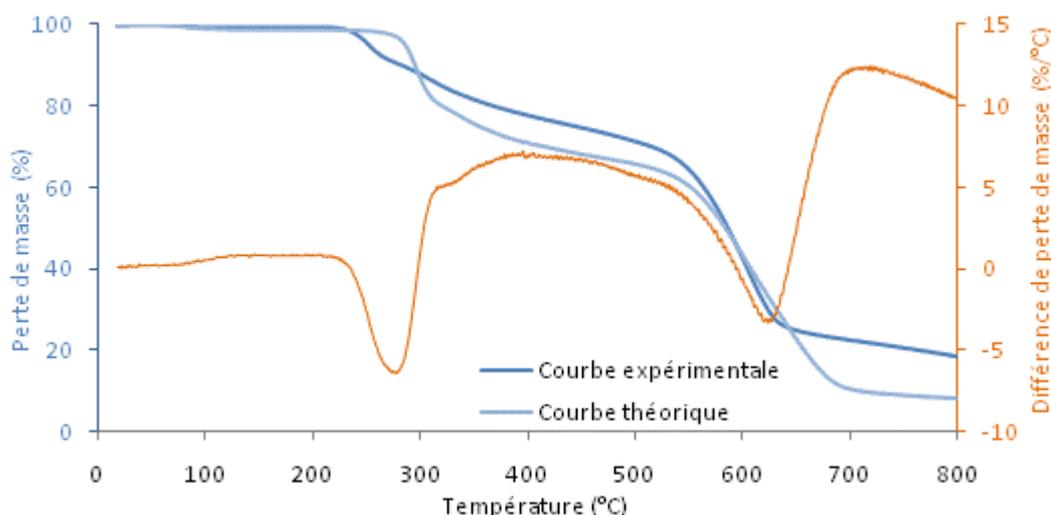


Figure 67 : Courbe de différence de masse du mélange APP/amidon sous azote

III.3.b. Analyse de la phase gaz

Les effluents gazeux produits lors de la dégradation du mélange APP/amidon sont analysés par spectrométrie infrarouge (Figure 68). Tous les spectres infrarouges montrent un dégagement d'eau lors de la pyrolyse du mélange. On note la présence d'ammoniac sur le spectre infrarouge à 315°C (pics fins à 962 et 933 cm⁻¹) due à la décomposition de l'APP en acide polyphosphorique. L'augmentation de la température jusque 600-700°C entraîne le

dégagement de CO_2 . De plus, les pics à 1295 cm^{-1} (vibration de la liaison $\text{P}=\text{O}$), 1068 et 987 cm^{-1} (vibration symétrique et antisymétrique de la liaison $\text{P}-\text{O}$) observés sur les spectres IR à 600 et 700°C révèlent la présence de P_4O_{10} [173, 174] dans les produits de dégradation du mélange APP/amidon. P_4O_{10} étant une espèce caractéristique de la dégradation de l'APP, ce résultat confirme que l'APP n'a pas totalement réagi avec l'amidon.

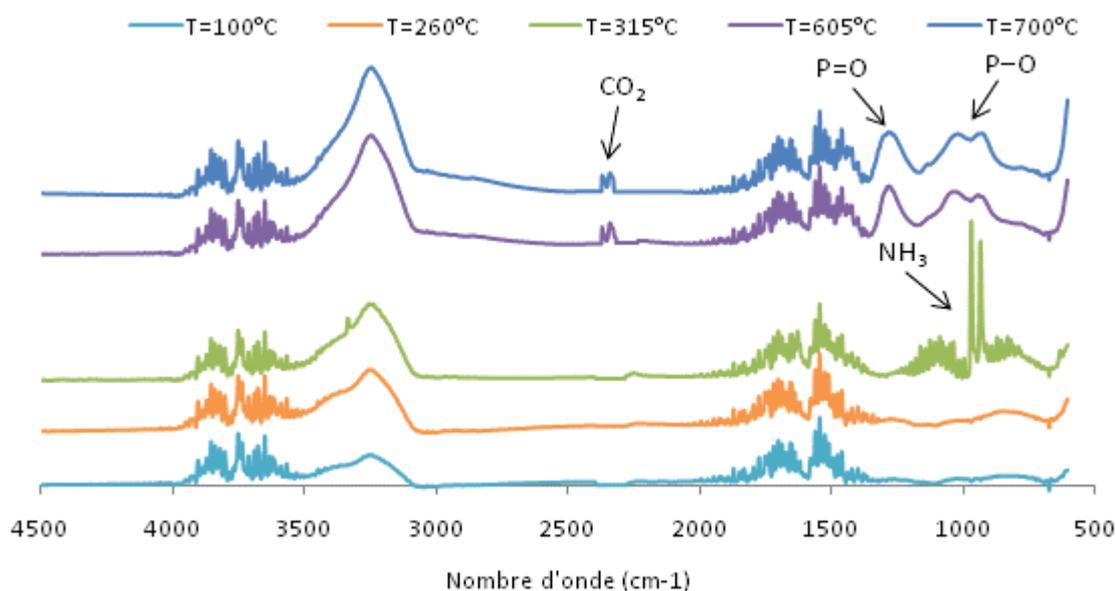


Figure 68 : Spectres infrarouge des effluents gazeux du mélange APP/amidon correspondants aux différentes étapes de dégradation

III.3.c. Analyse de la phase condensée

La Figure 69 présente le diffractogramme de l'APP l'évolution des phases cristallines du mélange APP/amidon en fonction de la température du traitement thermique. Le diffractogramme de l'APP présente des raies à 15 , 16 , 27 , 29 et 38° et est en accord avec celui observé dans la littérature [175]. Les raies observées sur les diffractogrammes du mélange à 25°C correspondent à celles de l'APP. A 250°C , on observe une raie supplémentaire à 17° attribuable à une des raies caractéristiques de l'amidon [176]. Les raies observées sur les diffractogrammes du mélange à 250°C correspondent donc à celles de l'APP et de l'amidon. Après un traitement à 350 et 500°C , les diffractogrammes des résidus montrent l'apparition d'une large bande autour de 24° qui peut être attribuée à un 'carbone' en cours d'organisation en plans parallèles aussi appelé parfois, carbone turbostratique (diffraction d_{002}) [30, 134].

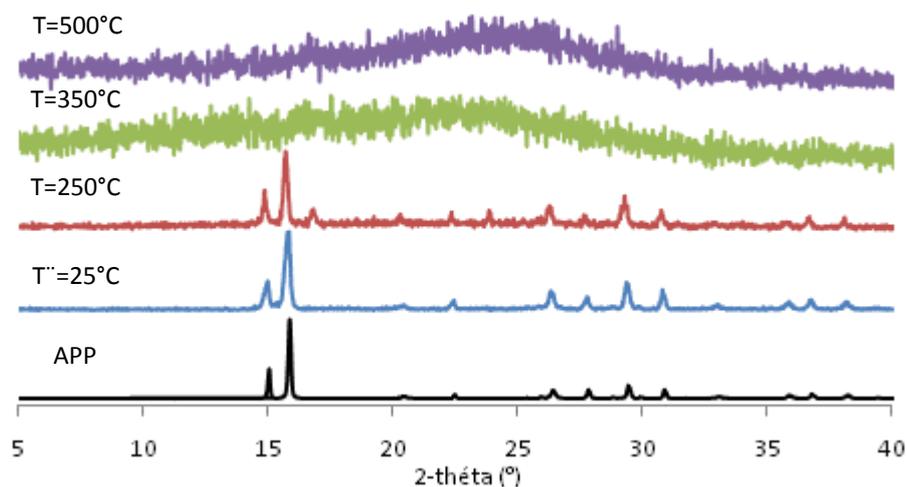


Figure 69 : Diffractogrammes de l'APP et du mélange APP/amidon et de ses traitements thermiques (sous azote)

Les spectres RMN ^{13}C du mélange APP/amidon traité à différentes températures sont regroupés sur la Figure 70. Le spectre à température ambiante présente des pics caractéristiques de l'amidon (61,1 ; 72,4 ; 82,1 et 102,8 ppm) (voir paragraphe III.1). Le système APP/amidon commence à se dégrader vers 250°C (ce résultat est cohérent avec l'analyse ATG) ce qui conduit à la formation de groupements carbonyles (large pic à 202 ppm) et de diènes et/ou d'aromatiques fortement oxydés (large bande autour de 130 ppm suivi d'un pic vers 150 ppm). On note également la présence d'un pic à 72 ppm qui peut être attribué au cycle glucose de l'amidon qui n'est pas totalement dégradé à 250°C. La dégradation s'accroît avec l'augmentation de la température pour conduire à la formation d'un résidu charbonné à 500°C.

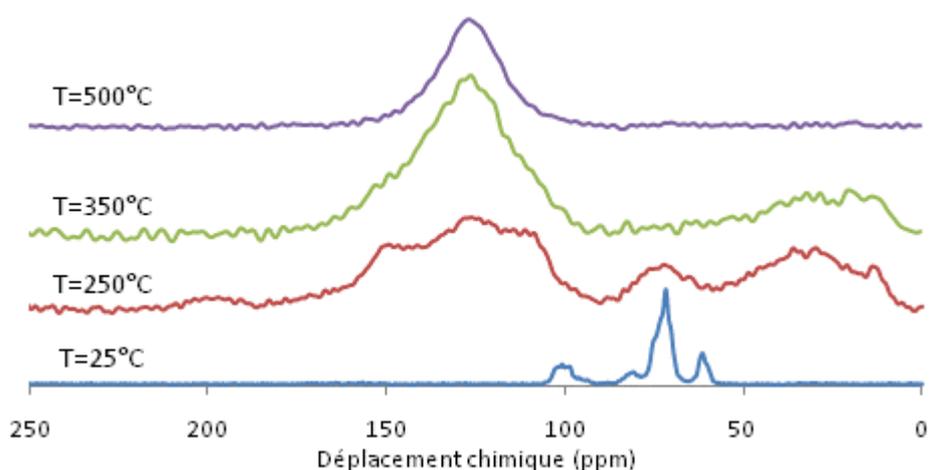


Figure 70 : Spectres RMN CP-DD-MAS ^{13}C du mélange APP/amidon et de ses traitements thermiques (sous azote)

La Figure 71 présente les spectres RMN ^{31}P du mélange APP/amidon traité à différentes températures. Le spectre à température ambiante présente une bande à -22 ppm caractéristique du polyphosphate d'ammonium (déplacement chimique correspondant à P-O dans une chaîne polyphosphate) [177, 178]. Quand la température augmente, l'APP

commence à se dégrader et/ou à réagir avec l'amidon. Le pic relatif à la chaîne de polyphosphate diminue en intensité et deux nouveaux pics apparaissent autour de -11 et 0 ppm. Le pic à -11 ppm peut être attribué à la formation d'orthophosphates liés à des cycles aromatiques et/ou à des espèces pyrophosphates [178]. Le pic à 0 ppm correspond à la formation d'orthophosphates liés à des carbones aliphatiques (à 500°C, il n'y a que des orthophosphates adsorbés dans la structure intumescence car les espèces aliphatiques ne sont plus observées en RMN ^{13}C). Ainsi dès 250°C, l'APP et l'amidon commencent à réagir ce qui entraîne la formation d'une structure phosphocarbonée avec des liaisons P-O-C. Les spectres à 250, 350 et 500°C présentent des pics élargis vers -1 et -11 ppm suggérant la formation d'une structure phosphatée peu organisée voire majoritairement amorphe. Lors de la pyrolyse du système APP/amidon, on n'observe pas la formation d'espèces chimiques P_4O_{10} dans les résidus carbonés (observées lors de la dégradation du système APP/PER [132]). La dégradation de l'amidon produit de l'eau qui a pour effet de déplacer l'équilibre chimique entre H_3PO_4 et P_4O_{10} vers la formation de l'acide.

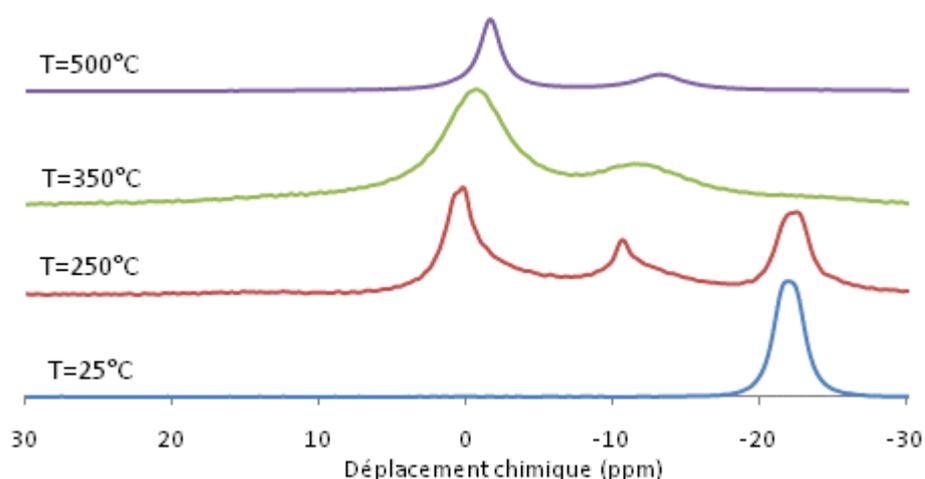


Figure 71 : Spectres RMN DD-MAS ^{31}P du mélange APP/amidon et de ses traitements thermiques (sous azote)

Les spectres RMN MAS ^1H des résidus des traitements thermiques du système intumescent APP/amidon sont présentés Figure 72. La déconvolution de chaque spectre, à l'aide du logiciel Peakfit, dans l'hypothèse de courbes Lorentziennes permet d'identifier plus précisément les pics et de calculer l'aire sous chaque pic pour quantifier l'évolution des espèces formées au cours de la dégradation de la formulation (Tableau 19).

A température ambiante, il est possible d'identifier précisément les pics observés sur le spectre RMN qui sont caractéristiques de l'APP et de l'amidon (les spectres RMN MAS ^1H de l'APP et de l'amidon sont présentés en annexe 2 page 165): le pic à 7,2 ppm aux protons liés à des fonctions P-OH $_4$ caractéristique de l'APP et celui à 4,7 ppm est caractéristique des fonctions hydroxyles liées au cycle glucose caractéristique de l'amidon. L'aire sous le pic attribué aux protons liés à des fonctions P-OH $_4$ est de 75 % contre 25 % pour les autres pics. Ces résultats sont en accord avec la composition du mélange APP/amidon dont les proportions sont de 75% contre 25% d'amidon.

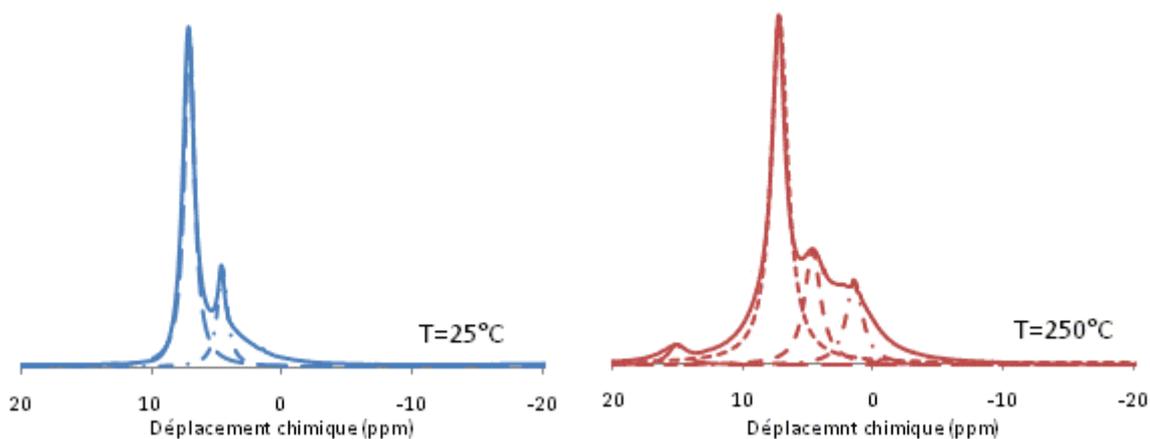
Lorsque le mélange APP/amidon subit un traitement thermique, l'attribution des pics à des fonctions chimiques devient plus délicate. Nous ferons donc des hypothèses qui sont basées sur les résultats d'études précédentes du laboratoire.

A partir de 250°C, les pics autour de 15 ppm sont attribués à des protons liés à des fonctions P–OH caractéristiques de la présence d'espèces pyrophosphates et/ou d'acide pyrophosphorique et/ou de chaînes polyphosphates plus ou moins courtes suivant la température de traitement thermique.

Les raies autour de 7,2 ppm peuvent être attribuées à H_{ar} [179-181]. A 250°C, le pic à 4,5 ppm peut être attribué aux fonctions hydroxyles de l'amidon qui n'est pas encore totalement dégradé à cette température et/ou à des espèces phénoliques. En accord avec l'étude RMN ^{13}C , les protons H_{OH} et H_{ar} peuvent révéler la présence de structures aromatiques oxydées jusque 350°C. Cependant, la contribution de H_{OH} , si elle existe, n'est que très faible. Les études RMN ^{13}C et ^{31}P montrent que ces protons appartiennent à des espèces phénoliques et réagissent avec les espèces phosphates présentes dans les matériaux. La bande observée à 3,9 ppm est attribuable à la présence de groupements –OCH₃ liés à des espèces phosphates et/ou à des groupements oxo-terminaux [181] dont la proportion va augmenter entre 250 et 350°C puis disparaître vers les hautes températures de traitement thermique.

Sur les spectres à 250, à 350 et à 500°C, le pic à 1,5 ppm peut être attribué à la présence d'espèces aliphatiques [181] probablement issues de la dégradation de l'amidon.

Ces résultats montrent qu'à 250°C, l'amidon et l'APP commencent à se dégrader et à réagir entre eux afin de former une structure carbonnée oxydée. Lorsque la température du traitement thermique augmente, la dégradation des constituants du mélange s'accélère et le char se développe (la proportion des groupements aromatiques augmente par rapport aux aliphatiques) et s'oxyde fortement. Entre 350 et 500°C, on observe une diminution de la proportion de protons aliphatiques par rapport aux protons aromatiques. Ce résultat est lié à la condensation des espèces aromatiques avec l'augmentation de la température de traitement thermique. A 500°C, il ne reste qu'un résidu carboné composé à 90% de cycles aromatiques.



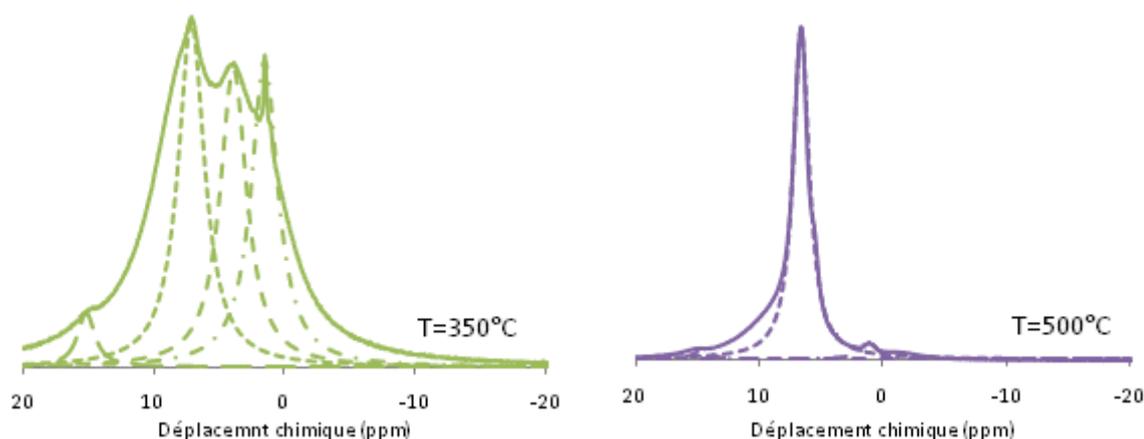

 Figure 72 : Spectres RMN MAS ^1H des résidus des traitements thermiques sous azote du mélange APP/amidon

Tableau 19 : Attribution des déplacements chimiques du mélange APP/amidon

| Déplacement chimique (ppm) | Attribution | Déconvolution | | | Aire sous le pic (%) |
|----------------------------|----------------------------|---------------|---------|-------|----------------------|
| | | Courbe | r^2 | F | |
| 25°C | | | | | |
| 7,2 | H_{PONH_4} | Lorentzienne | 0.97831 | 10056 | 75 |
| 4,7 | H_{OH} | | | | 25 |
| 250°C | | | | | |
| 15,2 | H_{POH} | Lorentzienne | 0.9678 | 2979 | 3 |
| 7,2 | H_{ar} | | | | 62 |
| 4,7 | H_{OH} | | | | 20 |
| 1,5 | H_{al} | | | | 15 |
| 350°C | | | | | |
| 15,1 | H_{POH} | Lorentzienne | 0.8435 | 444 | 4 |
| 7,1 | H_{ar} | | | | 35 |
| 3,9 | H_{OCH_3} | | | | 30 |
| 1,5 | H_{al} | | | | 31 |
| 500°C | | | | | |
| 14,7 | H_{POH} | Lorentzienne | 0.9795 | 3948 | 4 |
| 6,7 | H_{ar} | | | | 90 |
| 1,5 | H_{al} | | | | 6 |

H_{PONH_4} : protons liés à des fonctions P-ONH₄ ; H_{OH} : Protons liés à des fonctions -OH; H_{ar} : protons liés à des carbones aromatiques ; H_{POH} : protons liés à un groupement -P-OH; H_{OCH_3} : protons liés à des carbones oxygénés aliphatiques; H_{al} : protons aliphatiques.

III.3.d. Conclusion

La Figure 73 présente un schéma du mécanisme de dégradation du mélange APP/amidon. L'APP et l'amidon commencent à se dégrader et à réagir ensemble pour former de nouvelles espèces chimiques dès 250°C. La présence d'APP va modifier le processus de dégradation de l'amidon en diminuant la température de la première étape de dégradation et en favorisant la formation d'un résidu stable à haute température. L'APP a une action catalytique sur la

dégradation de l'amidon [182]. L'émission d'eau, d'ammoniaque et de dioxyde de carbone montre que le mélange APP/amidon subit une estérification puis une condensation vers 300°C. De plus, vers 600°C, la présence d'espèces de type P_4O_{10} est détectée dans les effluents gazeux issus de la dégradation du mélange APP/amidon qui montrent que l'APP n'a pas totalement réagi avec les produits de décomposition de l'amidon. En phase condensée, la présence de groupements aromatiques oxydés, d'espèces aliphatiques et de complexes phosphate-carbone a été identifiée. La réaction de l'amidon avec l'APP entraîne la formation d'une structure intumescence qui se développe fortement autour de 350°C et commence à se dégrader vers 500°C pour conduire à un résidu stable à 800°C.

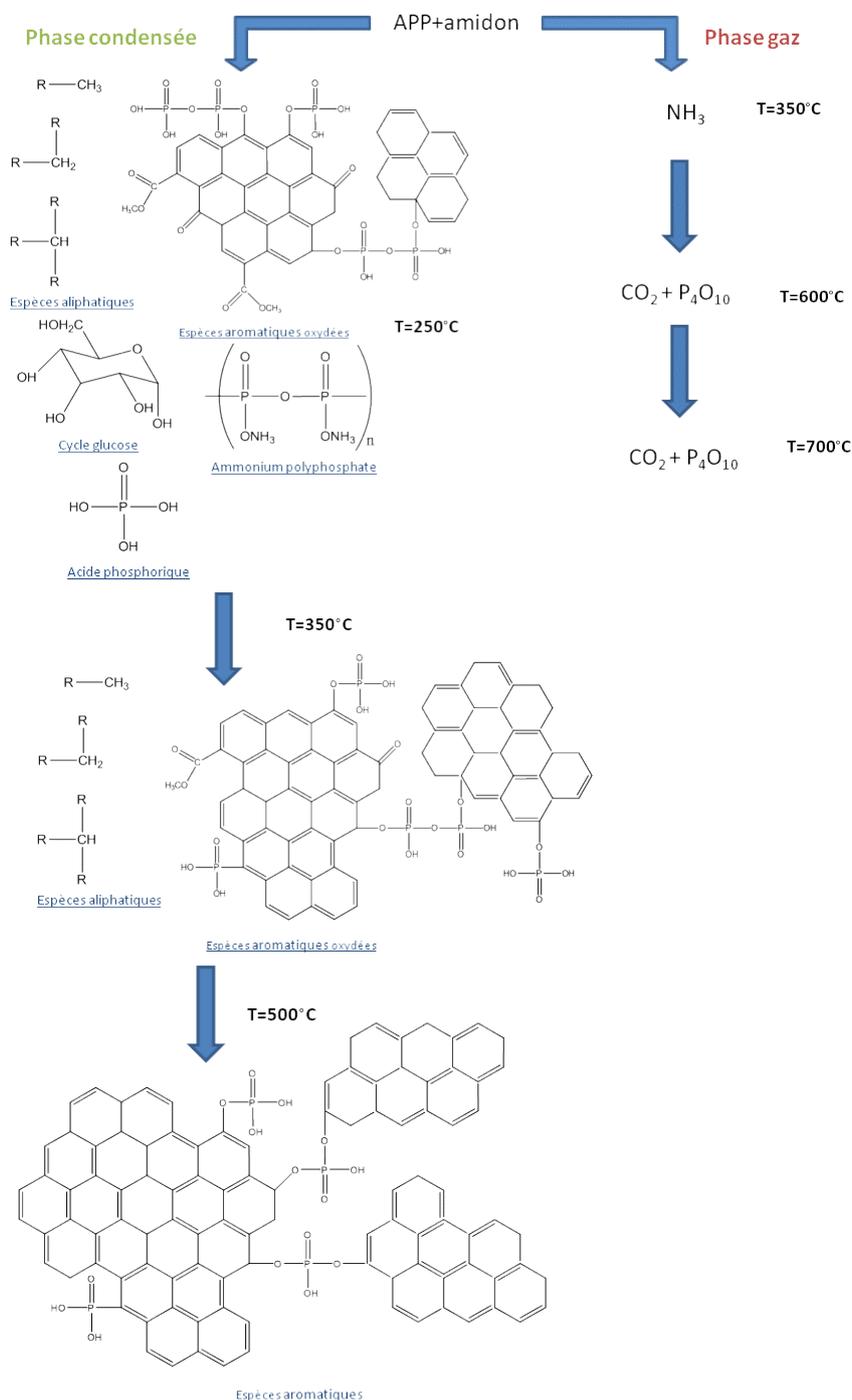


Figure 73 : Mécanisme de la dégradation thermique du mélange APP/amidon

III.4. Interactions polymère/charges

III.4.a. Stabilité thermique

Les courbes thermogravimétriques du PLA, du mélange APP/amidon et de la formulation PLA/APP/Amidon sont présentées sur la Figure 74. Les données thermiques correspondantes sont regroupées dans le Tableau 20. Les étapes de dégradation du PLA et du mélange APP/amidon ont été étudiées précisément dans les paragraphes III.1.a.III.III.1.a et III.3.a. On rappelle que le PLA se dégrade en une seule étape de 300 à 400°C qui conduit à une perte de masse de 95%. La pyrolyse du mélange APP/amidon se déroule en plusieurs étapes successives et conduit à un résidu stable de 20%. La formulation PLA/APP/amidon présente quatre étapes de dégradation. La première étape apparait à 220°C et correspond à une faible perte de masse (5%). L'étape de dégradation qui correspond à la perte de masse la plus importante (57%) a lieu entre 270 et 400°C. Les deux dernières étapes se déroulent entre 400 et 650 et entre 650 et 800°C pour conduire à un résidu stable de 12%.

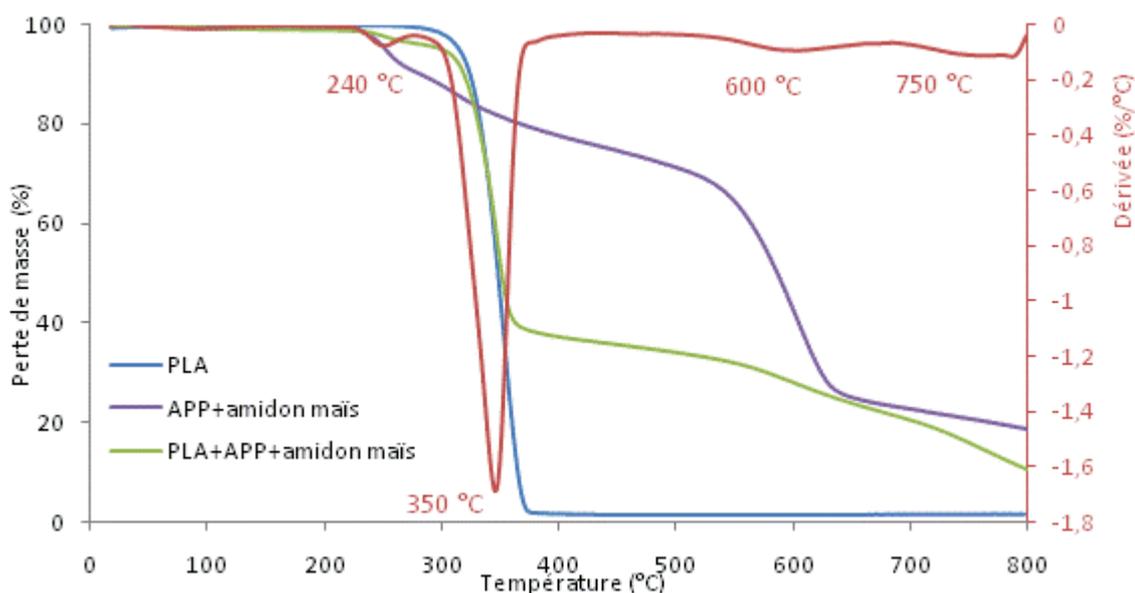


Figure 74 : Courbes thermogravimétriques du PLA, du mélange APP/amidon et de la formulation PLA/APP/Amidon sous azote à 10°C/min

Tableau 20 : Caractéristiques thermiques de la formulation PLA/APP/amidon

| Etapes | Ti (°C) | Tf (°C) | Masse résiduelle(%) | Tm (°C) |
|--------|---------|---------|---------------------|---------|
| 1 | 220 | 270 | 95 | 240 |
| 2 | 270 | 400 | 37 | 350 |
| 3 | 400 | 650 | 25 | 600 |
| 4 | 650 | 800 | 12 | 750 |

Ti = Température initiale de l'étape de dégradation ; Tf= Température finale de l'étape de dégradation ; Masse résiduelle = Masse résiduelle mesurée à Tf ; Tm = Température qui correspond au maximum de vitesse de dégradation.

Les interactions entre le système APP/Amidon et le polymère sont mises en évidence par la courbe de différence de masse (Figure 75). Une légère déstabilisation est observée entre 250 et 300°C. La dégradation est favorisée entre 330 et 360°C ce qui peut correspondre à la réaction de l'APP avec l'amidon et au début de la formation de la structure intumescence (observation visuelle dans la nacelle à la fin de l'analyse ATG). La deuxième déstabilisation, qui apparait vers 310°C, peut être attribuée à la dégradation du PLA. Ainsi, à partir de 360°C, on peut supposer que l'APP en excès commence à réagir avec les produits de dégradation du PLA pour former un bouclier protecteur thermiquement stable jusque 800°C. Ces résultats sont très importants en termes de propriétés feu et notamment en ce qui concerne le concept d'intumescence. En effet, une réaction en phase condensée va permettre de stabiliser le résidu vers les températures élevées. On peut supposer alors que le matériau sera efficace thermiquement.

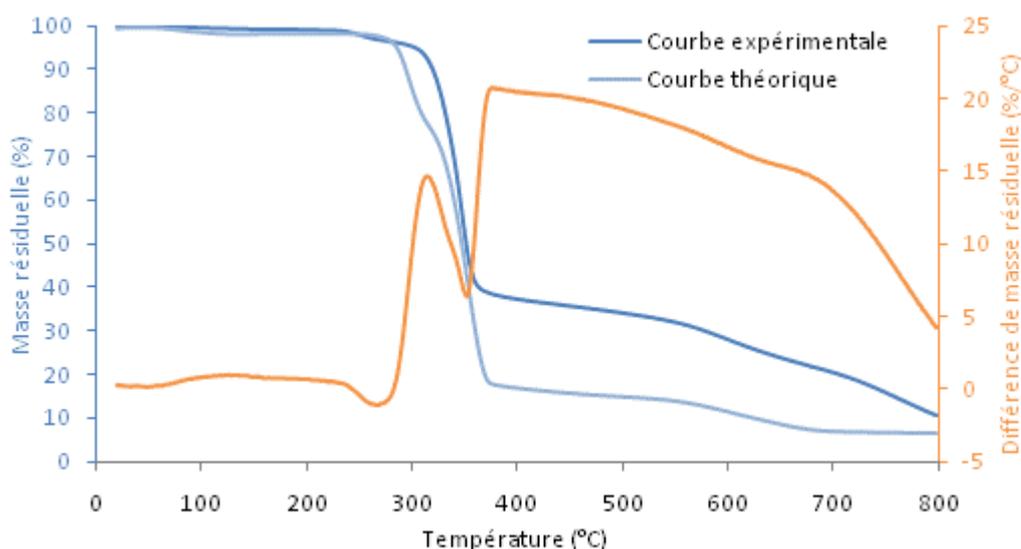


Figure 75 : Courbe de différence de masse de la formulation PLA/APP/amidon sous azote

III.4.b. Analyse de la phase gaz

L'analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre infrarouge a été utilisée afin d'identifier les produits volatils émis lors de la dégradation de la formulation PLA/APP/amidon. Les spectres représentatifs des produits émis à chaque étape de dégradation sont présentés Figure 76. Les principaux produits de dégradation sont semblables à ceux du PLA seul et sont émis aux mêmes températures. Cependant, on n'observe plus de dégagement de CO_2 à partir de 380°C. Les deux pics à 962 et 933 cm^{-1} sur le spectre infrarouge à 355°C révèlent la présence d'ammoniac dans les produits de décomposition de la formulation PLA/APP/amidon. De plus, on n'observe pas d'espèces P_4O_{10} dans les effluents gazeux issus de la dégradation de la formulation PLA/APP/amidon. On peut alors supposer que l'APP a commencé à réagir avec l'amidon puis l'APP en excès a réagi avec les produits de dégradation du PLA pour former une structure intumescence.

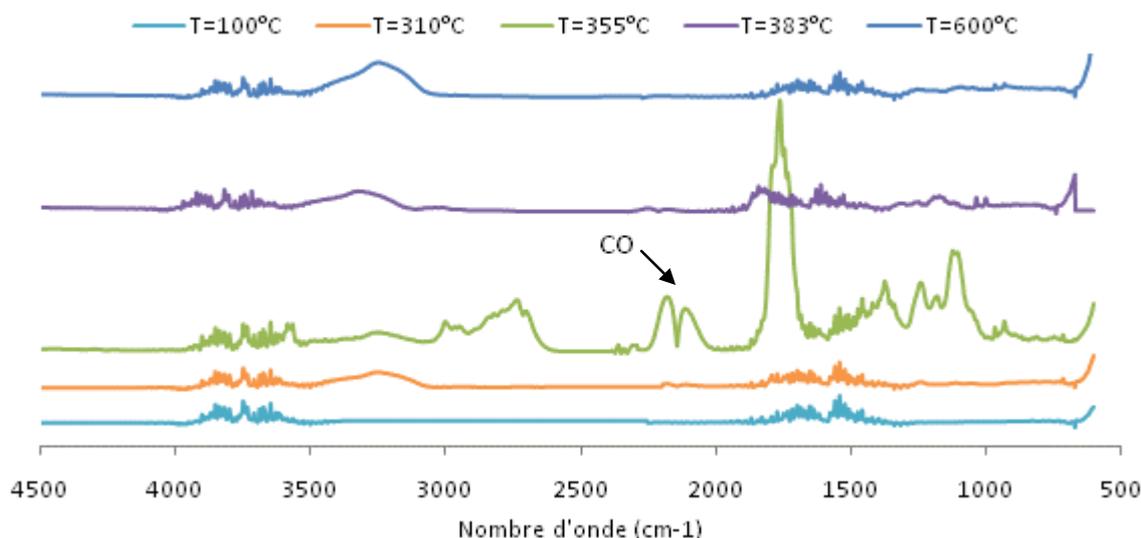


Figure 76 : Spectres infrarouge des effluents gazeux du mélange PLA/APP/amidon mais correspondants aux différentes étapes de dégradation

III.4.c. Analyse de la phase condensée

La Figure 77 présente l'évolution des phases cristallines du mélange PLA/APP/amidon en fonction de la température du traitement thermique. Le spectre à température ambiante est identique à celui de l'APP seul. Le diffractogramme à 250°C présente une raie à 16,6° correspondant au cristal orthorhombique du PLA en plus des raies caractéristiques de l'APP. Les diffractogrammes des résidus traités thermiquement à 350 et 500°C traduisent le début de l'organisation du carbone en plans parallèles [30, 134] qui conduit à l'obtention d'une phase amorphe.

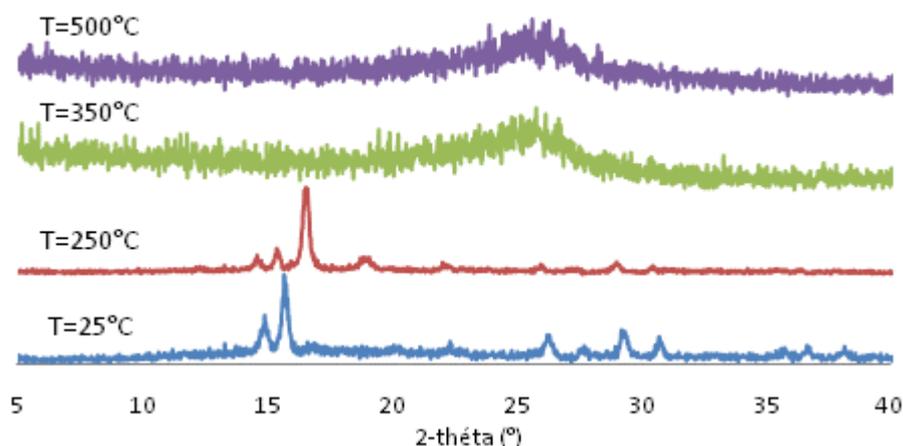


Figure 77 : Diffractogrammes des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PLA/APP/amidon

La Figure 78 présente les spectres RMN ¹³C de la formulation PLA/APP/amidon traité à différentes températures. Le spectre à température ambiante présente les pics caractéristiques du PLA (16 ; 69 et 169,4 ppm) et de l'amidon (61,1 ; 72,4 ; 82,1 et 102,8 ppm). A partir de 250°C, seuls les pics du PLA sont présents ce qui montre qu'à partir de cette température seul l'amidon a commencé à se dégrader et/ou à réagir avec l'APP. Ce

Le résultat est en accord avec les observations faites dans les paragraphes précédents. En effet, le paragraphe III.1 a permis de montrer que le PLA est stable thermiquement jusque 300°C et le paragraphe montre que la dégradation thermique du système APP/amidon commence dès 250°C. De plus, la courbe de différence de masse de la formulation PLA/APP/amidon présente une légère déstabilisation entre 250 et 300°C. La dégradation de la matrice polymère apparaît à partir de 350°C avec l'apparition de carbones aliphatiques (pics à 20 et 25 ppm) et de carbones aromatiques (pics à 130 ppm). Un pic de faible intensité est présent à 150 ppm attribuable à un carbone dans un cycle aromatique lié à un oxygène. A 500°C, seule la présence de carbones aromatiques est détectée.

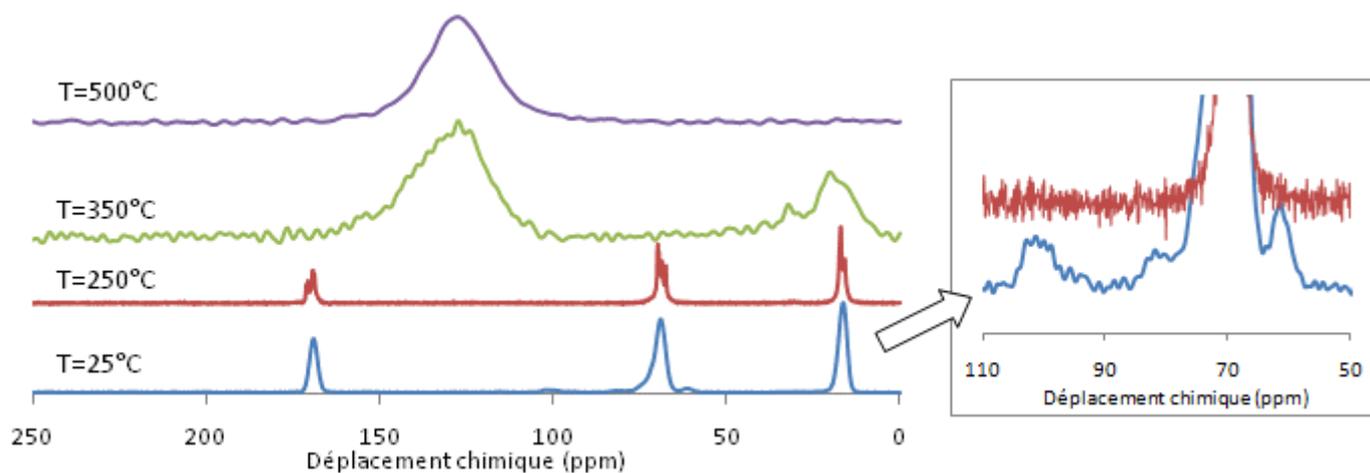


Figure 78 : Spectres RMN CP-DD-MAS ^{13}C des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PLA/APP/amidon

La Figure 79 présente les spectres RMN ^{31}P de la formulation PLA/APP/amidon traités à différentes températures. Le spectre à température ambiante présente une bande à -22 ppm caractéristique du polyphosphate d'ammonium (déplacement chimique correspondant à P-O dans une chaîne polyphosphate). On note également la présence d'un pic à 0,8 ppm correspondant à l'acide phosphorique qui apparaît lors de la dégradation de l'APP. En effet, il est possible que l'APP ait commencé à se dégrader et/ou à réagir lors de la mise en œuvre de la formulation PLA/APP/amidon qui a lieu dans un malaxeur à 185°C. A partir de 250°C, l'APP réagit avec l'amidon pour former des espèces ortho- et pyrophosphate, probablement via une réaction d'estérification (formation d'esters de phosphates accompagné d'une libération d'eau). Le pic autour de -1 ppm est attribuable à la présence d'orthophosphates liés à des espèces aliphatiques. La bande autour de -11 ppm correspond à la présence de groupements orthophosphates dans un environnement diphenyle liés à des cycles aromatiques et/ou à des pyrophosphates. Lorsque la température augmente, l'intensité des bandes autour de -11 ppm diminue. Les espèces polyphosphates observées à 250°C se dégradent à plus haute température. De même que pour le système APP/amidon, la dégradation de la formulation PLA/APP/amidon n'entraîne pas la formation de P_4O_{10} .

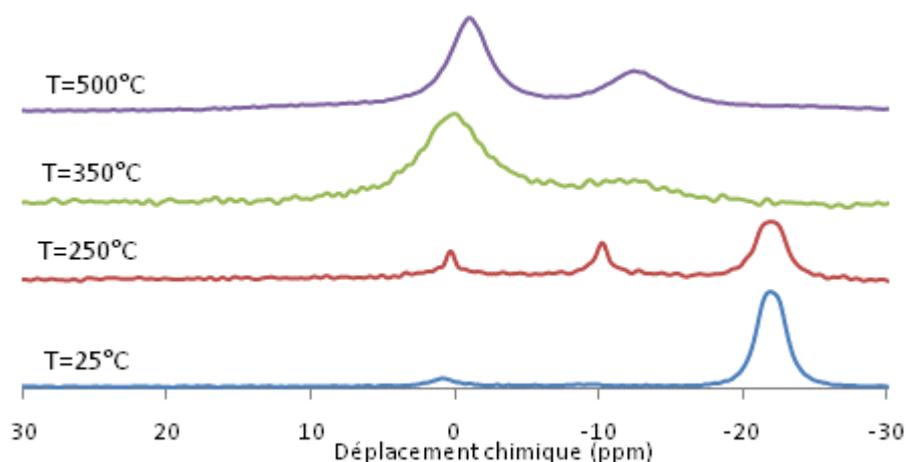


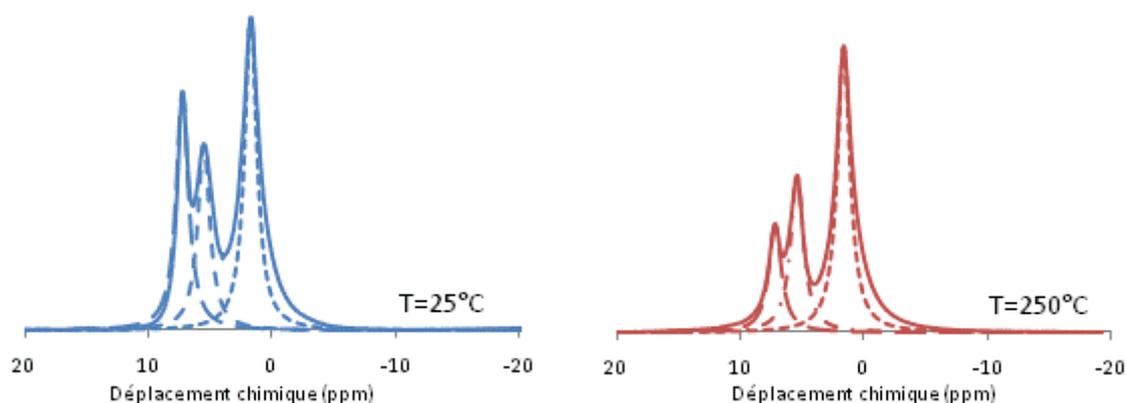
Figure 79 : Spectres RMN DD-MAS ^{31}P des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PLA/APP/amidon

La Figure 80 présente les spectres MAS ^1H des résidus des traitements thermiques de la formulation PLA/APP/amidon. L'attribution des bandes d'absorption et les résultats obtenus après déconvolution de chaque spectre sont regroupés dans le Tableau 21.

A température ambiante, le pic à 7,2 ppm est attribuable aux protons liés à des fonctions P–ONH₄ caractéristique de l'APP. Les pics à 5,5 et à 1,7 ppm sont caractéristiques du PLA.

Dans l'analyse des spectres RMN MAS ^1H de la formulation PLA/APP/amidon, on retrouve les bandes autour de 7 ppm déjà observées et discutées dans le cas du système APP/amidon. Il est à noter que le pic autour de 15 ppm n'est pas détecté dans le cas de la formulation PLA/APP/amidon. A 250°C, on observe toujours les pics caractéristiques du polymère. En accord avec les analyses IRTF de la phase et RMN C^{13} de la phase condensée, ce résultat confirme que le PLA est stable thermiquement jusque 250°C.

Une bande supplémentaire est observée à partir de 350°C à 2,2 ppm qui correspond à la présence de protons aliphatiques dans des groupements –CH₃ liés à un cycle aromatique et/ou à des groupements =CH– [179, 180]. A cette température, on observe une proportion d'espèces aliphatiques et aromatiques quasiment équivalente. A 500°C, le pic à 0,4 ppm est attribué à des protons aliphatiques probablement des groupements méthyles sur des espèces aliphatiques. La structure est composée à 96% de cycles aromatiques.



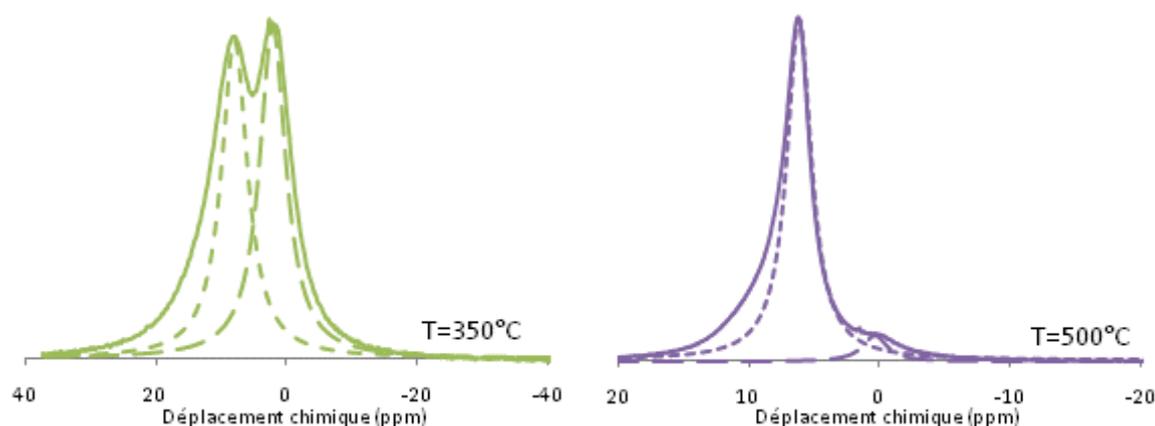


Figure 80 : Spectres RMN MAS ^1H des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PLA/APP/amidon

Tableau 21 : Attribution des déplacements chimiques de la formulation PLA/APP/amidon

| Déplacement chimique (ppm) | Attribution | Déconvolution | | | Aire sous le pic (%) |
|----------------------------|---|---------------|--------|------|----------------------|
| | | Courbe | r^2 | F | |
| 25°C | | | | | |
| 7,2 | H_{PONH_4} | Lorentzienne | 0.9496 | 2333 | 32 |
| 5,5 | H_{CHOR} | | | | 25 |
| 1,7 | H_{CH_3} | | | | 43 |
| 250°C | | | | | |
| 7 | H_{ar} | Lorentzienne | 0.9634 | 3263 | 20 |
| 5,4 | H_{CHOR} | | | | 28 |
| 1,6 | H_{CH_3} | | | | 52 |
| 350°C | | | | | |
| 8,0 | $\text{H}_{\text{ar}} ; \text{H}_{\text{OH}}$ | Lorentzienne | 0.9578 | 7792 | 49 |
| 2,2 | $\text{H}_{\text{CH}_3\text{-ar}} ; \text{H}_{\text{CH}}$ | | | | 51 |
| 500°C | | | | | |
| 6,2 | H_{ar} | Lorentzienne | 0.9483 | 2276 | 96 |
| 0,4 | H_{al} | | | | 4 |

H_{PONH_4} : protons liés à des fonctions P–ONH₄ ; H_{ar} : protons liés à des carbones aromatiques ; H_{CHOR} : protons liés à des carbones oxygénés aromatiques et/ou aliphatiques ; H_{al} : protons liés à des carbones aliphatiques ; H_{CH_3} : protons aliphatiques dans un groupement –CH₃ ; $\text{H}_{\text{CH}_3\text{-ar}}$: protons liés à un groupement –CH₃ branché sur un aromatique ; H_{CH} : protons liés à un groupement =CH–.

La spectrométrie Raman est utilisée dans notre cas pour obtenir des informations sur l'arrangement local de l'échantillon et les défauts de matériaux carbonés. Les spectres de diffusion des échantillons traités à différentes températures sont présentés Figure 81. Pour l'échantillon traité à des températures supérieures ou égales à 250°C, deux larges raies autour de 1580 et 1350 cm^{-1} sont obtenues. La première bande correspond au mode de vibration E_{2g} c'est à dire à la vibration de la liaison C–C dans les couches aromatiques [132]. La bande à 1350 cm^{-1} , essentiellement due à la présence de défauts, peut être attribuée au mode de vibration A_{1g} et est directement reliée à l'organisation structurale des espèces

aromatiques. Dans notre cas, la taille et la forme de la raie nous indique une organisation du carbone en couche parallèle.

Par ailleurs, si on regarde les intensités des signaux de chaque spectre suivant les températures de traitement thermique, on note une augmentation significative de l'intensité du signal entre 250 et 350 °C puis la résolution du spectre diminue légèrement entre 350 et 500 °C. Ces changements, caractéristiques de la formation d'espèces carbonées, peuvent être expliqués par l'augmentation du domaine formé par l'empilement des espèces polyaromatiques [183]. Il y a formation de « carbone turbostratique » [184] c'est-à-dire que les espèces carbonées s'organisent en feuillets polyaromatiques dont la taille augmente avec la température.

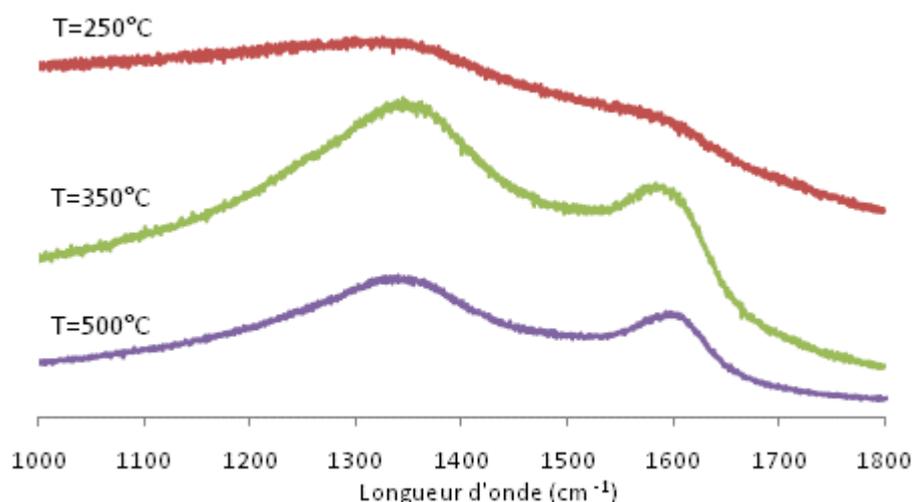


Figure 81 : Spectres Raman des résidus des traitements thermiques sous azote de la formulation PLA/APP/amidon

III.4.d. Conclusion

La Figure 82 présente le mécanisme de dégradation de la formulation PLA/APP/amidon basé sur nos analyses en phases condensée et gazeuse. Vers 300°C, les effluents gazeux sont constitués de d'eau, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, d'acétaldéhyde et de lactide ou d'oligomères cycliques qui sont les produits issus de la dégradation du PLA pur (voir paragraphe III.1.b. page 91). A plus haute température, seule la présence d'eau est détectée. D'après l'analyse de la stabilité thermique de la formulation PLA/APP/amidon, l'APP réagit d'abord avec l'amidon dès 250°C puis l'APP en excès continue à réagir avec les produits de dégradation du PLA ce qui entraîne la formation d'une structure intumescence. A partir de 250°C, la phase condensée est composée d'espèces polyaromatiques liées à des ortho- et pyrophosphates. On détecte encore à cette température des polyphosphates issus de la décomposition de l'APP et des espèces aliphatiques probablement issues de la dépolymérisation du PLA. Sous l'effet du traitement thermique, le nombre d'espèces aliphatiques va diminuer à cause de la condensation des espèces aromatiques qui s'organisent en feuillets. On va également obtenir des chaînes phosphates plus courtes. En effet, il n'y a plus de polyphosphates à partir de 350°C.

Chapitre 3. Ignifugation de l'acide polylactique

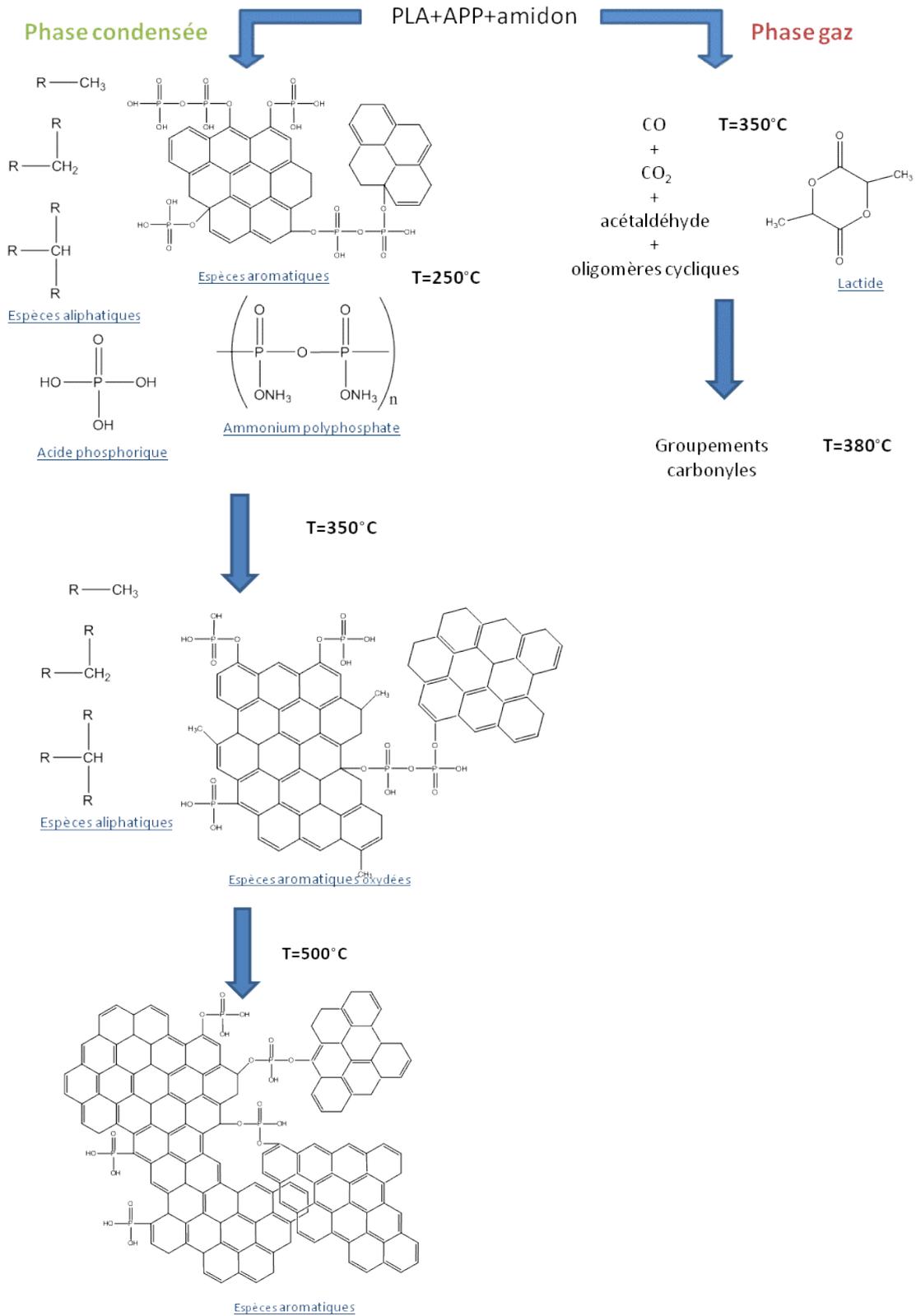


Figure 82 : Mécanisme de la dégradation thermique de la formulation intumescente PLA/APP/amidon

IV. Discussion

Dans ce chapitre, nous avons évalué la tenue au feu de différentes formulations à base de PLA ignifugé et nous avons montré que le matériau PLA/APP/amidon maïs présente les meilleures performances en termes de propriétés retard au feu par rapport à notre formulation référence à base de PLA, d'APP et de PER.

En effet, sous l'effet de la chaleur ou de la flamme, il se forme en surface du matériau à base d'amidon une structure intumescence qui sert de barrière protectrice. D'après l'analyse au cône calorimètre, le char se développe suffisamment rapidement pour permettre une protection efficace du matériau (PRHR de 191 kW/m² et perte de masse de 40% pour la formulation PLA/APP/amidon contre PRHR de 332 kW/m² et perte de masse de 100% pour le PLA pur) et présenterait une viscosité adéquate pour avoir une bonne adhésion au barreau (LOI=47 vol.-% et classification V-0 au test UL94-V). La formulation de référence n'est classée que V-2 au test UL94-V. Les mesures de viscosité haute température ont permis de montrer dans le paragraphe II.2 que le comportement rhéologique de la formulation PLA/APP/amidon est lié aux résultats obtenus aux différents tests feu. Cependant, la formulation PLA/APP/amidon présente un T_i peu élevé ce qui s'explique par la faible conductivité thermique du matériau. Le mécanisme de dégradation de la formulation PLA/APP/amidon a aussi été étudié. La composition du revêtement carboné obtenu à partir des traitements isothermes de la formulation intumescence montre le rôle joué par le système APP/amidon dans l'obtention des propriétés retard au feu désirées. Les études spectroscopiques permettent de proposer un schéma du processus de carbonisation de la formulation PLA/APP/amidon de 250 à 500°C. Lorsque la température augmente, la structure intumescence se développe. A 350°C, il y a formation d'espèces polyaromatiques principalement liées par des ponts phosphohydrocarbonés. Le char présente une structure phosphocarbonée plus stable que la structure carbonée obtenue lors de la décomposition du PLA vierge. L'augmentation de la température entraîne la condensation des espèces aromatiques et la diminution de la quantité d'espèces phosphocarbonées par scission des liaisons P-O-C. L'augmentation du domaine formé par l'empilement des espèces polyaromatiques a été mise en évidence par spectrométrie Raman. Les analyses DRX ont révélé l'obtention d'une structure amorphe, désorganisée, proches du verre dans les boucliers protecteurs qui est aussi un atout dans le domaine du retard au feu. Une clé de l'intumescence est la présence de liaisons P-O-C et d'espèces polyaromatiques suffisamment nombreuses pour d'obtenir une structure cohérente, thermiquement et mécaniquement plus stable [134].

Chapitre 4. Amélioration de la compatibilité dans les mélanges PLA/amidon

Le chapitre 3 a permis d'identifier la formulation PLA/APP/amidon mais comme étant la formulation la plus performante en termes de propriétés retard au feu.

Par ailleurs, un des objectifs fixé par le projet Agrobiotex est d'élaborer une formulation RF pouvant être utilisée dans divers domaines d'application. Dans la plupart des cas, les performances mécaniques sont à considérer. Nous voulons donc ignifuger le PLA mais sans perdre ses caractéristiques mécaniques. De plus, une idée consiste à élaborer des films à partir de la formulation optimisée pour l'appliquer à l'ignifugation des textiles non-tissés [185]. Lors de la mise en œuvre du film à partir de la formulation PLA/APP/amidon, nous nous sommes alors heurtés à des problèmes de processabilité liés à la rigidité du film obtenu.

Il a alors été nécessaire de s'intéresser aux propriétés mécaniques de la formulation PLA/APP/amidon et des tests de traction ont été réalisés. La formulation intumescence à base d'amidon présente une contrainte et un allongement à la rupture respectivement de 20 MPa et de 2% contre 57 MPa et 7% pour le PLA pur. L'ajout de charges entraîne donc une diminution des propriétés mécaniques du PLA pur qui serait due en particulier aux problèmes de compatibilité des mélanges à base de PLA et d'amidon. Ainsi, l'ajout d'amidon au PLA entraîne la formation d'amorce de fissuration au sein du polymère qui se traduit par une diminution des propriétés mécaniques du mélange PLA/amidon par rapport au polymère vierge (obtention d'un matériau rigide et cassant).

Ce chapitre s'attache donc à étudier différentes voies possible afin d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange. La plastification du mélange PLA/amidon semble être une voie prometteuse ; l'acétylation de l'amidon peut permettre d'améliorer la compatibilité du PLA et de l'amidon et une voie émergente consiste à utiliser le CO₂ supercritique lors de la mise en œuvre du mélange.

I. Plastification

L'objectif de cette partie est de plastifier le mélange PLA/amidon afin d'obtenir un matériau plus flexible et moins cassant. Pour cela, il est nécessaire d'optimiser différents paramètres afin d'obtenir un matériau ayant les propriétés mécaniques désirées. En effet, le type de plastifiant, la quantité de plastifiant mais également la masse molaire du plastifiant utilisé ont une influence sur les caractéristiques physico-chimiques des mélanges plastifiés. Les paragraphes suivants présentent donc une étude et une optimisation des paramètres liés à la plastification du mélange PLA/amidon.

I.1. Choix du plastifiant

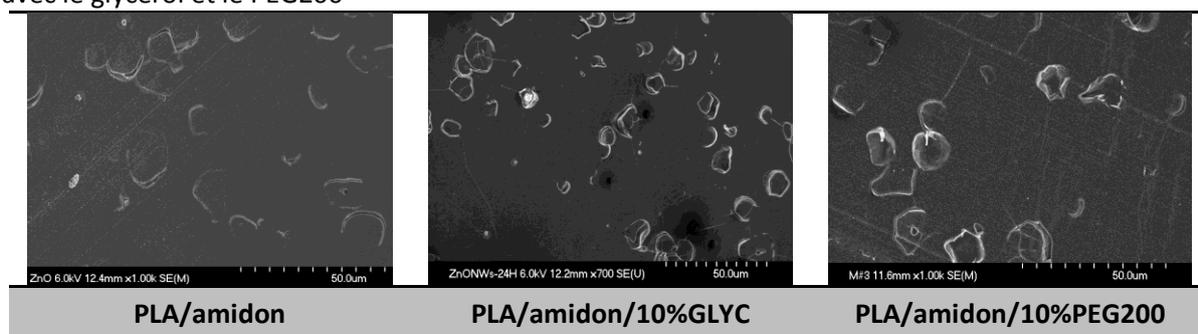
Afin de choisir le plastifiant le mieux adapté, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques du mélange PLA/amidon plastifié avec du glycérol (PLA/amidon/GLYC) et plastifié avec du polyéthylène glycol de masse molaire 200g/mol (PLA/amidon/PEG200). La morphologie des mélanges PLA/amidon/plastifiant est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB), les propriétés thermiques par analyse calorimétrique différentielle (DSC)

et les propriétés mécaniques des mélanges PLA/amidon/GLYC et PLA/amidon/PEG200 sont évaluées à l'aide des tests de traction.

I.1.a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Il est nécessaire d'étudier la morphologie des mélanges de polymères car certaines propriétés en dépendent, en particulier les propriétés mécaniques des mélanges de polymères immiscibles [186]. Ainsi, l'analyse des matériaux PLA/amidon et PLA/amidon/plastifiant par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la dispersion des grains d'amidon dans la matrice polymère et la modification ou non de leur aspect en présence de plastifiant. Les photos MEB des échantillons sont présentées dans le Tableau 22. Les grains d'amidon apparaissent clairement sur chaque cliché avec un contraste blanc à cause de leur cristallinité élevée et leur diamètre est d'environ 10 μm . Sans la présence de plastifiant dans le mélange ou en présence de glycérol, les grains d'amidon sont de forme arrondie et leur contour est bien défini. On observe deux phases bien distinctes. Le PLA et l'amidon ne sont pas miscibles. L'ajout de PEG200 entraîne une modification du contour des grains d'amidon, certains apparaissent déstructurés. On peut alors supposer que soit le PEG200 permet d'améliorer l'adhésion interfaciale entre l'amidon et le PLA soit le PEG entraîne une plastification de l'amidon.

Tableau 22 : Photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon plastifié avec le glycérol et le PEG200



I.1.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer les températures caractéristiques et le taux de cristallinité des formulations à base de PLA. Le thermogramme DSC du PLA est présenté Figure 83. Le PLA pur présente une température de transition vitreuse (T_g) à 61°C, une température de cristallisation froide ($T_{c \text{ froide}}$) autour de 129°C et un petit pic endothermique de fusion (T_f) à 154°C associé à un taux de cristallinité (χ_c) de 4% (Tableau 23). Le faible taux de cristallinité signifie que le PLA est un polymère quasiment amorphe. Aucune température de cristallisation n'a été observée sur la courbe DSC lors du cycle de refroidissement de l'échantillon. Notons également la présence d'un pic endothermique au voisinage de la transition vitreuse caractéristique d'un vieillissement physique du matériau c'est-à-dire d'un réarrangement à l'échelle locale des chaînes macromoléculaires conduisant à une légère densification du matériau [187].

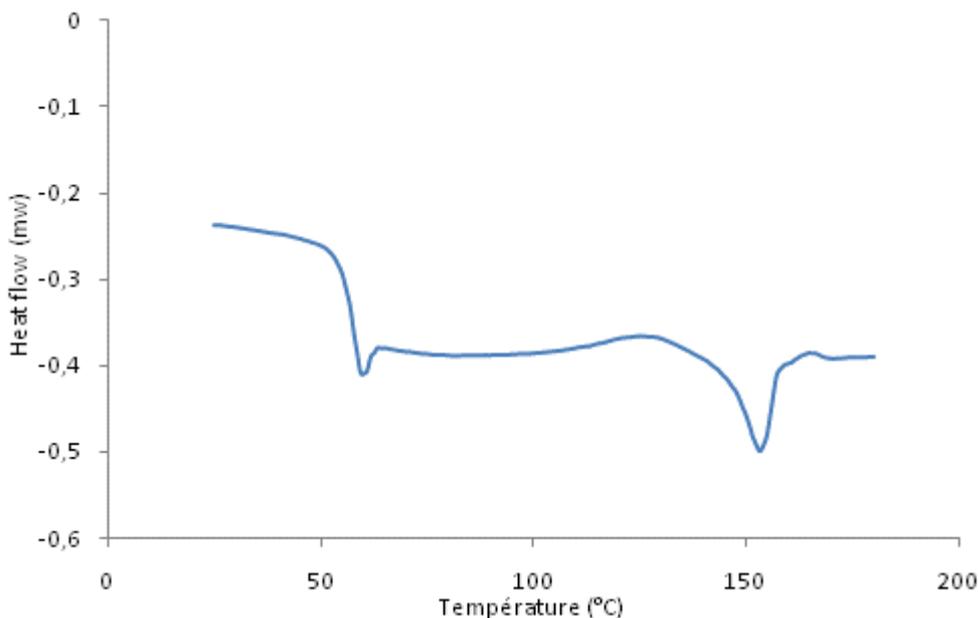


Figure 83 : Thermogrammes DSC du PLA pur obtenu lors du second cycle de chauffe (exo ↑)

Afin d'étudier l'effet de l'ajout d'amidon ou d'amidon plastifié sur les propriétés thermiques du PLA, des analyses DSC ont été effectuées sur les formulations PLA/amidon et PLA/amidon/plastifiant. Comme le montre la Figure 84, le thermogramme DSC de la formulation PLA/amidon présente deux pics endothermiques au niveau de la température de fusion. Ce résultat est dû à un réarrangement lamellaire pendant le processus de fusion-recristallisation du PLA : le premier pic correspond à la fusion des cristaux formés pendant la cristallisation froide (cristaux originels, imparfaits) et le second, à la fusion des cristaux formés pendant la phase de recristallisation du PLA [188]. Le pic exothermique entre les deux endothermes correspond à la recristallisation. Ainsi, le processus de fusion du PLA regroupe la fusion des cristaux originels, la recristallisation et la fusion des cristaux recristallisés et parfaits. De plus, d'après le Tableau 23, la $T_{c \text{ froide}}$ du mélange PLA/amidon est de 115°C contre 129°C pour le PLA et l'aire du pic exothermique correspondant est plus importante. On observe également une augmentation du taux de cristallinité du mélange PLA/amidon par rapport au PLA pur. La présence d'amidon favorise donc la cristallisation du polymère. Ce résultat est cohérent avec la littérature puisque l'amidon est connu pour avoir un effet nucléant sur le PLA [189].

L'analyse DSC ne montre aucune température de transition vitreuse supplémentaire à basse température indiquant une séparation de phase des mélanges à base de PLA plastifié et d'amidon. Les formulations PLA/amidon/plastifiant présentent une température de transition vitreuse plus faible que la formulation PLA/amidon. On observe également une diminution de la température de cristallisation et une augmentation du taux de cristallinité dans le cas de la formulation PLA/amidon/PEG200. Ces résultats montrent que le plastifiant permet d'augmenter la mobilité des chaînes du polymère ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse et favorise la cristallisation du PLA [190]. Les plus basses T_g et $T_{c \text{ froide}}$ et le taux de cristallinité le plus élevé sont obtenus avec le PEG200. Les

plastifiants entraînent également une augmentation de la température de fusion de la formulation PLA/amidon, de 4°C en présence de PEG200 et de 6°C en présence de glycérol par rapport au PLA pur. De plus, on note une diminution de l'intensité du premier pic de fusion qui correspond à la fusion des cristaux formés pendant la cristallisation froide du PLA. Les plastifiants entraînent donc une augmentation de la mobilité des chaînes du polymère, la cristallisation froide est plus facile et des cristaux plus parfaits et/ou plus épais sont formés. Le pic endothermique correspondant à la fusion des cristaux imparfaits diminue en intensité. Il est à noter que les cristaux plus parfaits et/ou plus épais fondent difficilement, ce qui explique l'augmentation de la température de fusion des mélanges PLA/amidon/plastifiant par rapport au PLA pur.

La diminution de la T_g et de la T_c froide du mélange PLA/amidon en présence de plastifiant montre que le mélange est bien plastifié. Ce phénomène est très marqué avec le PEG200. Le polyéthylène glycol est donc un meilleur plastifiant que le glycérol pour la formulation PLA/amidon.

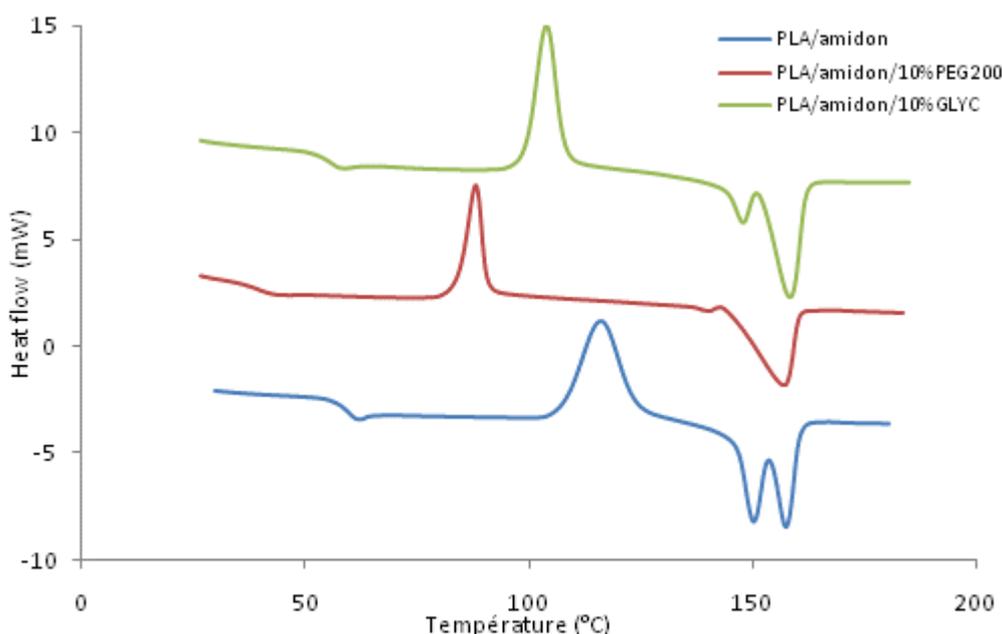


Figure 84 : Thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC (exo ↑)

Tableau 23 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité du PLA et des formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC

| Formulations | T_g | T_c froide | T_f | χ_c (%) |
|----------------------|-------|--------------|-------|--------------|
| PLA | 60 | 129 | 154 | 1 |
| PLA/amidon | 62 | 115 | 157 | 7 |
| PLA/amidon/10%PEG200 | 43 | 88 | 157 | 11 |
| PLA/amidon/10%GLYC | 58 | 104 | 160 | 5 |

I.1.c. Evaluation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques telles que la contrainte à la rupture (σ_r) et l'allongement à la rupture (A) sont obtenues à partir des courbes contrainte-déformation. Les courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon et PLA/amidon/plastifiant sont présentées sur la Figure 85 et les données correspondantes sont regroupées dans le Tableau 24. Le PLA pur présente une contrainte à la rupture égale à 57 MPa et un taux de déformation à la rupture de 7%. C'est un polymère rigide et relativement cassant. Il est à noter que la valeur de l'allongement à la rupture obtenue est supérieure à celle annoncée dans l'état de l'art (Tableau 1 p. 31). Cette différence est probablement liée aux conditions opératoires qui ne sont pas les mêmes.

L'ajout d'amidon entraîne une diminution des propriétés mécanique du PLA due aux faibles adhésions interfaciales entre les charges et la matrice polymérique. Les plastifiants modifient de manière classique le PLA puisque la contrainte à la rupture du mélange PLA/amidon diminue en présence de PEG200 ou de GLYC. L'allongement à la rupture des formulations PLA/amidon/plastifiant reste faible (environ 5%). La courbe contrainte-déformation correspondant à la formulation PLA/amidon/PEG200 présente cependant une déformation plastique. Ce résultat est cohérent avec l'analyse MEB du mélange PLA/amidon/PEG200 qui a révélé une légère déstructuration des grains d'amidon en présence de plastifiant. L'analyse DSC a, quant à elle, montré une diminution de la Tg du mélange PLA/amidon/PEG200 vers la température ambiante. Il est à noter que, compte-tenu des courbes contrainte-déformation et des incertitudes sur les mesures, il est difficile de conclure précisément sur les valeurs des contraintes et des allongements à la rupture.

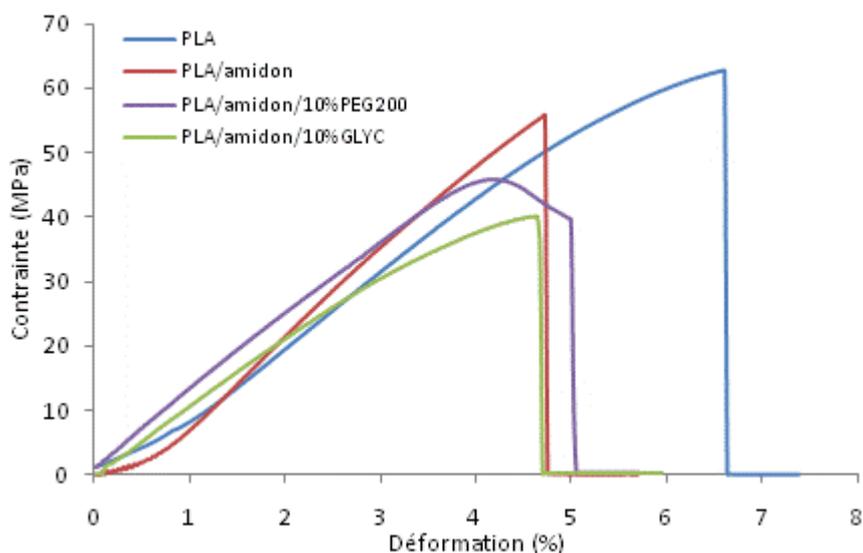


Figure 85 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC

Tableau 24 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon, PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/10%GLYC

| Formulations | σ_r (MPa) | A (%) |
|----------------------|------------------|----------------|
| PLA | 57 (\pm 5) | 7 (\pm 0.5) |
| PLA/amidon | 54 (\pm 5) | 5 (\pm 1) |
| PLA/amidon/10%PEG200 | 35 (\pm 5) | 6 (\pm 1) |
| PLA/amidon/10%GLYC | 39 (\pm 1) | 5 (\pm 3) |

I.1.d. Conclusion

Les photos MEB des mélanges montrent que le PEG200 modifie l'aspect des grains d'amidon dans la matrice polymérique. De plus, l'analyse DSC a révélé une diminution significative de la T_g et de la T_c froide due à l'augmentation de la mobilité des chaînes du polymère dans le cas du PEG200. Une légère déformation plastique est observée sur la courbe contrainte-déformation correspondant à la formulation PLA/Amidon/PEG200. Le glycérol n'a, quant à lui, aucun effet sur la morphologie ni sur le phénomène de transition vitreuse de la formulation PLA/amidon.

Ces résultats montrent que le polyéthylène glycol est un meilleur plastifiant pour la formulation PLA/amidon que le glycérol. L'efficacité du polyéthylène glycol par rapport au glycérol dans le cas de la plastification du PLA seul a par ailleurs déjà été démontrée dans la littérature [26, 191].

Cependant, une quantité de PEG200 de 10% dans le mélange ne semble pas être adaptée pour avoir un impact significatif sur l'allongement à la rupture qui reste inférieur à 10%. Le paragraphe suivant est donc consacré à évaluer l'influence de la quantité de PEG200 sur la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques de la formulation PLA/amidon.

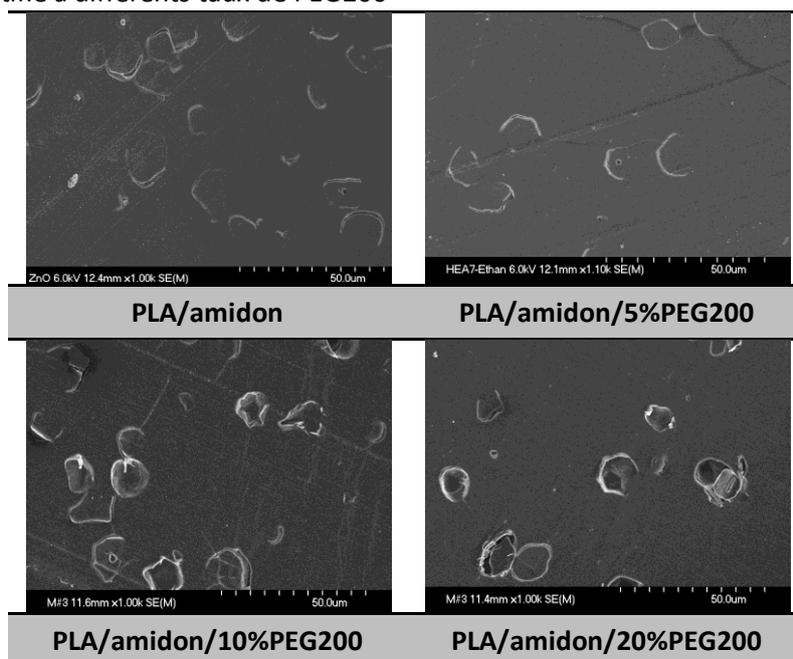
I.2. Influence de la quantité de plastifiant

Dans ce paragraphe, il s'agit d'optimiser la quantité de PEG200 afin d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes pour le mélange PLA/amidon. Pour cela, les formulations PLA/amidon plastifié avec différents taux de PEG200 sont analysées par MEB, DSC et banc de traction.

I.2.a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le Tableau 25 regroupe les photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon plastifié avec différents taux de PEG200. Les grains d'amidon de 10 μm apparaissent clairement sur chaque cliché. On observe deux phases bien distinctes. Si on compare les photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/5%PEG200, le faible taux de PEG200 ne semble pas avoir d'influence sur l'aspect des grains d'amidon dans la matrice. Lorsque le taux de PEG200 augmente, certains grains d'amidon apparaissent déstructurés. La quantité de plastifiant a donc une influence sur la morphologie des mélanges PLA/amidon/plastifiant. Cependant, les clichés des formulations PLA/amidon/10%PEG200 et PLA/amidon/20%PEG200 ne nous permettent pas de constater de différence quant à la dispersion des grains d'amidon dans la matrice.

Tableau 25 : Photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon plastifié à différents taux de PEG200



I.2.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La Figure 86 présente les thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon et PLA/amidon plastifié avec différents taux de PEG200. Les données correspondantes sont regroupées dans le Tableau 26. Dès l'ajout de 5% de PEG 200, la Tg de la formulation PLA/amidon diminue vers les basses températures. Plus le taux de plastifiant est élevé, plus la Tg tend vers la température ambiante pour atteindre 39°C avec 20% de PEG200. La Tc_{froide} diminue également. Les formulations contenant 5% de PEG200 présentent un taux de cristallinité proche du taux de la formulation PLA/amidon. Par contre, lorsque la quantité de plastifiant augmente, le taux de cristallinité augmente pour atteindre 23% pour le mélange PLA/amidon/20%PEG200 contre 7% pour le mélange PLA/amidon.

La diminution de la Tg est due à l'augmentation de la mobilité des chaînes du polymère du fait de la présence du plastifiant. Les plastifiants favorisent la capacité du PLA à cristalliser [192], la température de cristallisation froide diminue, le pic associé devient plus étroit et le taux de cristallinité augmente. Ces effets sont accentués avec l'augmentation du taux de plastifiant.

La quantité de plastifiant a peu d'influence sur la Tf du mélange PLA/amidon. Sur les thermogrammes DSC, on observe cependant une évolution des pics associés à la Tf en fonction de la quantité de PEG200. Le premier pic endothermique diminue progressivement en intensité jusqu'à disparaître totalement lorsque la quantité de PEG200 atteint 20% dans le mélange PLA/amidon. Les cristaux formés pendant la cristallisation froide sont donc de plus en plus parfaits et/ou de plus en plus épais lorsque la quantité de PEG200 augmente.

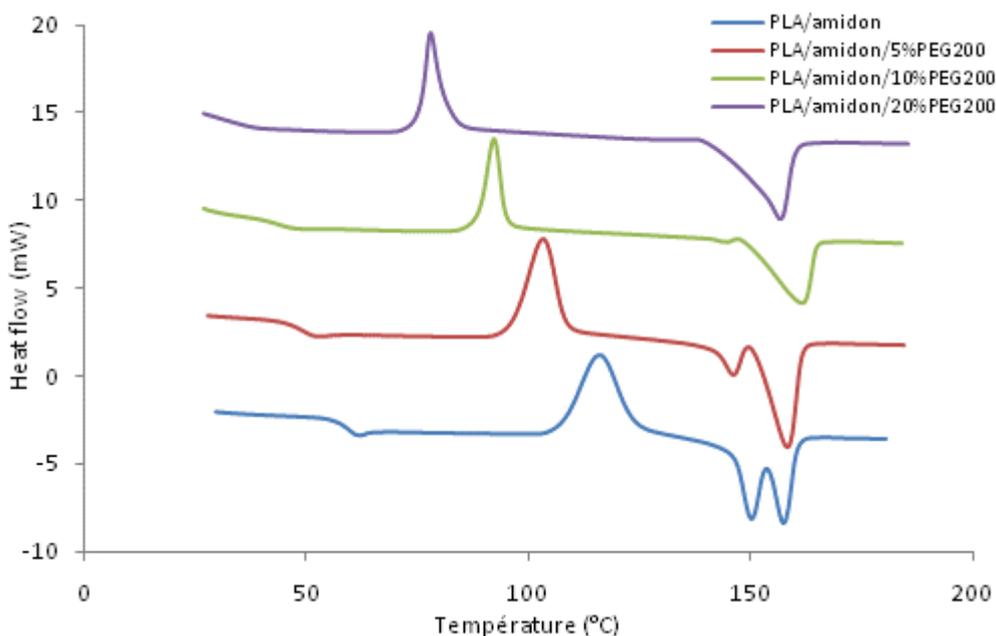


Figure 86 : Thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200

Tableau 26 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200

| Formulations | Tg | Tc froide | Tf | χc (%) |
|----------------------|----|-----------|-----|--------|
| PLA | 60 | 129 | 154 | 1 |
| PLA/amidon | 62 | 115 | 157 | 7 |
| PLA/amidon/5%PEG200 | 52 | 103 | 158 | 6 |
| PLA/amidon/10%PEG200 | 43 | 88 | 157 | 11 |
| PLA/amidon/20%PEG200 | 39 | 81 | 157 | 23 |

Il est généralement admis que si les thermogrammes DSC ne présentent pas de deuxième température de transition vitreuse, on peut en déduire que le polymère et le plastifiant sont miscibles [191]. Des mesures à basse température (jusqu'à -70°C) ont été réalisées sur les mélanges PLA/amidon/plastifiant et les thermogrammes associés (non présentés) n'ont révélé aucune température de transition vitreuse supplémentaire. D'après ces résultats, le PEG200 et le PLA seraient donc miscibles. Cependant, la séparation de phase correspond à un très petit domaine (moins de 20 nm) qui peut ne pas être détecté par cette technique. De plus, d'après la littérature, certains plastifiants présenteraient une limite de miscibilité avec le PLA [191]. Afin d'approfondir cette remarque, il est possible de comparer les valeurs de Tg expérimentales et celles calculées à partir d'équations théoriques. En effet, plusieurs équations empiriques peuvent être utilisées pour estimer les températures de transition vitreuse de mélanges de polymères miscibles. Parmi elles, l'équation de Fox [193] (Eq. (14)) peut être utilisée:

$$\text{Eq. (14)} \quad \frac{1}{Tg} = \frac{w1}{Tg1} + \frac{w2}{Tg2}$$

Où T_g est la température de transition vitreuse du mélange, T_{g1} et T_{g2} sont les températures de transition vitreuse de chacun des composés du mélange et w_1 et w_2 leurs fractions massiques. Les températures sont exprimées en Kelvin (°K).

La Figure 87 montre que jusqu'à une quantité de 10% de PEG200 dans le mélange PLA/amidon, les valeurs expérimentales sont en accord avec celles théoriquement attendues à partir de l'équation de Fox. Par contre, pour la formulation PLA/amidon/20%PEG200, les valeurs théoriques et expérimentales sont différentes. Le PLA et le PEG200 présentent donc une limite de miscibilité à partir de 20% environ.

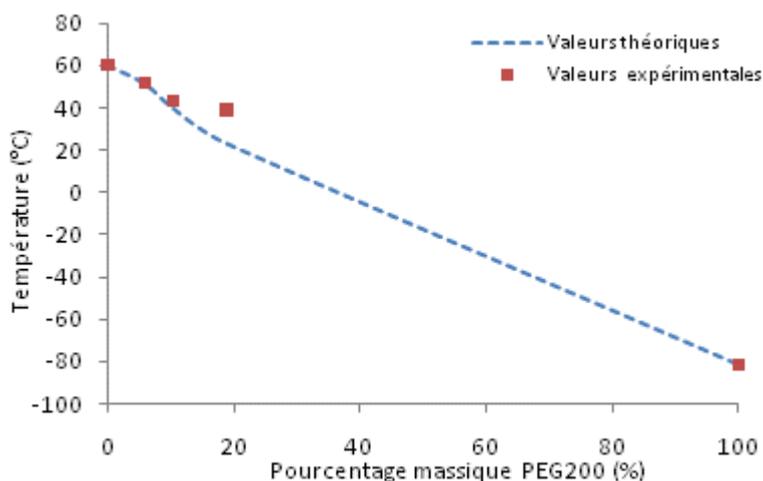


Figure 87 : Température de transition vitreuse de la formulation PLA/amidon/PEG200 (la courbe en pointillés est obtenue à partir de l'équation de Fox)

I.2.c. Evaluation des propriétés mécaniques

Les courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon et PLA/amidon plastifié avec différents taux de PEG200 sont présentées sur la Figure 88. Les données déterminées à partir des courbes sont regroupées dans le Tableau 27. D'après les résultats obtenus, aucune augmentation de l'allongement à la rupture n'est observée. Des valeurs de contrainte et de déformation à la rupture très faibles sont mesurées pour la formulation PLA/amidon/20%PEG200 qui s'explique par une séparation de phase observée entre le PEG200 et le PLA comme démontré dans le paragraphe précédent. Le PEG200 ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques de la formulation PLA/amidon. Les matériaux restent fragiles et cassants.

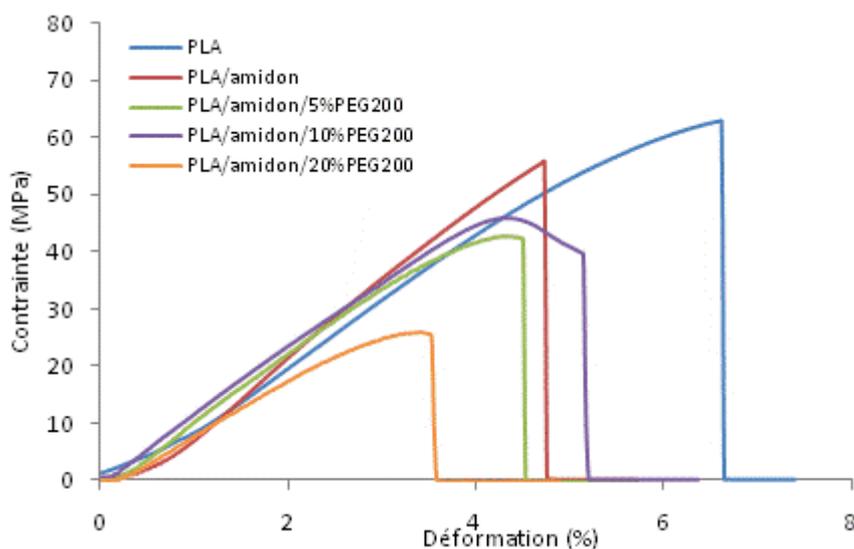


Figure 88 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200 à différents taux de plastifiant

Tableau 27 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG200 à différents taux de plastifiant

| Formulations | σ_r (MPa) | A (%) |
|----------------------|------------------|-----------------|
| PLA | 57 (± 5) | 7 (± 0.5) |
| PLA/amidon | 54 (± 5) | 5 (± 1) |
| PLA/amidon/5%PEG200 | 43 (± 0.5) | 5 (± 0.5) |
| PLA/amidon/10%PEG200 | 35 (± 5) | 6 (± 1) |
| PLA/amidon/20%PEG200 | 27 (± 2) | 4 (± 0.5) |

I.2.d. Conclusion

Le PEG200 a un impact important sur la mobilité des chaînes du PLA et il en résulte une diminution importante de la T_g et de la T_c froide. Cet effet est d'autant plus visible avec l'augmentation du taux de plastifiant dans la formulation. Par ailleurs, les données obtenues à partir des tests de traction effectués sur les échantillons PLA/amidon/PEG200 ne montrent pas d'amélioration des propriétés mécaniques par rapport à la formulation PLA/amidon. Il a été également montré qu'à partir de 20% de PEG200 dans la formulation PLA/amidon, le PLA et le plastifiant présentent une limite de miscibilité. Les petites molécules de plastifiant migrent de l'intérieur de l'échantillon vers la surface du fait de la faible masse molaire du PEG200 par rapport à celle du PLA. On observe une démixtion du plastifiant conduisant à l'obtention d'un matériau fragile. Ceci est confirmé par l'aspect visqueux observé à la surface des éprouvettes de traction. Une stratégie qui permettrait de pallier ce problème consiste à utiliser des plastifiants de masses molaires plus élevées tout en gardant la même structure chimique.

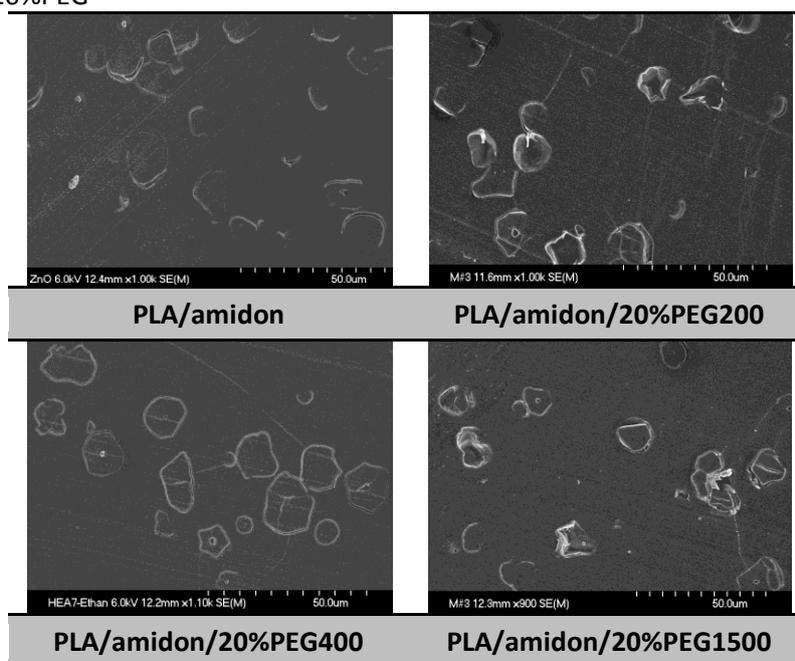
I.3. Influence de la masse molaire du plastifiant

L'influence de la masse molaire du polyéthylène glycol sur les caractéristiques physico-chimiques des formulations PLA/amidon plastifié est évaluée par MEB, DSC et test de traction.

I.3.a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon plastifié avec des polyéthylènes glycol de différentes masses molaires sont présentées dans le Tableau 28. Seules les photos MEB correspondants aux formulations PLA/amidon/PEG200 et PLA/amidon/PEG1500 présentent des grains d'amidon légèrement déstructurés qui laisserait supposer à un effet plastifiant du PEG200 et du PEG1500.

Tableau 28 : Photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/20%PEG



I.3.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Comme le montre la Figure 89 et le Tableau 29, quelle que soit la masse molaires du PEG une diminution de la T_g et de la T_c froide de la formulation PLA/amidon est observée. Les températures les plus faibles sont obtenues avec le PEG200. Un seul pic endothermique attribué à la température de fusion est observé pour les formulations PLA/amidon/plastifiant. Ce résultat montre que, quelle que soit la masse molaire, le PEG permet une très grande mobilité des chaînes du polymère ce qui favorise la cristallisation et la formation de cristaux épais et/ou parfaits. De plus la T_f et le taux de cristallinité du mélange PLA/amidon augmentent légèrement avec la masse molaire. Les PEG possédant des chaînes moléculaires plus longues permettent donc d'augmenter la capacité du PLA à cristalliser. En effet, Piorkowska et al. ont montré que l'augmentation de la masse molaire

favorisait la cinétique de formation des sphérulites du PLA ainsi que l'augmentation de leur taille [194].

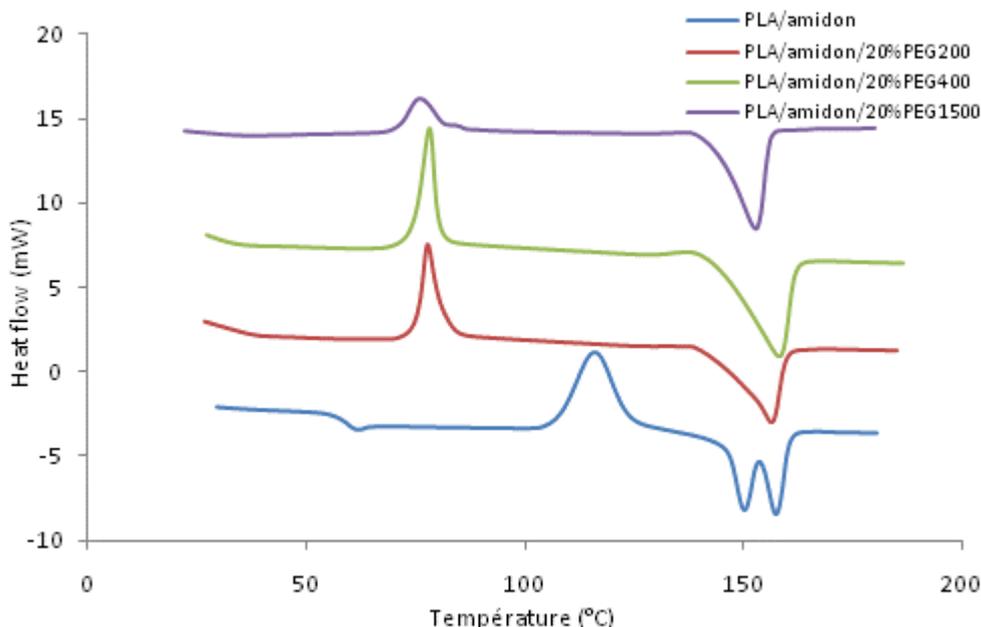


Figure 89 : Thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires

Tableau 29 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires

| Formulations | Tg | Tc froide | Tf | χ_c (%) |
|-----------------------|----|-----------|-----|--------------|
| PLA | 60 | 129 | 154 | 1 |
| PLA/amidon | 62 | 115 | 157 | 7 |
| PLA/amidon/20%PEG200 | 39 | 81 | 157 | 23 |
| PLA/amidon/20%PEG400 | 33 | 80 | 159 | 24 |
| PLA/amidon/20%PEG1500 | 32 | 76 | 161 | 27 |

I.3.c. Evaluation des propriétés mécaniques

Les courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires sont présentées Figure 90. La contrainte maximum (σ_m), la contrainte à la rupture (σ_r) et l'allongement à la rupture (A) obtenus à partir des courbes contrainte-déformation sont regroupés dans le Tableau 30. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, le PEG200 ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques de la formulation PLA/amidon. Les courbes contrainte-déformation associées aux formulations PLA/amidon/PEG400 et PLA/amidon/PEG1500 présentent une déformation plastique. Dans ce cas, la valeur de la contrainte à la rupture est différente de celle de la contrainte maximum. La contrainte à la rupture est respectivement de 29 et 16 MPa et la contrainte maximum est respectivement 36 et 22 MPa pour les formulations PLA/amidon/PEG400 et PLA/amidon/PEG1500. L'ajout de PEG400 et de PEG1500 permet d'atteindre un allongement à la rupture respectivement de 13 et 17% contre 5% pour la

formulation PLA/amidon. Les plastifiants PEG400 et PEG1500 entraînent donc une diminution de la résistance mécanique et une augmentation du taux de déformation de la formulation PLA/amidon est observée, on obtient des matériaux ductiles.

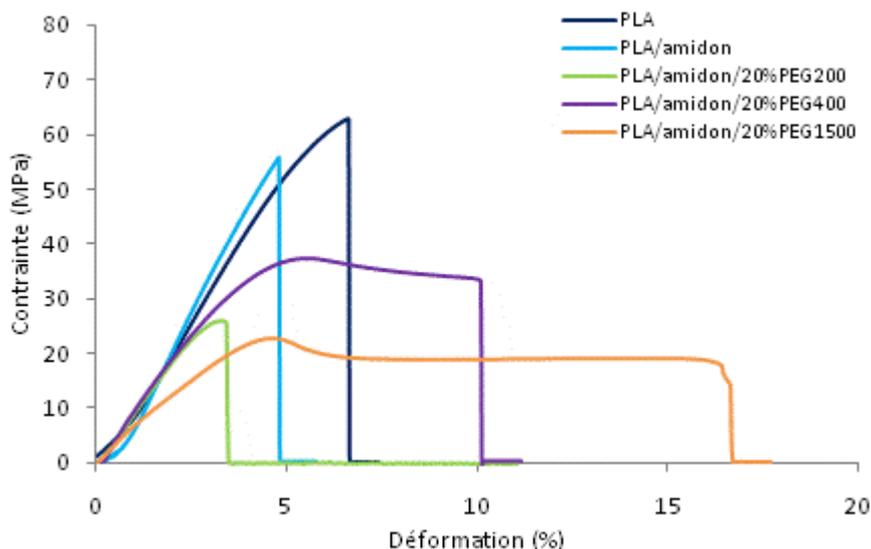


Figure 90 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour le PLA et les formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires

Tableau 30 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon/PEG de différentes masses molaires

| Formulations | σ_m (MPa) | σ_r (MPa) | A (%) |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|
| PLA | 57 (\pm 5) | 57 (\pm 5) | 7 (\pm 0.5) |
| PLA/amidon | 54 (\pm 5) | 54 (\pm 5) | 5 (\pm 1) |
| PLA/amidon/20%PEG200 | 27 (\pm 2) | 27 (\pm 2) | 4 (\pm 0.5) |
| PLA/amidon/20%PEG400 | 36 (\pm 2) | 29 (\pm 7) | 13 (\pm 5) |
| PLA/amidon/20%PEG1500 | 22 (\pm 2) | 16 (\pm 5) | 17 (\pm 4) |

I.3.d. Conclusion

Les photos MEB des mélanges PLA/amidon/PEG montrent une faible déstructuration des grains. Cependant, deux phases bien distinctes sont observées sur les clichés MEB. Les thermogrammes DSC révèlent une augmentation de la mobilité des chaînes des polymères avec la présence de plastifiant qui se traduit par une diminution de la T_g vers la température ambiante. Les valeurs de T_g mesurées dépendent de la masse molaire du polyéthylène glycol utilisé. Il est à noter que le PEG400 et le PEG1500 permettent d'augmenter l'allongement à la rupture du mélange PLA/amidon. On obtient un matériau souple et ductile. Aucune séparation de phase n'est observée sur les thermogrammes DSC des formulations PLA/amidon/20%PEG400 et PLA/amidon/20%PEG1500 même à basse température (mesure DSC réalisée jusque -70°C mais non présentée). Ceci est confirmé visuellement par l'aspect des éprouvettes de traction correspondant à ces formulations. Le polyéthylène glycol est le plastifiant le plus adapté pour le PLA et l'utilisation d'un PEG avec une masse molaire suffisamment élevée permet de pallier les problèmes de démixtion.

I.4. Propriétés RF de la formulation PLA/APP/amidon/plastifiant

Le paragraphe précédent a permis de montrer que 20% de PEG1500 permettait d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange PLA/amidon. Le but étant d'utiliser l'amidon plastifié dans une formulation RF, il est nécessaire d'évaluer l'influence du plastifiant sur les propriétés retard au feu de la formulation PLA/APP/amidon/20%PEG1500 (PLA/APP/amidon/plastifiant).

La Figure 91 présente les valeurs de LOI obtenues pour cette formulation ainsi que sa classification suivant le test UL 94-V. Les résultats sont comparés aux valeurs précédemment obtenues (voir Chapitre 3. Ignifugation de l'acide polylactique). Il est intéressant de remarquer que la plastification de l'amidon par l'ajout de polyéthylène glycol ne modifie quasiment pas les propriétés feu du mélange PLA/APP/amidon. La formulation PLA/APP/amidon/plastifiant permet d'atteindre un LOI de 45 vol.-% et est classée V-0.

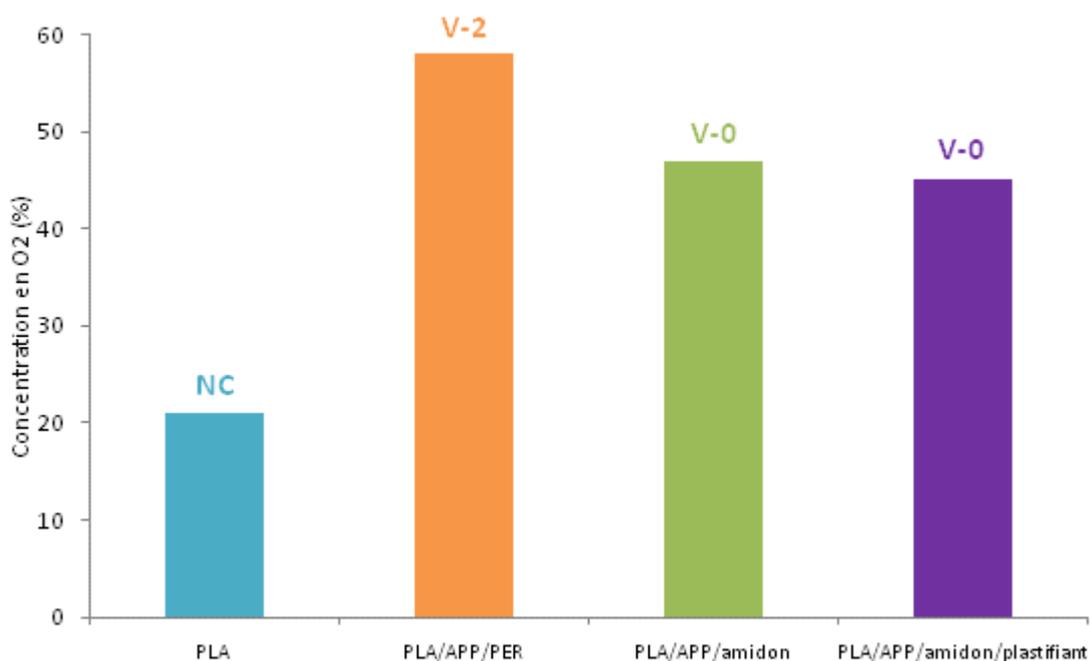


Figure 91 : Indice Limite d'Oxygène et classification des matériaux suivant la norme UL 94-V

I.5. Conclusion

Les photos MEB du mélange PLA/amidon montrent deux phases non miscibles : l'amidon étant la phase dispersée et le polymère représente la matrice. L'amidon crée alors des amorces de fissurations lorsque les échantillons à base de PLA et d'amidon sont soumis aux essais de traction ce qui entraîne une diminution de la contrainte à la rupture du PLA pur. La diminution de l'allongement à la rupture est liée à la faible adhésion interfaciale entre le PLA et l'amidon. Les mélanges PLA/amidon donnent donc un matériau fragile et cassant.

Pour pallier ce problème, la plastification du mélange PLA/amidon a été envisagée et différents paramètres (type de plastifiant, quantité, masse molaire) ont été étudiés afin de développer une formulation possédant des caractéristiques mécaniques satisfaisantes. Cette étude a permis de montrer que le polyéthylène glycol est un plastifiant efficace. L'ajout de 10% de PEG200 au mélange PLA/amidon permet d'augmenter la mobilité des chaînes du

polymère (diminution de la T_g et de la T_c froide observée sur les thermogrammes DSC). Ce résultat est cohérent avec la courbe contrainte-déformation obtenue pour la formulation PLA/amidon/10%PEG200, qui présente un petit domaine de déformation plastique. Cependant la quantité de plastifiant n'est pas suffisamment élevée pour permettre une augmentation importante de l'allongement à la rupture du mélange PLA/amidon. Il a également été montré que le PEG200 présente une limite de miscibilité autour de 20% qui se traduit par une migration du plastifiant à la surface du matériau. On perd alors l'effet attendu du plastifiant. L'utilisation d'un polyéthylène glycol avec une masse molaire de 1500g/mol a alors été envisagée et une diminution de la T_g du mélange PLA/amidon vers la température ambiante et une augmentation importante de l'allongement à la rupture ont été observées. On obtient alors un matériau ductile. De plus, il est intéressant de noter que le plastifiant ne modifie pas les performances feu de la formulation intumescente PLA/APP/amidon.

La plastification du mélange PLA/amidon permet donc d'obtenir un matériau plus flexible mais les photos MEB des mélanges PLA/amidon/plastifiant présentent dans tous les cas deux phases bien distinctes sans cohésion interfaciale. L'acétylation apparaît donc comme une voie qui pourrait permettre d'obtenir un mélange PLA/amidon plus homogène.

II. Modification chimique de l'amidon

Le paragraphe précédent a permis d'étudier l'effet de la plastification sur les mélanges PLA/amidon et d'identifier le plastifiant qui permet d'obtenir les meilleurs résultats en termes d'allongement à la rupture. Cependant, ceci implique de modifier la formulation initiale. Ainsi, une voie qui peut s'avérer intéressante concerne la fonctionnalisation de surface de l'amidon et en particulier, l'acétylation. Cette méthode consiste à substituer une partie des groupements hydroxyles de l'unité glucose par des groupements acétyles afin d'obtenir un amidon plus hydrophobe [195] et thermodynamiquement compatible avec le PLA [196]. Dans ce paragraphe, l'amidon acétylé est caractérisé en fonction du degré de substitution obtenu et les propriétés des mélanges PLA/amidon acétylé sont évaluées.

II.1. Synthèse et caractérisation de l'amidon acétylé

Des amidons acétylés ont été préparés avec différents degrés de substitution (DS) en faisant varier le type de synthèse (classique ou microonde) et les paramètres correspondants (température, temps, puissance). Les caractéristiques chimiques des amidons acétylés ont été étudiées suivant diverses analyses (IRTF, RMN, DRX).

II.1.a. Mesure du degré de substitution (DS) de l'amidon acétylé

Les différents DS obtenus après acétylation de l'amidon de maïs selon la synthèse classique et la synthèse microonde sont reportés dans le Tableau 31. Les mesures du DS pour la synthèse assistée par microonde notée SM1 par dosage pH-métrique et par dosage RMN ^1H donnent les mêmes résultats. Dans la suite de l'étude, l'analyse RMN ^1H , méthode rapide pour doser l'amidon acétylé, sera privilégiée. Au vu des valeurs obtenues et des paramètres

utilisés, l'utilisation des microondes semble être plus efficace qu'un chauffage classique pour obtenir un DS autour de 1.5. Ainsi une brève étude est réalisée afin d'évaluer l'influence des paramètres de synthèse microonde sur le DS.

Tableau 31 : Degré de substitution de l'amidon de maïs acétylé obtenu suivant différents mode de synthèse

| Synthèse | Dosage | Degré de substitution (DS) |
|--|---------------------------|----------------------------|
| Synthèse microonde (SM1) T=165°C, P=200W, tps=25 min | Dosage pH-métrique | 0.43 |
| | Dosage RMN ¹ H | 0.5 |
| Synthèse microonde (SM2) T=175°C, P=200W, tps=25 min | Dosage RMN ¹ H | 1.5 |
| Synthèse classique (SC) T= 130°C, tps=3h | Dosage RMN ¹ H | 1.62 |

Lors de la synthèse assistée par microonde, il est possible de faire varier la température, la puissance des microondes et le temps de réaction. Le Tableau 32 montre que le DS de l'amidon de maïs acétylé varie suivant les paramètres utilisés. Si on considère une puissance et un temps de réaction constant et si la température augmente de 10°C, le DS passe de 0.5 à 1.5. Par contre, si la puissance et le temps de réaction sont trop élevés, le DS reste faible. La température semble être le paramètre le plus influent sur le DS de l'amidon acétylé. La synthèse notée SM2 permet d'obtenir le DS le plus important.

Tableau 32 : Degré de substitution de l'amidon de maïs acétylé suivant différents paramètres en synthèse microonde

| Synthèse microonde | Température (°C) | Puissance (W) | Temps (min) | Degré de substitution (DS) |
|--------------------|------------------|---------------|-------------|----------------------------|
| SM1 | 165 | 200 | 25 | 0.50 |
| SM2 | 175 | 200 | 25 | 1.50 |
| SM3 | 175 | 300 | 25 | 0.54 |

Le Tableau 33 regroupe les DS obtenus pour différents taux d'amylose contenue dans l'amidon. L'acétylation de l'amidon de maïs permet d'obtenir un DS de 0.5 contre 0.35 pour l'amidon de pomme de terre et 0.74 pour l'amidon de maïs enrichi et ceci, avec les mêmes conditions de synthèse. Le DS augmente donc avec le taux d'amylose contenu dans l'amidon. L'amylose ayant une structure linéaire, les groupements hydroxyles sont plus disponibles pour être acétylés et donc, l'acétylation est plus efficace.

Tableau 33 : Degré de substitution de l'amidon acétylé suivant le taux d'amylose contenu dans l'amidon avec T=165°C, P=200W et tps=25 min

| Synthèse microonde | Amidon | Quantité d'amylose (%) | Degré de substitution (DS) |
|--------------------|----------------|------------------------|----------------------------|
| SM1 | Maïs | 25 | 0.50 |
| SM4 | Pomme de terre | 23 | 0.35 |
| SM5 | Maïs | 60 | 0.74 |

Afin d'analyser la structure chimique de l'amidon acétylé, des analyses par infrarouge, RMN du liquide et DRX ont été réalisées sur l'amidon acétylé avec des DS variant de 0.5 à 3. Les amidons acétylés avec des DS de 0.5 et 1.5 ont été préparés au laboratoire à partir d'amidon de maïs natif et via la synthèse assistée par microonde. L'amidon acétylé avec un DS égal à 3 a été fourni par Roquette.

II.1.b. Analyse infrarouge à transformer de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges de l'amidon natif et des amidons acétylés sont présentés sur la Figure 92. Sur le spectre de l'amidon natif, la large bande à 3250 cm^{-1} est due à la présence de groupements hydroxyles. Différentes valeurs d'absorbance sont observées à 1142, 1053 et 991 cm^{-1} et peuvent être attribuées à la vibration des liaisons C–O. D'autres bandes à 918, 843, 712, 675 et 520 cm^{-1} correspondent à la vibration du cycle glucose. Sur les spectres des amidons acétylés, de nouvelles bandes apparaissent à 1700, 1400, 1360 et 1230 cm^{-1} correspondant respectivement à la présence de groupements C=O, à la vibration antisymétrique de CH_3 , à la vibration symétrique de CH_3 et à la vibration de la liaison C–O du groupement acétyle. Ces nouvelles bandes d'absorption suggèrent la formation d'amidon acétylé pendant le procédé d'estérification [19]. Avec l'augmentation du DS, l'intensité des pics à 3250 , 1142 et 1054 cm^{-1} va diminuer et disparaître quand le DS atteint 3. Ce résultat montre que les groupements hydroxyles participent à la réaction. De plus, l'intensité des pics caractéristiques des groupements méthyles et carbonyles augment avec le DS.

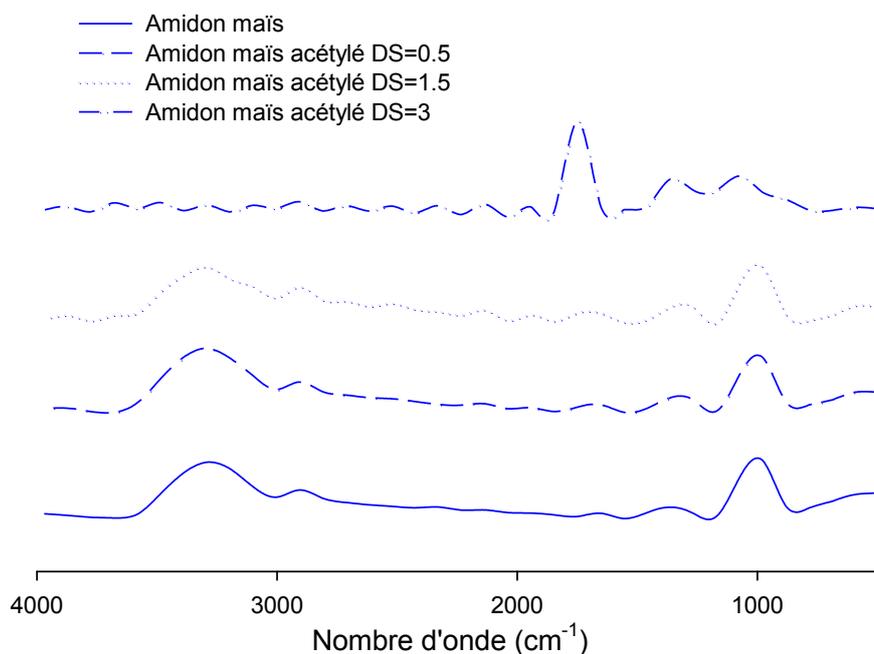


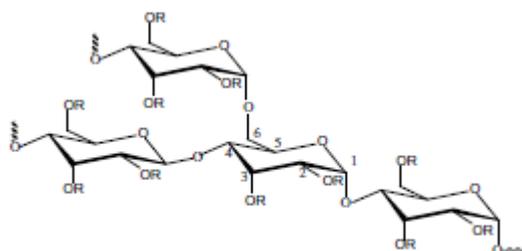
Figure 92 : Spectres infrarouge de l'amidon natif et des amidons acétylés à des degrés de substitution (DS) égaux à 0.5, 1.5 et 3

II.1.c. Analyse RMN ^1H du liquide

L'analyse RMN ^1H permet d'identifier les protons caractéristiques de l'amidon natif, les résultats sont regroupés dans le Tableau 34. Les déplacements chimiques à 3.35, 3.67, 3.30, 3.59, 3.07, 3.64 et 3.46 ppm correspondent respectivement aux protons H-4, H-3, H-2, H-5, H-4 (groupe de fin), H-6',6 (1-4) et H-6,6' (1-6). Les déplacements chimiques des protons H-1 et OH-2, 3, 6 sont respectivement égaux à 5.11, 5.40, 5.50 et 4.59 ppm [88].

Tableau 34 : Attribution des déplacements chimique des pics RMN ^1H caractéristiques de l'amidon natif

| Attribution | Déplacement chimique (ppm) |
|---------------------|----------------------------|
| H-1 | 5.11 |
| H-2 | 3.30 |
| H-3 | 3.67 |
| H-4 | 3.35 |
| H-4 (groupe de fin) | 3.07 |
| H-5 | 3.59 |
| H-6,6' (1-4) | 3.64 |
| H-6,6' (1-6) | 3.46 |
| OH-2 | 5.40 |
| OH-3 | 5.50 |
| OH-6 | 4.59 |



Le procédé d'estérification entraîne l'introduction de groupements acétyles dans l'amidon et donc, la résonance des protons du cycle glucose est modifiée par rapport à l'amidon natif. Les spectres RMN ^1H des amidons acétylés sont présentés sur la Figure 93 et l'attribution des déplacements chimiques des protons est regroupée dans le Tableau 35. Les spectres des amidons acétylés avec un DS de 0.5 et 1.5 présentent encore des pics caractéristiques des unités glucose ce qui montre que seulement une partie des groupements hydroxyles (ceux dont le déplacement chimique est compris entre 3.24 et 3.66 ppm) participe au processus d'estérification ; l'environnement chimique des autres protons de l'unité glucose n'est pas modifié. De nouveaux pics apparaissent à 4.74, 4.32-4.17 et 3.96 ppm correspondant respectivement aux signaux de H-3, H-2, H-6,6' et H-4,5 des protons de l'amidon acétylé. Les protons du groupement méthyle du substituant acétyle apparaissent également autour de 2 ppm. Les déplacements chimiques à 5.40, 5.50 et 4.59 ppm attribuables aux protons des groupements hydroxyles sont observés sur les spectres des amidons acétylés avec un faible DS et sur le spectre de l'amidon natif. Les pics caractéristiques des groupements hydroxyles ont disparu sur le spectre de l'amidon acétylé avec un DS=3. La comparaison de ce spectre avec celui de l'amidon natif montre que l'environnement chimique de tous les protons a été modifié. Il y a apparition des protons caractéristiques de l'amidon acétylé. Ces résultats montrent que l'amidon a bien été acétylé et l'analyse par RMN ^1H permet de quantifier le DS.

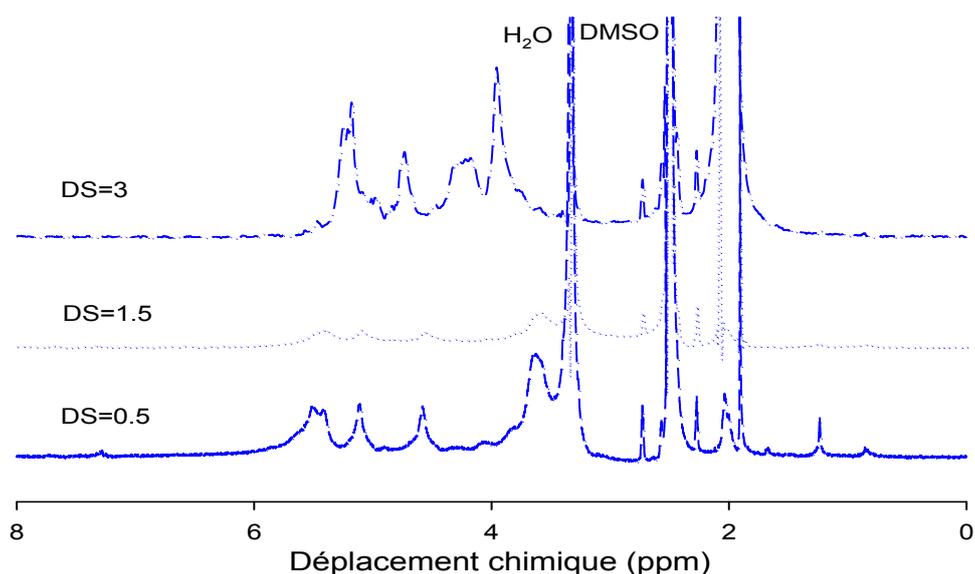


Figure 93 : Spectres ^1H RMN des amidons acétylés à différents degrés de substitution

Tableau 35 : Attribution des déplacements chimiques pour les protons des amidons acétylés

| Attribution | Déplacement chimique (ppm) | | |
|-------------|----------------------------|-----------|-----------|
| | DS=0.5 | DS=1.5 | DS=3 |
| H-1 | 5.11 | 5.11 | 5.11 |
| H-2 | 4.74 | 4.74 | 4.74 |
| H-3 | 5.4 | 5.4 | 5.4 |
| H-4,5 | 3.96 | 3.96 | 3.96 |
| H-6,6' | 4.32-4.17 | 4.32-4.17 | 4.32-4.17 |
| OH-3 | 5.5 | 5.42 | - |
| OH-2 | | 5.46 | - |
| OH-6 | 4.58 | 4.56 | - |
| -CH3 | 2.08-2.01 | 2.08-1.99 | 2.08-1.99 |

II.1.d. DRX

Des analyses DRX ont été effectuées sur l'amidon natif et sur les amidons acétylés afin d'évaluer l'influence de la fonctionnalisation sur la cristallinité de l'amidon. Les diffractogrammes correspondant sont présentés sur la Figure 94. L'amidon est constitué de grains semi-cristallins avec différents taux de cristallinité. Il existe principalement deux formes cristallines, la forme A (système cristallin de type monoclinique) et la forme B (système cristallin avec une maille de type hexagonal) (Figure 95) [15]. L'amidon natif présente des pics de diffraction à 15, 17, 18 et 23° qui correspondent à un système cristallin de type A [176]. Les amidons acétylés DS=0.5 et DS=1.5 présentent les mêmes pics de diffraction que l'amidon natif. Par contre, lorsque le DS atteint 3, deux nouveaux pics de diffraction apparaissent à 9 et 20° caractéristiques de l'amidon acétylé [197]. L'analyse DRX montre donc que le procédé d'estérification entraîne la destruction de la forme cristalline de l'amidon natif et une nouvelle structure apparaît qui n'a pas encore été définie dans la littérature.

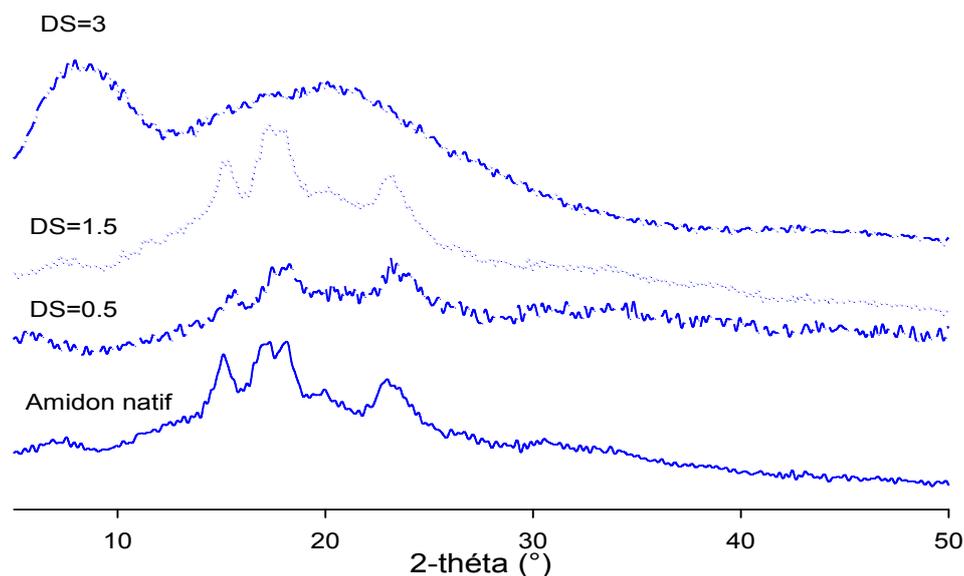


Figure 94 : Diffractogrammes de l'amidon natif et des amidons acétylés à des DS de 0.5, 1.5 et 3

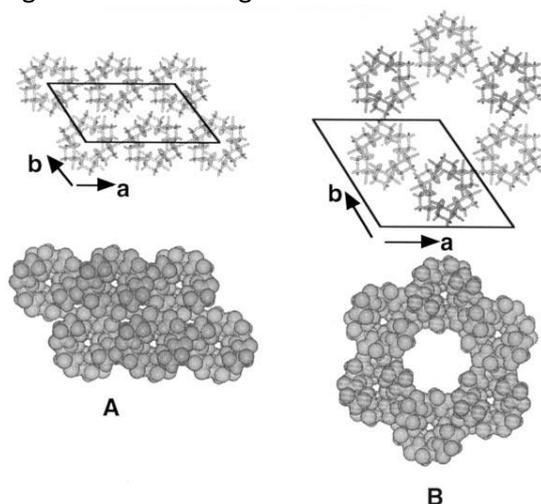


Figure 95 : Représentation schématique des deux formes cristallines de l'amidon [15]

Des amidons acétylés avec différents degrés de substitution (DS) ont donc été synthétisés et leurs structures chimiques ont été étudiées par IRTF, RMN ^1H et DRX. Le mode de synthèse et les paramètres correspondants ont une influence directe sur le DS des amidons acétylés obtenus. Au laboratoire, il a été possible de synthétiser de l'amidon acétylé avec un DS au maximum égal à 1.62 dans le cas d'une synthèse classique et égal à 1.5 avec un chauffage assisté par microonde. L'analyse IRTF montre que l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la fonction acétyle augmente avec le DS et que celles attribuables aux fonctions hydroxyles disparaissent lorsque le DS est égal à 3. La spectrométrie par RMN ^1H permet de confirmer que l'amidon a bien été acétylé et cette technique permet également de quantifier précisément le DS. L'analyse DRX indique que l'acétylation entraîne la formation d'une nouvelle structure cristalline et celle de l'amidon natif disparaît.

II.2. Evaluation des propriétés du mélange PLA/amidon acétylé

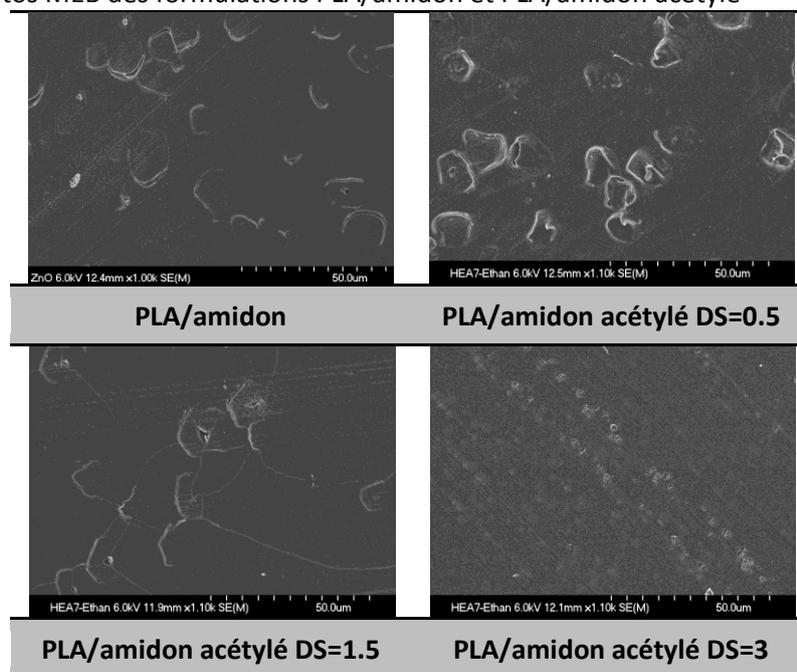
Pour étudier l'influence du degré d'acétylation sur la dispersion des grains d'amidon dans le polymère, des analyses MEB, DSC et des tests de traction ont été réalisées sur les

formulations préparées à base d'un mélange de PLA et d'amidon ayant des DS égaux à 0.5, 1.5 et 3.

II.2.a. MEB

Les photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé sont présentées dans le Tableau 36. Lorsque le DS reste inférieur ou égal à 1.5, les grains d'amidon acétylé apparaissent clairement sur chaque cliché avec un contraste blanc comme observé dans le cas des grains d'amidon natif ce qui laisse supposer que, dans ce cas, l'acétylation n'a pas modifié l'homogénéité des mélanges PLA/amidon. De même, le diamètre des grains d'amidon acétylé reste égal à environ 10 μm . Lorsque le degré d'acétylation est maximum (DS=3), l'interface entre les grains d'amidon et la matrice est peu visible. On obtient un mélange homogène. Un degré d'acétylation élevé permet donc d'augmenter la compatibilité entre les deux polymères ce qui permet une meilleure dispersion de l'amidon dans le PLA.

Tableau 36 : Photos MEB des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé



II.2.b. DSC

Des analyses DSC ont été réalisées sur les matériaux PLA/amidon acétylé afin d'évaluer l'influence du DS sur les températures caractéristiques et le taux de cristallinité des formulations (Figure 96). Les données correspondantes sont regroupées dans le Tableau 37. Pour toutes les formulations, la T_g se situe autour de 60°C. Le DS n'a donc pas d'influence sur cette température.

La $T_{c \text{ froide}}$ et la T_f des mélanges PLA/amidon acétylé DS=0.5 et PLA/amidon acétylé DS=1.5 augmentent avec le degré de substitution de l'amidon acétylé par rapport à celles du mélange PLA/amidon. Le taux de cristallinité reste autour de 7%.

Pour la formulation PLA/amidon acétylé DS=3, le thermogramme DSC présente un pic de cristallisation à 129°C très large et de faible intensité contre 115°C pour la formulation PLA/amidon. Le taux de cristallinité est de 1% (comme celui du PLA pur), ce qui correspond à un matériau quasiment amorphe, et la température de fusion est de 151°C contre 157°C pour le mélange PLA/amidon.

L'augmentation de la $T_{c \text{ froide}}$ montre que l'acétylation modifie la dispersion des grains d'amidon dans le polymère (voir photos MEB paragraphe précédent) ce qui retarde le processus de cristallisation du PLA et limite la formation et/ou le développement de la taille des cristaux. Dans le cas des mélanges PLA/amidon acétylé DS=0.5 et PLA/amidon acétylé DS=1.5, l'augmentation de la T_f peut être liée à la présence de cristaux épais. En effet, les grains d'amidon apparaissent être des sites de nucléation dans le polymère. Ainsi il est raisonnable de penser que si l'acétylation permet une meilleure affinité alors le développement des cristaux est plus facile.

Dans le cas du mélange PLA/amidon acétylé DS=3, la diminution de la T_f peut s'expliquer par la présence de cristaux plus petits mais également par l'apparition d'interactions thermodynamiquement favorables entre le PLA et l'amidon [187]. Les valeurs des températures caractéristiques et du taux de cristallinité de la formulation contenant l'amidon acétylé avec un DS=3 sont proches de celles du PLA pur. Dans ce cas, il est donc possible de supposer qu'une bonne compatibilité de l'amidon acétylé dans le polymère est obtenue.

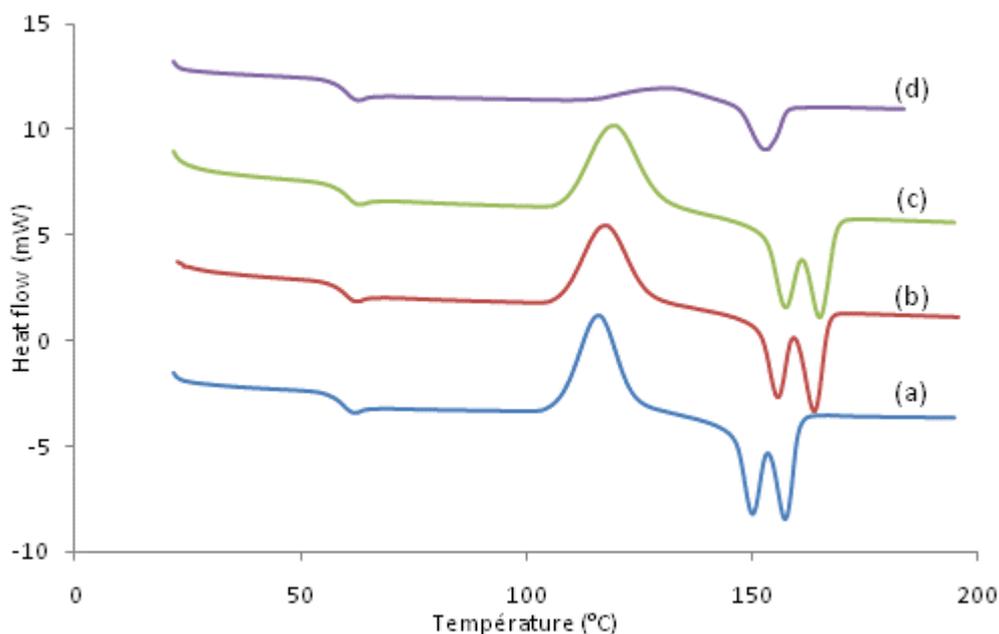


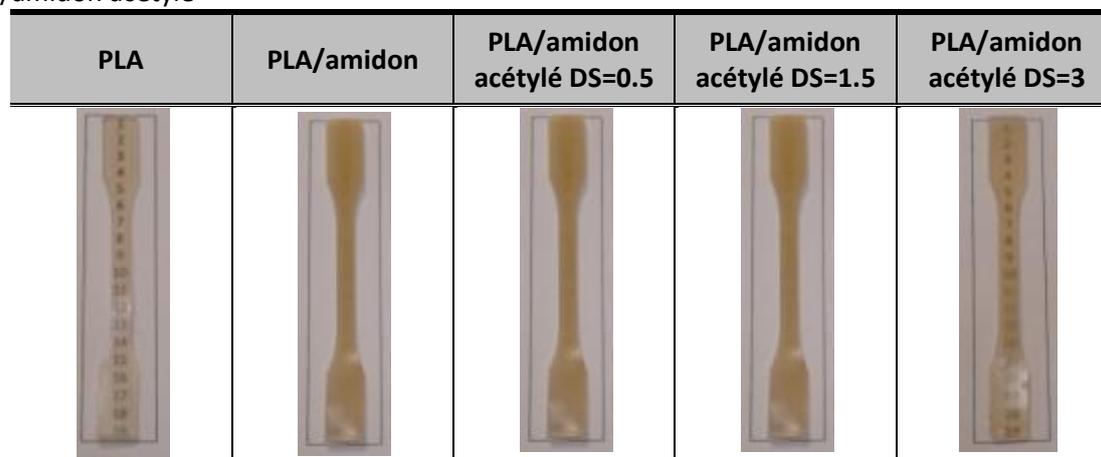
Figure 96 : Thermogrammes DSC obtenues pour les formulations (a) PLA/amidon, (b) PLA/amidon acétylé DS=0.5, (c) PLA/ amidon acétylé DS=1.5 et (d) PLA/amidon acétylé DS=3 (exo ↑).

Tableau 37 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé

| Formulations | Tg | Tc froide | Tf | χc (%) |
|---------------------------|----|-----------|-----|--------|
| PLA | 60 | 129 | 154 | 1 |
| PLA/amidon | 62 | 115 | 157 | 7 |
| PLA/amidon acétylé DS=0.5 | 62 | 118 | 164 | 6 |
| PLA/amidon acétylé DS=1.5 | 63 | 119 | 165 | 7 |
| PLA/amidon acétylé DS=3 | 61 | 129 | 151 | 1 |

Le Tableau 38 présente les photos des éprouvettes de traction du PLA pur et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé avant essai. Le PLA pur est un matériau quasiment amorphe et donc transparent comme le montre la photo. La photo de la formulation PLA/amidon présente un matériau cristallin et opaque lié à l'effet nucléant de l'amidon et à la présence de grains d'amidon de 10µm de diamètre. L'effet de l'acétylation sur la dispersion de l'amidon dans le PLA n'est pas visible à l'œil lorsque le DS reste inférieur à 1.5. En effet, les matériaux PLA/amidon acétylé DS=0.5 et DS=1.5 restent semi-cristallins et opaques. Dans le cas de la formulation PLA/amidon acétylé DS=3, la photo correspondante présente un matériau plutôt transparent. Ceci confirme les remarques faites précédemment d'après les résultats obtenus au MEB et en analyse DSC. Le DS élevé permet une bonne dispersion de l'amidon dans le PLA. Lorsque les fonctions hydroxyles sont substituées par des groupements acétyles, l'amidon devient hydrophobe et donc, thermodynamiquement compatible avec le PLA [196].

Tableau 38 : Photos des éprouvette de traction du PLA pur et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé



II.2.c. Evaluation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé sont présentées sur la Figure 97. On rappelle que le PLA a une contrainte et une déformation à la rupture respectivement égales à 57 MPa et à 7%. C'est donc un matériau fragile

présentant une faible capacité à la déformation plastique. L'ajout d'amidon au PLA tend à diminuer la déformation à la rupture du polymère vierge du fait de l'effet nucléant de l'amidon et de la faible adhésion interfaciale entre les grains d'amidon et le PLA. Les formulations PLA/amidon acétylé présentent une contrainte et une déformation à la rupture comprises respectivement entre 47 et 61 MPa et 4.7 et 5.8 %. L'acétylation de l'amidon n'entraîne donc aucune amélioration des propriétés mécaniques des mélanges PLA/amidon, même lorsque le DS élevé permet une bonne dispersion de l'amidon dans le polymère et l'obtention d'un mélange homogène (voir paragraphe II.2.b). Il est bien connu que les mélanges PLA/amidon possèdent des propriétés mécaniques faibles à cause d'une importante séparation de phase entre le PLA et l'amidon et le peu d'interactions entre ces deux phases [91]. L'acétylation de l'amidon ne permet pas de palier à ce problème.

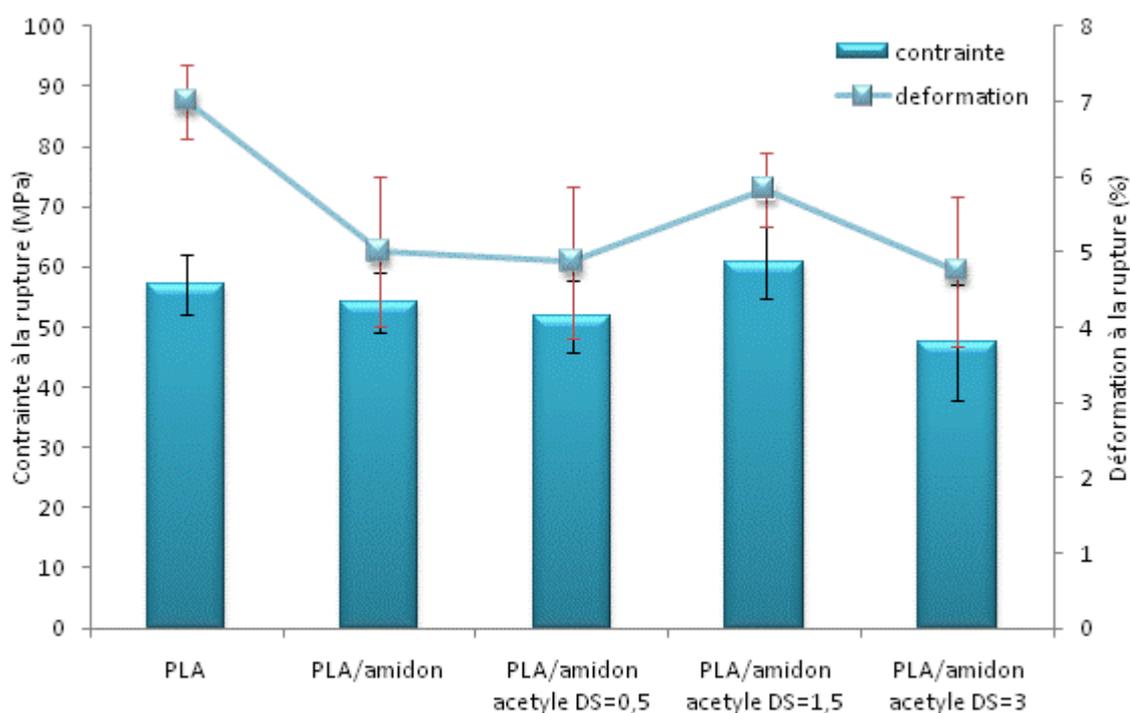


Figure 97 : Propriétés mécaniques du PLA et des formulations PLA/amidon et PLA/amidon acétylé

II.3. Propriétés RF de la formulation PLA/APP/amidon acétylé

La Figure 98 présente les valeurs de LOI obtenues pour la formulation PLA/APP/amidon acétylé DS=3 ainsi que sa classification au test UL94-V. Les résultats sont comparés aux valeurs précédemment obtenues dans le chapitre 3. La formulation PLA/APP/amidon acétylé DS=3 présente un LOI de 46 vol.-% et est classée V-0. Sous l'effet d'une flamme, l'amidon acétylé réagit avec l'APP et entraîne la formation d'une structure intumescence à la surface du matériau qui agit comme une barrière thermique. L'acétylation totale de l'amidon n'a aucune influence sur la capacité de l'amidon à réagir avec l'APP pour former un char. Les performances feu de la formulation PLA/APP/amidon sont maintenues.

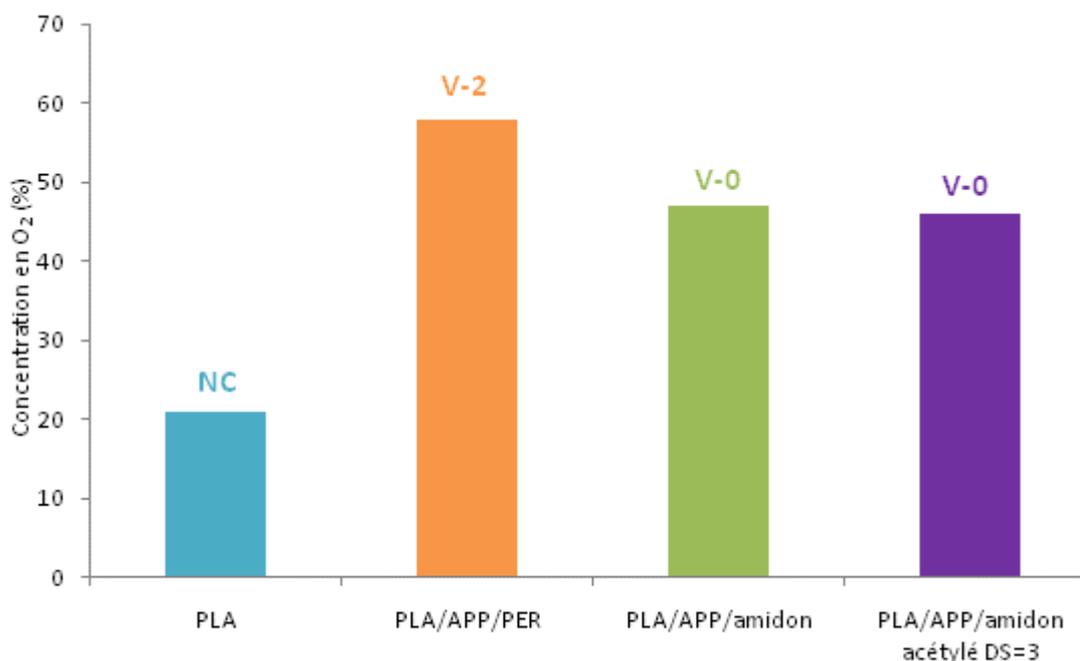


Figure 98 : Indice limité d'oxygène et classification des matériaux suivant la norme UL94-V

II.4. Conclusion

La synthèse de l'amidon acétylé a été étudiée en utilisant un chauffage classique et un chauffage assisté par microonde. Ce mode de synthèse apparaît être une méthode efficace et rapide. Après un temps de réaction de seulement 25 minutes, il est possible d'obtenir un DS de 1.5. De plus, avec cette méthode, la quantité de solvant utilisé est minimisée par rapport à une synthèse classique. L'analyse par IRTF permet de caractériser la structure chimique des amidons acétylés et la spectrométrie RMN du liquide permet de compléter l'étude IRTF mais également de mesurer précisément le DS. L'analyse DRX a montré que l'acétylation entraîne une modification de la cristallinité de l'amidon natif.

Des mélanges ont été réalisés à base de PLA et d'amidons acétylés avec des DS de 0.5, 1.5 et 3. La photo MEB de la formulation PLA/amidon acétylé DS=3 semble indiquer que l'acétylation a permis de favoriser la dispersion des grains d'amidon dans la matrice polymérique. Cette observation est confirmée par l'analyse DSC. En effet, la température de cristallisation des formulations PLA/amidon acétylé augmente avec le DS ce qui montre que les grains d'amidon acétylés se dispersent plus facilement dans le polymère. En même temps, le taux de cristallinité diminue. De plus, la diminution de la température de fusion de la formulation PLA/amidon acétylé DS=3 peut être due : soit à la diminution de la taille des cristaux soit à l'apparition d'interactions thermodynamiquement plus favorables entre les deux phases. Le taux de substitution élevé permet donc d'améliorer les adhésions interfaciales entre l'amidon acétylé et le PLA ce qui favorise la dispersion des grains d'amidon dans le polymère. Cependant, l'acétylation de l'amidon n'a pas permis d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges PLA/amidon tout en maintenant cependant la tenue au feu de la formulation PLA/APP/amidon.

III. Utilisation du CO₂ supercritique comme plastifiant

La technologie basée sur l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique (CO₂sc) est considérée comme une alternative pour résoudre certains problèmes liés à l'utilisation de solvants organiques lors de la préparation de matériaux destinés aux domaines du biomédical et de l'emballage alimentaire. Dans notre cas, le CO₂sc représente un avantage considérable puisqu'il n'implique pas de modification de la formulation initiale et peut être utilisé dans les procédés de mise en œuvre éco-efficents.

Ce paragraphe s'intéresse à évaluer la capacité du CO₂sc à jouer le rôle de plastifiant pour le PLA dans le but d'améliorer la compatibilité entre le PLA et l'amidon. Le procédé consiste à placer les échantillons solides dans une chambre haute pression et de saturer les matériaux sous CO₂sc. Il est alors possible de mesurer la quantité de CO₂ adsorbée et d'observer l'évolution du CO₂ évaporé en fonction du temps. L'impact du CO₂sc sur la morphologie des matériaux PLA et PLA/amidon ainsi que sur leurs propriétés thermiques et mécaniques est étudié.

III.1. Etude de la désorption du CO₂ après traitement

La Figure 99 représente la quantité de CO₂ qui désorbe des échantillons en fonction du temps. Il est à noter que la quantité de CO₂ adsorbé initialement par le matériau varie en fonction du taux de charges. Plus il y a de charges dans le PLA, plus le taux de CO₂ va diminuer (14% de CO₂ pour le mélange PLA/amidon contre 18% pour le PLA pur). Cette première remarque permet de constater que seul le polymère adsorbe le CO₂. De plus, lors de la première heure, la désorption est très rapide. Par exemple, pour le PLA, la concentration en CO₂ contenu dans le polymère passe de 18% à 12% en 1 heure. Après 1 heure, on constate une diminution de la vitesse de désorption du CO₂ qui va se stabiliser progressivement. Ainsi il est légitime de supposer que la quantité de CO₂ adsorbé aura une influence directe sur les propriétés des matériaux. Les analyses sont donc effectuées soit 1 heure (noté t₀) ou soit 27 jours (noté t_∞) après avoir sorti les matériaux de la chambre haute-pression et les avoir ramenés à la pression atmosphérique.

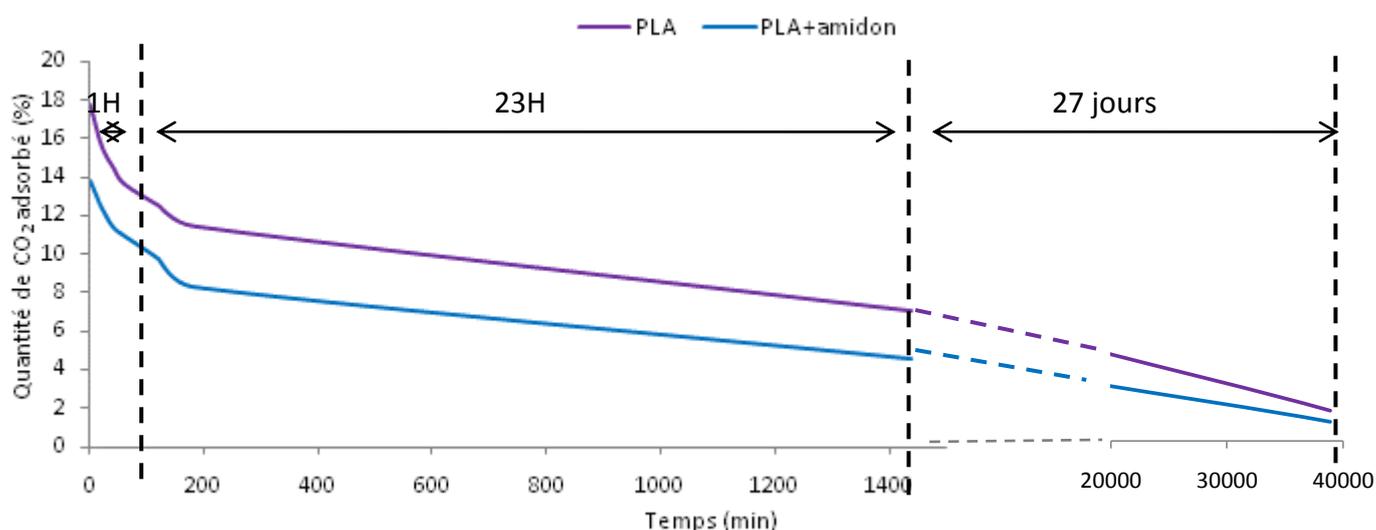
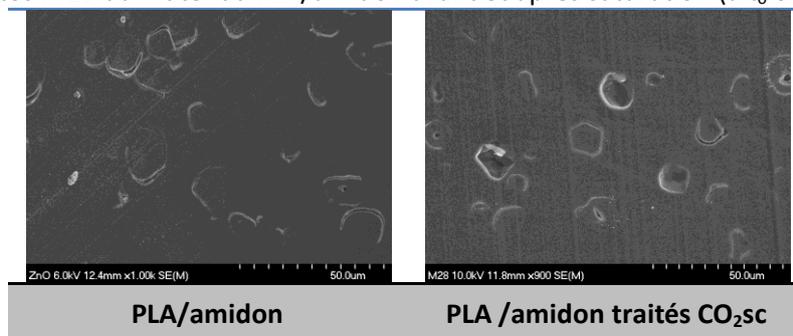


Figure 99 : Variation de la quantité de CO₂ désorbé en fonction du temps

III.2. Etude de la morphologie des échantillons modifiés sous CO₂sc

Comme on le voit sur les photos MEB du Tableau 39, la surface des échantillons PLA/amidon avant et après traitement par CO₂sc est peu modifiée. Le PLA représente la matrice et l'amidon est la phase dispersée. La dispersion de l'amidon est homogène et la taille moyenne de la phase dispersée est de 10 µm environ ce qui correspond à la taille des grains d'amidon natif. On peut donc en déduire que les deux phases sont peu compatibles et que l'adhésion interfaciale observée est faible.

Tableau 39 : Photos MEB du matériau PLA/amidon avant et après saturation (à t₀ ou à t₀+7j)



III.3. Analyse de la dégradation des matériaux par ATG

Les analyses thermogravimétriques du PLA avant et après traitement au CO₂sc sont présentées Figure 100. Le PLA se dégrade en une seule étape qui commence à 300°C pour atteindre 95% de dégradation dès 400°C. Lorsque l'analyse ATG est réalisée sur le PLA une heure après le traitement au CO₂sc, la courbe correspondante présente deux étapes de dégradation. La première étape est observée entre 100 et 140 °C et correspond à 9% de perte de masse associée à la désorption du CO₂ contenu dans le PLA. La deuxième correspond à la dégradation du polymère. La courbe ATG du PLA resté un long moment à pression atmosphérique avant analyse est identique à celle du PLA pur. Dans ce cas, il reste moins de 2 % de CO₂ dans le PLA comme mis en évidence lors de l'étude de la désorption (paragraphe III.1). Le dégagement de CO₂ n'est pas visible sur la courbe ATG car on tire sous vide avant le début de l'analyse.

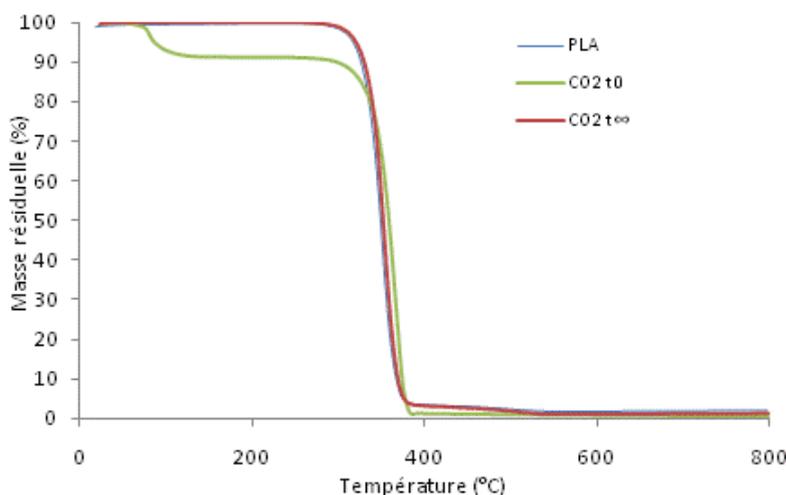


Figure 100 : Courbes thermogravimétriques du PLA avant et après saturation

Les analyses thermogravimétriques de la formulation PLA/amidon avant et après traitement au CO_2sc sont présentées Figure 101. La dégradation de la formulation PLA/amidon fait intervenir quatre étapes de dégradation qui correspondent à chaque étape de dégradation des constituants du mélange pris seuls. La première étape se déroule entre 50 et 110°C et correspond à l'évaporation de l'eau résiduelle contenue dans l'amidon. La deuxième étape entre 250 et 300°C correspond à la dégradation de l'amylose (protéine linéaire constituant l'amidon). L'étape suivante, entre 300 et 360°C, est attribuable à la dégradation du PLA. La dernière étape de dégradation correspond à la dégradation de l'amylopectine et conduit à une perte de masse de 98%. De même que pour le PLA, l'échantillon PLA/amidon analysé une heure après le traitement sous CO_2sc présente une étape de dégradation supplémentaire entre 100 et 150°C due au dégagement de CO_2 et correspond à une perte de masse d'environ 10%. Le matériau PLA/amidon $\text{CO}_2 t^\infty$ présente quatre étapes de dégradation comme la formulation PLA/amidon avant traitement.

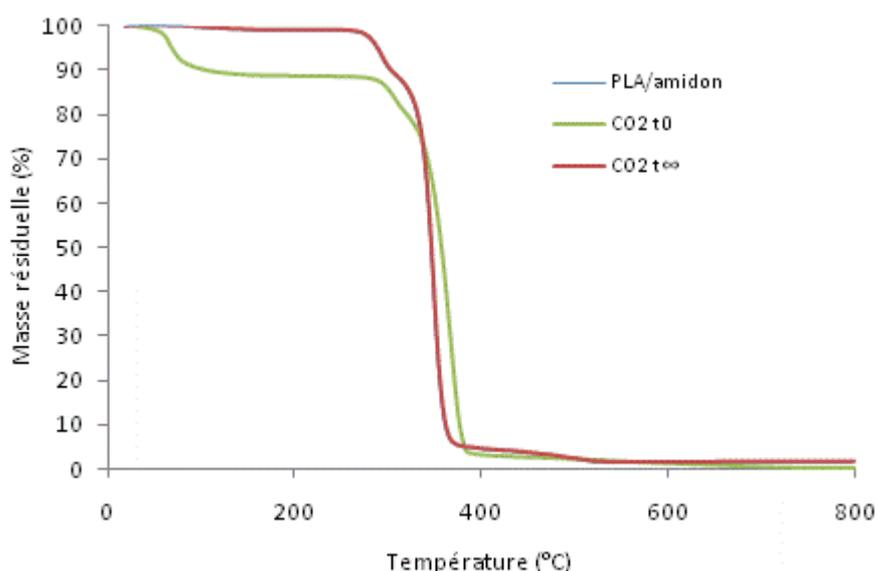


Figure 101 : Courbes thermogravimétriques de la formulation PLA/amidon avant et après saturation

III.4. Etudes des propriétés thermiques par DSC

La Figure 102 présente les thermogrammes DSC du PLA avant et après saturation. Les données correspondantes sont regroupées dans le Tableau 40. On rappelle que le grade du PLA étudié dans cette partie est différent de celui étudié dans les paragraphes I et II de ce chapitre.

Dans cette étude, le PLA possède une T_g de 65°C, une $T_{c \text{ froide}}$ de 124°C, une T_f de 166°C et un taux de cristallinité de 3%. C'est un polymère quasiment amorphe. Le PLA saturé sous CO_2 ne présente plus de $T_{c \text{ froide}}$ lors du 1^{er} cycle de chauffe et le taux de cristallinité atteint 40%. Ce résultat laisse supposer que le matériau a cristallisé sous l'effet du CO_2sc dans la chambre haute pression et on obtient alors un matériau semi-cristallin. Ensuite, les cristaux fondent à 169°C. Lors du second cycle, il est possible d'observer de nouveau une cristallisation froide dont la valeur a diminué d'environ 10°C par rapport à celle des matériaux avant saturation. En présence de certains liquides ou gaz, la température de cristallisation des polymères

semi-cristallins peut diminuer. Le solvant diffuse dans la partie amorphe ce qui entraîne une augmentation du volume libre et la plastification du polymère. Un effet similaire est logiquement attendu pour le CO₂sc puisque le CO₂ sous haute pression ressemble à un solvant organique classique avec une capacité à plastifier et à entraîner le gonflement des polymères.

Le taux de cristallinité calculé est de 3% (caractéristique d'un matériau quasiment amorphe). Deux pics endothermiques sont observés au niveau de la température de fusion lié au phénomène de fusion-recristallisation déjà détaillé dans les paragraphes précédents. On note également une petite augmentation de la température de fusion du PLA modifié sous CO₂sc. On peut supposer que le CO₂sc entraîne une augmentation de la taille et/ou de la perfection des cristaux. Cet effet est caractéristique de l'effet d'un plastifiant.

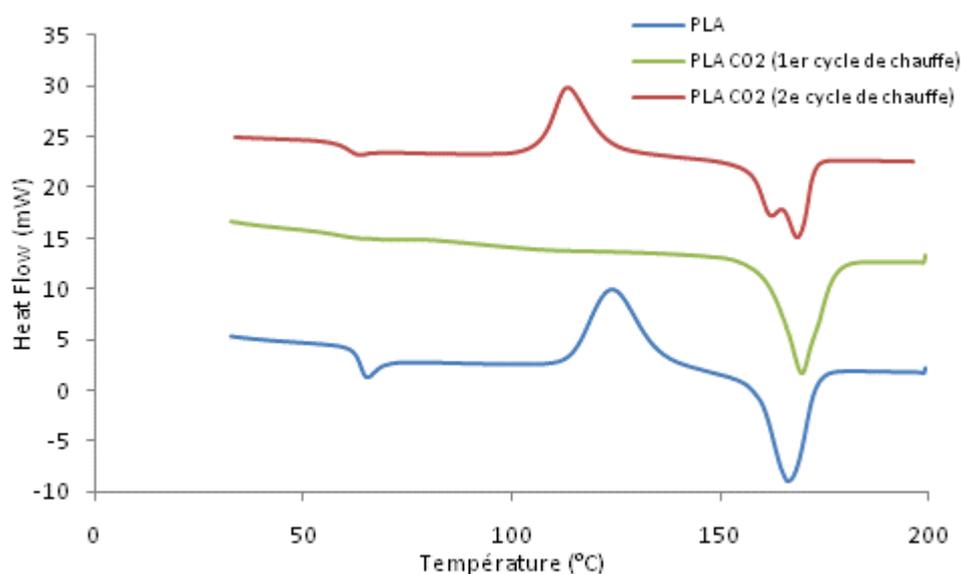


Figure 102 : Thermogrammes DSC du PLA avant et après saturation à t₀ (exo ↑)

La Figure 103 présente les thermogrammes DSC du mélange PLA/amidon avant et après saturation à t₀. De même que pour le PLA, le CO₂sc entraîne la cristallisation du mélange PLA/amidon. Le thermogramme DSC enregistré lors du 1^{er} cycle de chauffe ne présente pas de T_{c froide} et le taux de cristallinité atteint 43%. Lors du 2^e cycle de chauffe, on observe une diminution de la T_g et de la T_{c froide} du mélange PLA/amidon modifié sous CO₂sc. Ces résultats confirment l'effet plastifiant du CO₂sc déjà observé dans le cas du PLA pur.

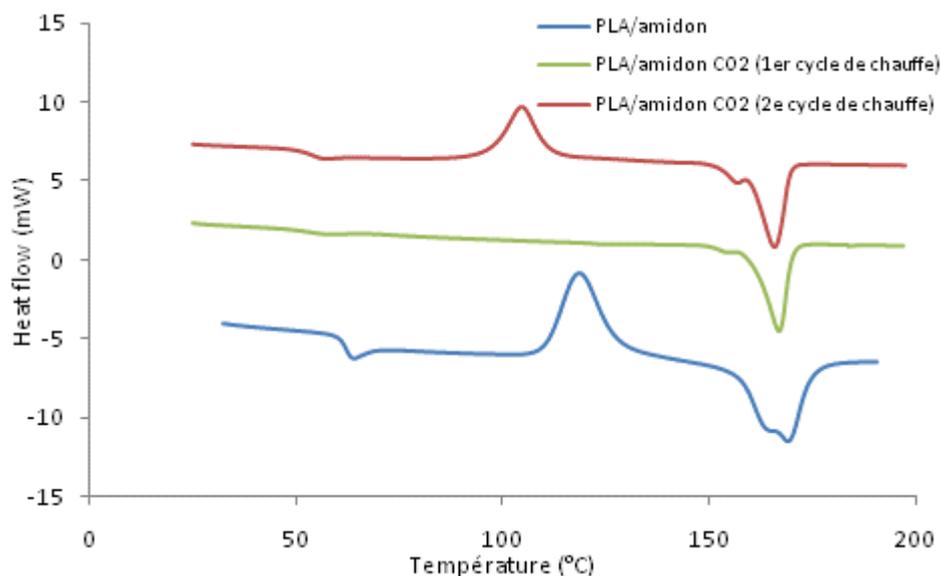

 Figure 103 : Thermogrammes DSC du mélange PLA/amidon avant et après saturation à t_0 (exo ↑)

Tableau 40 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité des matériaux PLA et PLA/amidon avant et après saturation

| Formulations | Tg | Tc froide | Tf | χ_c (%) |
|---|----|-----------|-----|--------------|
| PLA | 66 | 125 | 164 | 3 |
| PLA CO ₂ (1 ^{er} cycle de chauffe) | 63 | - | 169 | 40 |
| PLA CO ₂ (2 ^e cycle de chauffe) | 63 | 113 | 169 | 3 |
| PLA/amidon | 64 | 119 | 169 | 9 |
| PLA/amidon CO ₂ (1 ^{er} cycle de chauffe) | 60 | - | 167 | 43 |
| PLA/amidon CO ₂ (2 ^e cycle de chauffe) | 57 | 104 | 166 | 9 |

III.5. Evaluation des propriétés mécaniques

La Figure 104 présente les courbes contrainte-déformation des matériaux PLA et PLA/amidon saturés sous CO₂sc 1h après dépressurisation (à t_0). Dans ce cas, les échantillons sont encore saturés en CO₂ (voir paragraphe III.1). Les courbes présentent une déformation plastique avec respectivement 100 et 200% de taux de déformation obtenus pour les matériaux PLA/amidon et PLA. La contrainte à la rupture est de 12 MPa pour le PLA et de 16 MPa pour le mélange PLA/amidon. Le CO₂ adsorbé par les matériaux va jouer le rôle de plastifiant et va permettre une plus grande mobilité des chaînes du polymère ce qui aura pour effet d'augmenter la capacité du polymère à se déformer.

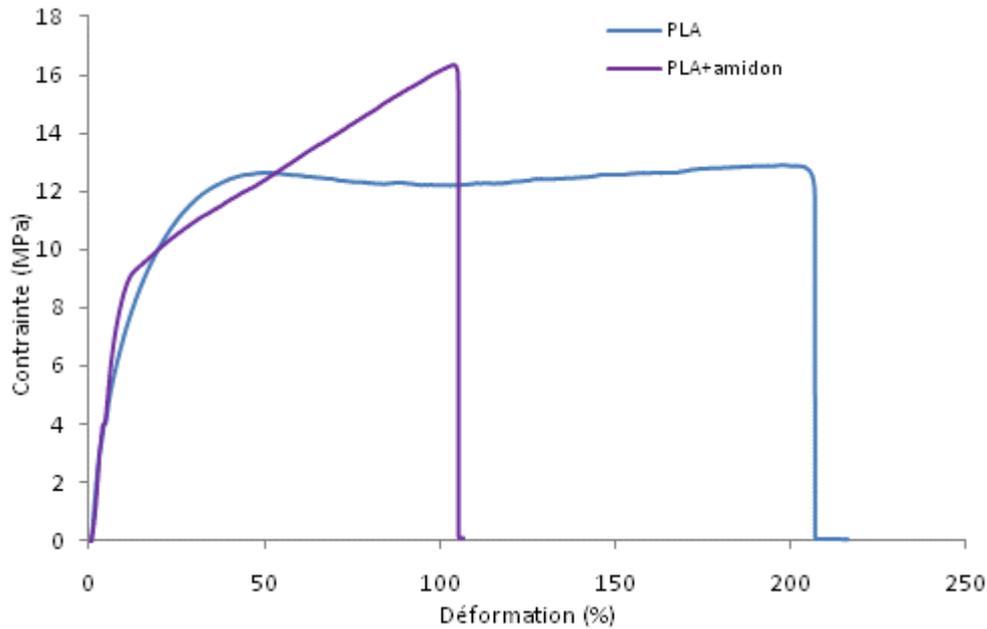


Figure 104 : Courbes contrainte-déformation des matériaux PLA et PLA/amidon après saturation (à t_0)

La Figure 105 et la Figure 106 présentent respectivement la contrainte et l'allongement à la rupture des matériaux PLA et PLA/amidon avant et après saturation. Dans le paragraphe III.1, il a été démontré que le CO_2 adsorbé par les échantillons est désorbé progressivement lorsque les matériaux sont soumis à la pression atmosphérique. Ainsi, après un certains temps (environ 27 jours), la quantité de CO_2 contenu dans les échantillons est quasiment nul, l'élongation à la rupture diminue alors fortement et la contrainte à la rupture augmente. On obtient de nouveau un matériau fragile et cassant.

Les propriétés mécaniques observées dépendent donc du taux de CO_2 adsorbé par les matériaux. En effet, comme il a été montré par analyse DSC, le CO_2 entraîne l'augmentation de la mobilité des chaînes du polymère ce qui a pour effet d'améliorer l'élasticité du matériau modifié sous CO_2 sc. Après désorption du CO_2 , le polymère n'est plus soumis à l'effet plastifiant du fluide supercritique et le matériau revient quasiment à son état initial.

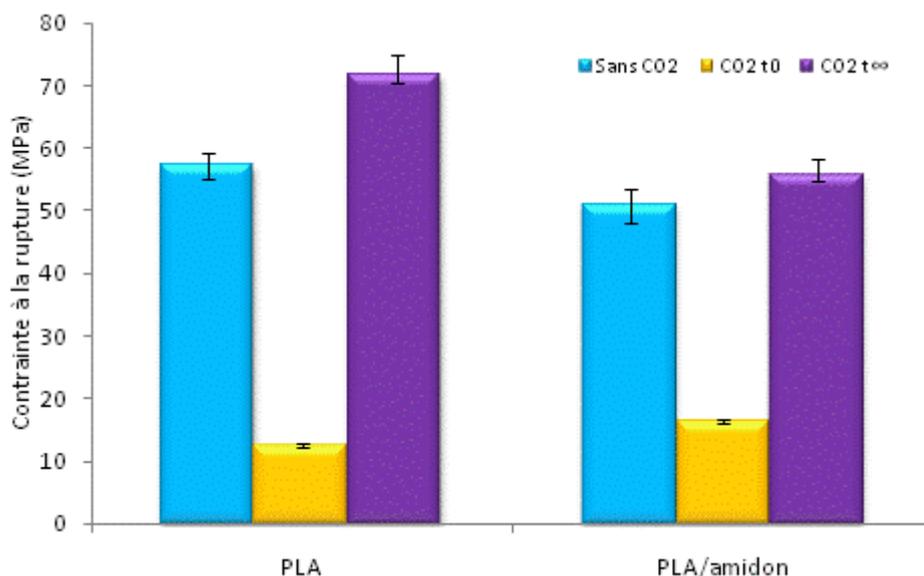


Figure 105 : Contraite à la rupture des matériaux PLA et PLA/amidon avant et après saturation

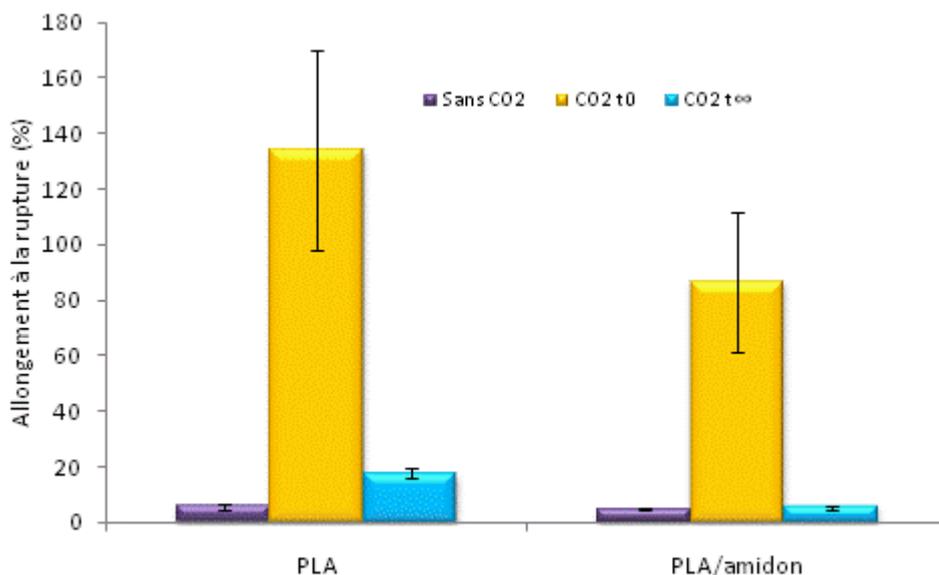


Figure 106 : Allongement à la rupture des matériaux PLA et PLA/amidon avant et après saturation

III.6. Propriétés FR de la formulation PLA/APP/amidon traitée par CO₂sc

Afin d'évaluer l'influence du CO₂sc sur les performances feu, la formulation PLA/APP/amidon a été traitée sous CO₂sc puis soumise aux différents tests feu normés (LOI et UL94-V). Les résultats obtenus aux tests LOI et UL94-V sont regroupés dans la Figure 107. La formulation PLA/APP/amidon modifiée sous CO₂sc présente un LOI de 48 vol.-% et une classification V-0 au test UL94-V. Cette formulation présente donc les mêmes performances feu que la formulation non traitée. Le CO₂sc ne modifie pas la tenue au feu des matériaux.

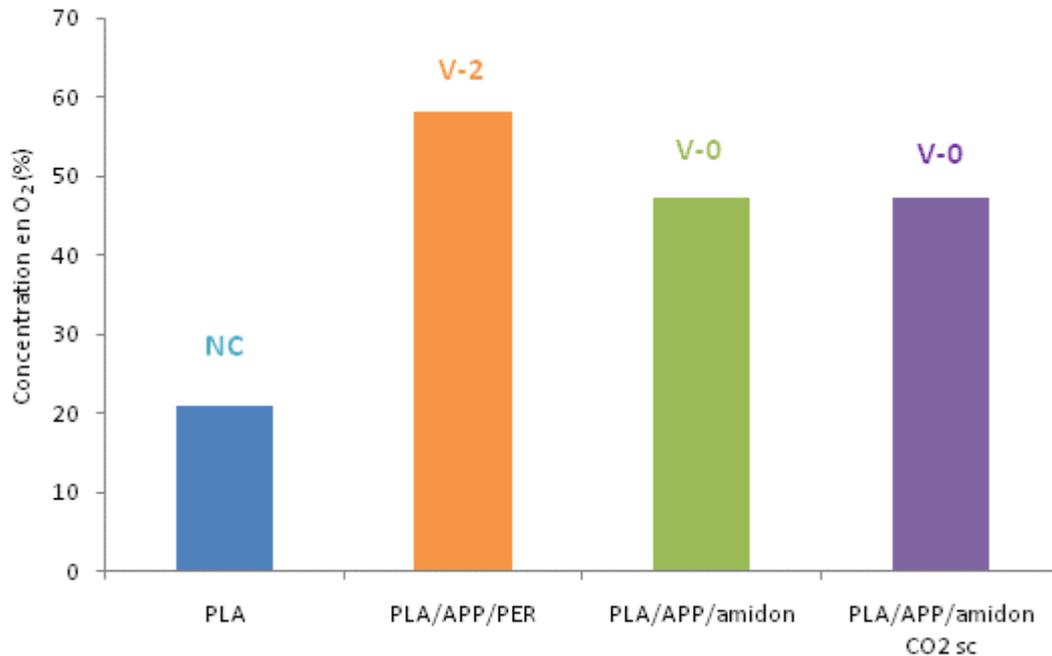


Figure 107 : Indice limité d'oxygène et classification des matériaux suivant la norme UL94-V

III.7. Conclusion

Le CO₂sc est adsorbé par les matériaux dans la chambre haute pression jusqu'à saturation. Cependant, lorsque les matériaux sont soumis à la pression atmosphérique, le CO₂ se désorbe progressivement. Les analyses MEB ne montrent pas de modification de la morphologie des mélanges PLA/amidon modifiés sous CO₂sc. Le CO₂ ne permet pas d'améliorer la compatibilité de l'amidon et du PLA. Par ailleurs, les analyses DSC du PLA et du mélange PLA/amidon réalisées après traitement par le CO₂sc montrent que le CO₂ a un effet plastifiant. Ce résultat est cohérent avec les courbes contrainte-déformation des matériaux après saturation à t₀ qui présentent une déformation plastique et un allongement à la rupture, respectivement de 100 et 200 % pour le mélange PLA/amidon et pour le PLA. On a montré également que le CO₂sc ne modifie pas les performances feu de la formulation PLA/APP/amidon.

IV. Conclusion

Les mélanges PLA/amidon ont été étudiés en détail au niveau de la plastification, de l'acétylation et du procédé de traitement par CO₂sc.

Dans un premier temps, l'influence des différents paramètres de la plastification sur la morphologie et les caractéristiques mécaniques et thermiques des mélanges PLA/amidon plastifié a été étudiée. Dans notre cas, il a été mis en évidence que le polyéthylène glycol est un meilleur plastifiant que le glycérol puisque l'on s'est essentiellement intéressé à la plastification du PLA dans le mélange. Ce résultat est par conséquent en accord avec la littérature. La quantité de plastifiant a une influence significative sur les propriétés des mélanges PLA/amidon. En effet, les températures de transition vitreuse et de cristallisation

diminuent fortement avec l'augmentation du taux de polyéthylène glycol. On observe également un domaine de déformation plastique sur les courbes contrainte-déformation associé aux mélanges PLA/amidon/PEG200 mais les valeurs d'allongement à la rupture mesurées pour ces formulations restent autour de 5%, même avec 20% de plastifiant. Ce résultat est en fait lié à la démixtion du plastifiant qui possède une masse molaire très faible par rapport à celle du PLA. En utilisant un polyéthylène glycol de masse molaire plus élevée, il a été possible d'améliorer l'élasticité du mélange PLA/amidon afin d'obtenir un matériau ductile. La plastification permet d'augmenter la mobilité des chaînes du polymère ce qui a pour effet de diminuer sa température de transition vitreuse vers la température ambiante et d'augmenter sa capacité à la déformation. De plus, nous avons montré que le plastifiant n'a aucune influence sur les performances feu de la formulation PLA/APP/amidon. Par contre le plastifiant ne permet d'améliorer l'adhésion interfaciale entre le PLA et l'amidon.

L'acétylation, quant à elle, entraîne une modification chimique de l'amidon pour le rendre thermodynamiquement compatible avec le PLA. Il est possible de synthétiser l'amidon acétylé selon deux méthodes : la synthèse classique et la synthèse microonde. La méthode de chauffage assistée par microonde s'avère plus rapide. En effet, un degré d'acétylation de 1.5 est obtenu en 25 minutes alors que la synthèse classique permet d'atteindre un DS de 1.62 après 3 heures de chauffage. L'analyse par RMN du liquide permet de montrer que l'amidon a bien été acétylé et de calculer précisément le DS. Le degré d'acétylation a une influence sur les caractéristiques physico-chimiques du mélange PLA/amidon. La photo MEB du mélange PLA/amidon acétylé DS=3 montre une dispersion homogène des grains d'amidon acétylé dans la matrice. On obtient un matériau amorphe et transparent semblable au PLA pur. Cependant, l'acétylation de l'amidon ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange PLA/amidon et n'a aucune influence sur les propriétés RF de la formulation PLA/APP/amidon.

Enfin, l'utilisation de CO₂sc pour plastifier le mélange PLA/amidon a été étudiée. Les échantillons PLA et PLA/amidon saturés par le CO₂sc ne présentent pas de température de cristallisation froide et leur taux de cristallinité est d'environ 40%. On obtient un matériau semi-cristallin. Ces résultats montrent que le CO₂ entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes du polymère ce qui favorise la cristallisation du PLA. De plus, les courbes contrainte-déformation présentent une déformation plastique avec un allongement à la rupture, respectivement, de 100 et 200 % pour le mélange PLA/amidon et pour le PLA. Cependant, le CO₂sc ne permet pas d'améliorer l'adhésion interfaciale entre le PLA et l'amidon. De plus, il y a désorption progressive du CO₂ lorsque les échantillons reviennent à la pression atmosphérique ou sous l'effet de la chaleur. On perd alors l'effet plastifiant du CO₂. De même que pour la plastification ou l'acétylation, le CO₂sc n'entraîne aucune modification des performances RF de la formulation PLA/APP/amidon.

Selon les propriétés désirées, il est donc possible de choisir l'une des trois méthodes étudiées dans les paragraphes précédents pour : soit, améliorer les caractéristiques

mécaniques du mélange PLA/amidon et en particulier l'allongement à la rupture ; soit, pour augmenter l'adhésion interfaciale entre le PLA et l'amidon, les stratégies proposées n'ayant aucune influence sur les performances FR de la formulation PLA/APP/amidon.

Conclusion générale

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un matériau basée sur l'exploitation des agroressources. Un état de l'art a alors été mené sur les biopolymères et sur les polymères biosourcés. L'acide polylactique est apparu comme un polymère biosourcé possédant des propriétés physico-chimiques proches de celles des polymères issus de la pétrochimie et il trouve de nombreuses applications dans différents secteurs industriels. Nous avons donc choisi de travailler avec ce polymère. Afin de pouvoir valoriser ce produit dans divers domaines d'applications, tels que le transport, le génie civil ou encore le matériel électrique, il est nécessaire d'améliorer sa tenue au feu.

Le développement de systèmes intumescents à base de polyphosphate d'ammonium et de composés issus des ressources agricoles (amidon, cellulose, kératine, lignines) nous est apparu comme une solution innovante pour ignifuger le PLA permettant de garder l'aspect « chimie verte » du polymère. Différents tests feu normés ont permis d'identifier la formulation PLA/APP/amidon mais comme étant la plus performante. En effet, cette formulation permet d'atteindre un LOI de 47 vol.-% ; une classification V-0 au test UL94-V est obtenue et le PRHR du polymère vierge diminue de 40% grâce à la formation d'une structure intumescence en surface du matériau qui agit comme une barrière protectrice.

Pour tenter d'expliquer les résultats obtenus, les phénomènes physiques qui régissent la formation et l'efficacité de la structure intumescence ont été étudiés. La conductivité thermique influe sur le temps d'ignition des échantillons. De plus, la viscosité des échantillons est un paramètre important qui permet d'expliquer, en partie, l'efficacité de la structure intumescence. En effet, il faut une viscosité suffisamment élevée pour permettre aux gaz, issus de la dégradation du matériau, de diffuser lentement et d'être piégés dans la structure intumescence pour former une surface protectrice efficace. De plus, la viscosité du char doit permettre une bonne adhésion de la structure au barreau lors des tests LOI et UL94-V (en d'autres termes, il ne faut pas que la structure protectrice se détache du matériau auquel cas, elle ne pourrait plus jouer son rôle).

Les réactions qui se produisent entre les différents composés d'une formulation et conduisant à la formation d'espèces stables peuvent permettre d'expliquer la formation d'une structure intumescence protectrice plus efficace. L'étude de la dégradation thermique des différents composants de la formulation a conduit à plusieurs conclusions :

- Sous l'effet de la chaleur, le PLA subit une homolyse et les effluents gazeux sont principalement de l'eau, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, d'acétaldéhyde et du lactide ou des oligomères cycliques. En phase condensée, on observe la formation d'une structure carbonée composée d'espèces aliphatiques et aromatiques.
- La dégradation de l'amidon entraîne la formation d'une structure carbonée fortement oxydée. A 250°C, différents produits issus de la dépolymérisation de l'amidon sont

détectés dans les effluents gazeux. A plus haute température, il ne reste que du monoxyde et du dioxyde de carbone.

- La dégradation du système APP/amidon et de la formulation intumescence PLA/APP/amidon entraîne la formation d'espèces polyaromatiques liées entre-elles par des ponts P–O–C qui sont des produits thermiquement stables.

Nous nous sommes également intéressés aux propriétés mécaniques de la formulation PLA/APP/Amidon. L'ajout de charges dans le polymère tend à diminuer sa contrainte et sa déformation à la rupture. Ce résultat est en partie lié aux faibles interactions entre le PLA et l'amidon. Différentes stratégies ont été envisagées afin de pallier ce problème :

- La plastification du PLA par ajout de plastifiants permet d'augmenter la mobilité des chaînes du polymère ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse vers la température ambiante et améliore la capacité du polymère à se déformer.
- L'acétylation de l'amidon permet d'améliorer la compatibilité entre le PLA et l'amidon. Lorsque l'acétylation est totale (DS=3), un mélange homogène, quasiment amorphe et transparent, semblable au PLA a été obtenu. Cependant l'acétylation ne permet pas d'augmenter l'allongement à la rupture du mélange PLA/amidon. Les matériaux à base de PLA et d'amidon restent fragiles et cassants.
- L'utilisation du CO₂sc pour compatibiliser le mélange PLA/amidon est une voie innovante et apparaît comme un procédé éco-efficace. Le CO₂sc agit comme un plastifiant dans le polymère en favorisant la mobilité moléculaire. Lorsque les matériaux sont saturés par le CO₂, les courbes contrainte-déformation présentent une déformation plastique et un allongement de 100% à 200% selon les échantillons. On obtient un matériau facilement déformable. Cependant, on perd l'effet plastifiant lorsque le CO₂ est désorbé.

Cette étude a donc permis de développer une formulation intumescence à base de PLA et de composés issus des ressources renouvelables. Les aspects physiques et les interactions chimiques qui se produisent lors de la formation de la structure intumescence pour la formulation PLA/APP/amidon ont été étudiés et des mécanismes de dégradation ont été présentés pour les additifs et les mélanges. Finalement, des solutions ont été proposées afin d'améliorer les performances mécaniques du matériau considéré.

Les perspectives envisageables dans le cadre de ces travaux sont nombreuses. En ce qui concerne la compréhension des phénomènes durant la combustion, il serait intéressant d'approfondir l'étude en utilisant une caméra thermique infrarouge pour visualiser l'évolution du gonflement de la structure intumescence sous l'effet de la chaleur lors de l'analyse au cône calorimètre. Des thermocouples placés dans les échantillons pourraient également permettre de relier l'évolution du gonflement aux températures mesurées. Avec la réalisation de « shutters » (expériences au cône calorimètre interrompues à des moments clefs), il serait possible d'évaluer la répartition des espèces phosphorées et carbonées lors de

la formation du char. Des analyses XPS auraient pu être utilisées pour caractériser plus précisément l'oxydation des additifs et des systèmes à différentes température de dégradation thermique. Il aurait également été intéressant de diminuer la proportion d'APP par rapport à celle de l'amidon dans la formulation PLA/APP/amidon pour obtenir un matériau quasiment 100% biosourcé tout en gardant des propriétés RF satisfaisantes. Afin de compléter la caractérisation des mélanges PLA/amidon plastifié, l'aspect des surfaces au niveau de la rupture des échantillons aurait pu être analysé par MEB afin de caractériser le type de fracture. Il aurait également été intéressant d'étudier l'influence de la plastification sur l'aspect et la taille des sphérulites des mélanges PLA/amidon par AFM.

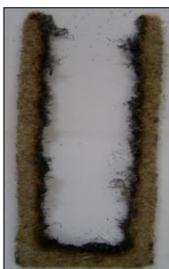
Par ailleurs, les formulations intumescents PLA/APP/LIG et PLA/APP/amidon ont été utilisées pour faire des films protecteurs pour ignifuger des textiles non-tissés. D'après le Tableau 41, les échantillons non-tissé+film sont auto-extinguibles alors que la laine (densité = 400 g/cm²) s'enflamme rapidement au contact de la flamme et présente une vitesse de propagation de flamme élevée. De plus, les films permettent d'améliorer la résistance mécanique des non-tissés.

Tableau 41 : Propriétés feu des non-tissés de chanvre recouvert d'un film intumescent

| Echantillons | Test feu horizontal Vitesse de propagation de flamme | Test feu vertical Vitesse de propagation de flamme | commentaires |
|--------------------------|---|---|------------------|
| Non-tissé de laine | 4 cm/min | 30 cm/min | Combustible |
| NT + Film PLA | 4,3 cm/min | 36 cm/min | Combustible |
| NT + Film PLA/APP/LIG | - | - | Auto-extinguible |
| NT + Film PLA/APP/amidon | - | - | Auto-extinguible |

Ces échantillons ont brûlé complètement après avoir été enflammés (Tableau 42). Les mêmes essais ont été réalisés sur un non-tissé de chanvre (densité = 500 g/cm²) et des résultats similaires ont été observés. Ce procédé d'ignifugation est donc valable sur différents supports textiles.

Tableau 42 : Photos des non-tissés après analyse au test de combustibilité

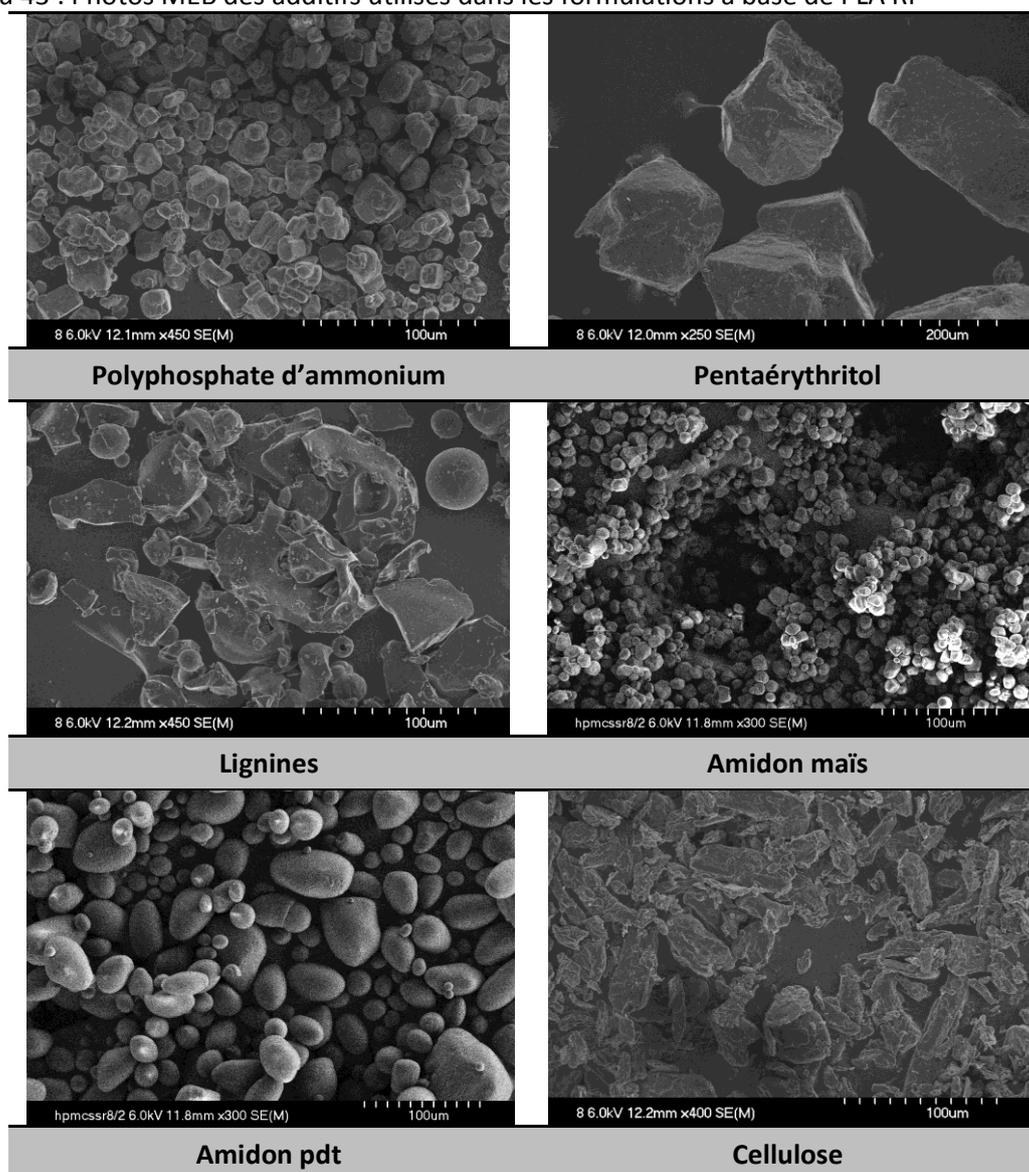
| Non-tissé chanvre | NT + film PLA | NT + Film PLA/APP/LIG | NT + Film PLA/APP/amidon |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |

Annexes

Annexe 1 : Granulométrie des additifs utilisés dans les formulations à base de PLA ignifugé

Le Tableau 43 présente les photos MEB des additifs utilisés pour la mise en œuvre des formulations à base de PLA ignifugé. Le but de cette étude est de déterminer la granulométrie des différents composés afin de compléter leur caractérisation. Le polyphosphate d'ammonium se présente sous forme grains d'environ 20 μm de diamètre. Le pentaérythritol présente une granulométrie assez élevée, environ 150 μm selon les grains. Les grains d'amidon de maïs et de pomme de terre présente des contours arrondis bien définis avec une granulométrie de, respectivement 10 μm et 40 μm . La poudre de lignines présente un aspect peu homogène avec une granulométrie d'environ 50 μm . La cellulose se présente plutôt sous forme de fibres avec une longueur de 50 μm .

Tableau 43 : Photos MEB des additifs utilisés dans les formulations à base de PLA RF



Annexe 2 : Spectres RMN MAS ^1H des produits purs

La Figure 108 présente le spectre RMN MAS ^1H de l'acide polylactique. Le pic à 5,7 ppm est attribuable à la fonction CH-O-R et le pic à 1,5 est caractéristique des protons méthyles du PLA.

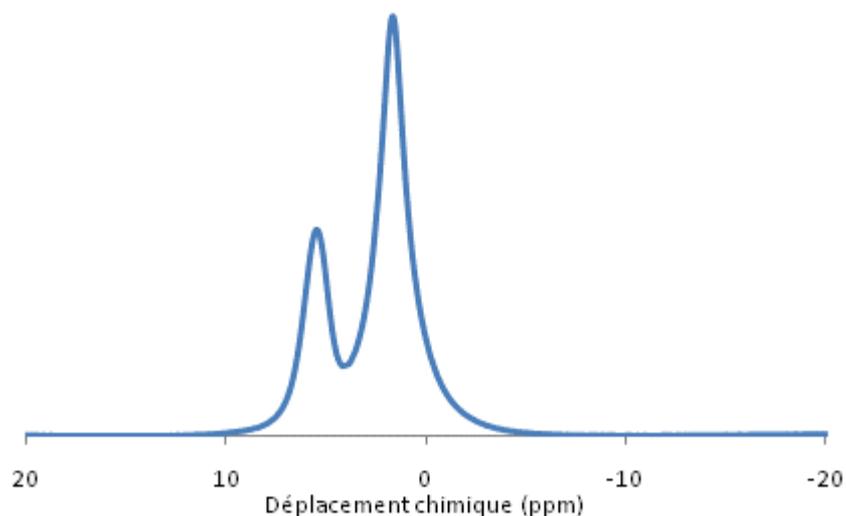


Figure 108 : Spectre RMN MAS ^1H de l'acide polylactique

Sur la Figure 109 est présenté le spectre RMN MAS ^1H de l'amidon. Le pic à 4,7 ppm est attribuable aux fonctions hydroxyles liées au cycle glucose de l'amidon.

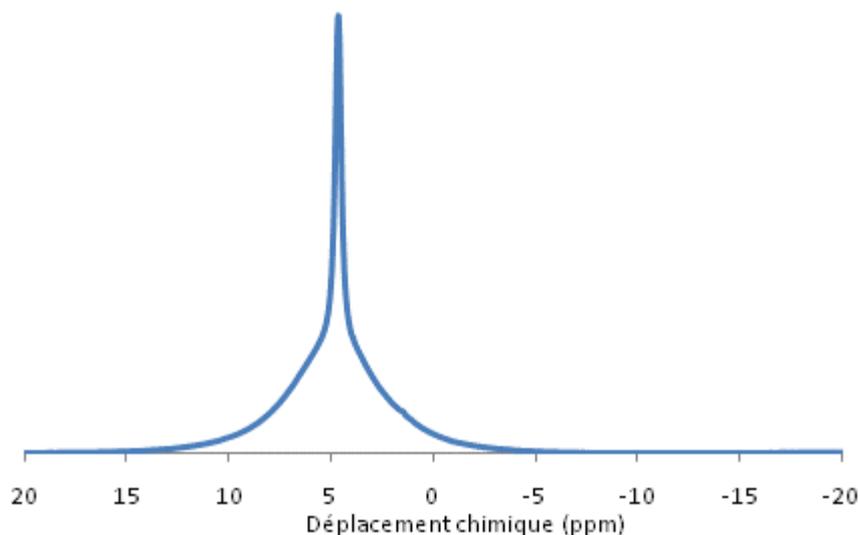


Figure 109 : Spectre RMN MAS ^1H de l'amidon

La

Figure 110 présente le spectre RMN MAS ^1H du polyphosphate d'ammonium. Le pic à 7,2 ppm est caractéristique de la fonction $\text{P}-\text{ONH}_4$. On détecte également un petit pic à 15,2 attribuable à la présence de protons liés à des fonctions $\text{P}-\text{OH}$ dans des chaînes phosphates plus ou moins courtes.

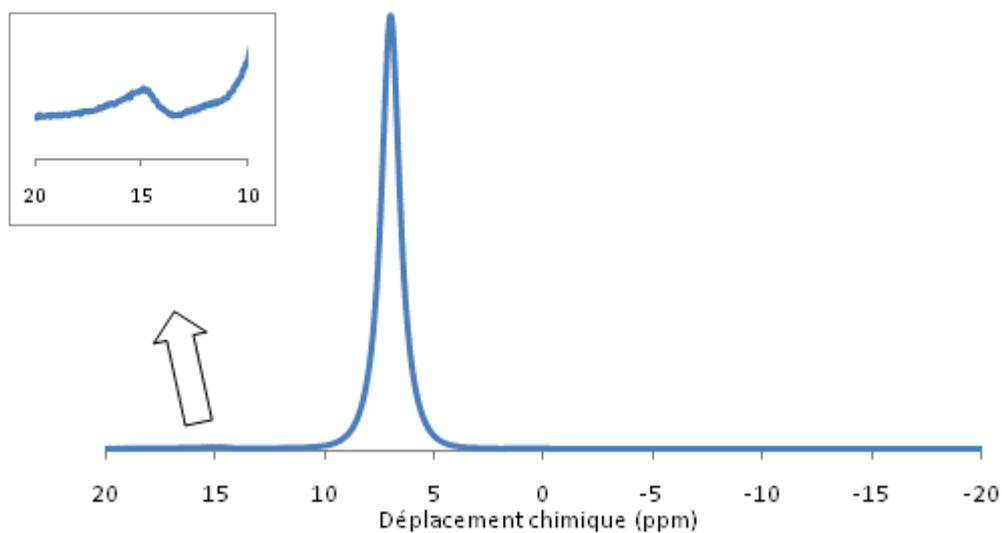


Figure 110 : Spectre RMN MAS ^1H du polyphosphate d'ammonium

Annexe 3 : Publications et communications

Publications

C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel
Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin
Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(6), 628-635.

C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, J. Soulestin, S. Bourbigot, R. Delobel
Intumescent biobased-poly lactide films to flame retard nonwovens
Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2009, 4(2), 33-39.

Communications orales avec actes

M. Casetta, C. Réti, S. Bourbigot, S. Duquesne, R. Delobel, S. Solarski, M. Ferreira, P. Vroman, E. Devaux, P. Mesnage
Study of polylactide properties-Applications to nonwovens
EDANA, Leeds, Angleterre, 29-30 Mars 2007

S. Duquesne, C. Réti, M. Casetta, G. Fontaine, S. Bourbigot, R. Delobel
Utilization of lignin for making fire retardant polylactic acid reinforced composites
Eurofillers, Zalakaros, Hongrie, 26-30 Août 2007

C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel
Development of intumescent films based on renewable resources-Application to the flameproofing non-wovens
A Greener Chemistry for Industry, Lille, France, 2-5 Octobre 2007

S. Duquesne, C. Réti, T. Delecourt, G. Fontaine, M. Casetta, S. Bourbigot, P. Hornsby
Développement de Procédés d'Elaboration de Matériaux Biosourcés Intumescents
GFP 2008, Lyon, France, 25-27 Novembre 2008.

Communications orales sans actes

C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel
Use renewable sources to make FR polylactide
Joint working group, Freusbourg, Allemagne, 3-7 Mars 2007

C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel

Utilisation des ressources renouvelables dans des systèmes intumescents

JNOEC, Caen, France, 12-13 Juin 2007

C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel

Les agro-ressources : une alternative pour l'élaboration de biopolymères

Journée des Jeunes Polyméristes du Nord, Lille, France, 14 Novembre 2007

Références bibliographiques

1. www.plasticeurope.org. **2009**.
2. www.sfc.fr. **2009**.
3. S. Solariski, « Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites » Université des sciences et technologies de Lille, **Thèse de doctorat soutenue le 14 Novembre 2006**.
4. <http://www.european-bioplastics.org>. **2008**.
5. M. Phisalaphong and N. Jatupaiboon, Biosynthesis and characterization of bacteria cellulose-chitosan film. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 74, p. 482-488.
6. P. Anna, E. Zimonyi, A. Mártón, A. Szécs, S. Matkó³, S. Keszei, G. Bertalan and G. Marosi, Surface Treated Cellulose Fibres in Flame Retarded PP Composites. *Macromolecular Symposia*, **2003**, 202, p. 245-254.
7. J. D. Fontana, A. M. De Souza, C. K. Fontana, I. L. Torriani, J. C. Moreschi, B. J. Gallotti, S. J. De Souza, G. P. Narcisco, J. A. Bichara and L. F. X. Farah, Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **1990**, 24-25, p. 253-264.
8. D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt and S. Marsch, Bacterial synthesized cellulose - Artificial blood vessels for microsurgery. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **2001**, 26, p. 1561-1603.
9. A. Svensson, E. Nicklasson, T. Harrah, B. Panilaitis, D. L. Kaplan, M. Brittberg and P. Gatenholm, Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. *Biomaterials*, **2005**, 26, p. 419-431.
10. P. Cerruti, V. Amrbrogi, A. Postiglione, J. Rychl^{1/2}, L. Matisov¹-Rychl¹ and C. Carfagna, Morphological and thermal properties of cellulose - Montmorillonite nanocomposites. *Biomacromolecules*, **2008**, 9, p. 3004-3013.
11. J. Yin, K. Luo, X. Chen and V. V. Khutoryanskiy, Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 63, p. 238-244.
12. K. Kurita, Chemistry and application of chitin and chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 59, p. 117-120.
13. M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **2006**, 31, p. 603-632.
14. L. Jayakody and R. Hoover, Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins - A review. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 74, p. 691-703.
15. A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot and S. Ball, Starch granules: Structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, **1998**, 23, p. 85-112.
16. B. Boursier, Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires *Techniques de l'Ingénieur*, **2005**.
17. Q. X. Zhang, Z. Z. Yu, X. L. Xie, K. Naito and Y. Kagawa, Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, **2007**, 48, p. 7193-7200.
18. J. F. Mano, D. Koniarova and R. L. Reis, Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **2003**, 14, p. 127-135.
19. C. Fringant, J. Desbrières and M. Rinaudo, Physical properties of acetylated starch-based materials: Relation with their molecular characteristics. *Polymer*, **1996**, 37, p. 2663-2673.
20. L. Wang, R. L. Shogren and C. Carriere, Preparation and properties of thermoplastic starch-polyester laminate sheets by coextrusion. *Polymer Engineering and Science*, **2000**, 40, p. 499-506.
21. M. F. Koenig and S. J. Huang, Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer*, **1995**, 36, p. 1877-1882.
22. O. Myllymäki, P. Myllärinen, P. Forssell, T. Suortti, K. Lähteenkorva, R. Ahvenainen and K. Poutanen, Mechanical and Permeability Properties of Biodegradable Extruded Starch/polycaprolactone Films. *Packaging Technology and Science*, **1998**, 11, p. 265-274.
23. L. Averous, L. Moro, P. Dole and C. Fringant, Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. *Polymer*, **2000**, 41, p. 4157-4167.

24. O. Martin, E. Schwach, L. Avérous and Y. Couturier, Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch/Staerke*, **2001**, 53, p. 372-380.
25. W. Amass, A. Amass and B. Tighe, A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, **1998**, 47, p. 89-144.
26. O. Martin and L. Avérous, Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, **2001**, 42, p. 6209-6219.
27. B. A. Ramsay, V. Langlade, P. J. Carreau and J. A. Ramsay, Biodegradability and mechanical properties of poly-(β -hydroxybutyrate- co- β -hydroxyvalerate)-starch blends. *Applied and Environmental Microbiology*, **1993**, 59, p. 1242-1246.
28. L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro and C. Fringant, Blends of Thermoplastic Starch and Polyesteramide: Processing and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 76, p. 1117-1128.
29. C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot and R. Delobel, Flammability properties of intumescent PLA starch and lignin. *Polymers for Advanced Technologies*, **2008**, 19, p. 628-635.
30. M. Le Bras, S. Bourbigot, Y. Le Tallec and J. Laureyns, Synergy in intumescence - Application to β -cyclodextrin carbonisation agent in intumescent additives for fire retardant polyethylene formulations. *Polymer Degradation and Stability*, **1997**, 56, p. 11-21.
31. R. K. Sharma, J. B. Wooten, V. L. Baliga, X. Lin, W. G. Chan and M. R. Hajaligol, Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, **2004**, 83, p. 1469-1482.
32. M. T. Klein and P. S. Virk, Modeling of lignin thermolysis. *Energy and Fuels*, **2008**, 22, p. 2175-2182.
33. J. H. Banoub, B. Benjelloun-Mlayah, F. Ziarelli, N. Joly and M. Delmas, Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure photoionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2007**, 21, p. 2867-2888.
34. W. Doherty, P. Halley, L. Edye, D. Rogers, F. Cardona, Y. Park and T. Woo, Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane. *Polymers for Advanced Technologies*, **2007**, 18, p. 673-678.
35. R. Sun, J. M. Lawther and W. B. Banks, A tentative chemical structure of wheat straw lignin. *Industrial Crops and Products*, **1997**, 6, p. 1-8.
36. C. Pouteau, P. Dole, B. Cathala, L. Averous and N. Boquillon, Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 81, p. 9-18.
37. C. Pouteau, S. Baumberger, B. Cathala and P. Dole, Lignin-polymer blends: Evaluation of compatibility by image analysis. *Comptes Rendus - Biologies*, **2004**, 327, p. 935-943.
38. J. F. Kadla and S. Kubo, Lignin-based polymer blends: Analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2004**, 35, p. 395-400.
39. A. De Chirico, M. Armanini, P. Chini, G. Cioccolo, F. Provasoli and G. Audisio, Flame retardants for polypropylene based on lignin. *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 79, p. 139-145.
40. J. Zhang, P. Mungara and J. Jane, Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets. *Polymer*, **2001**, 42, p. 2569-2578.
41. B. Ghanbarzadeh and A. R. Oromiehi, Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2008**, 43, p. 209-215.
42. M. Pommet, A. Redl, S. Guilbert and M. H. Morel, Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials. *Journal of Cereal Science*, **2005**, 42, p. 81-91.
43. L. Di Gioia and S. Guilbert, Corn protein-based thermoplastic resins: Effect of some polar and amphiphilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1999**, 47, p. 1254-1261.

44. R. Sothornvit, C. W. Olsen, T. H. McHugh and J. M. Krochta, Formation conditions, water-vapor permeability, and solubility of compression-molded whey protein films. *Journal of Food Science*, **2003**, 68, p. 1985-1989.
45. B. Cuq, N. Gontard and S. Guilbert, Thermoplastic properties of fish myofibrillar proteins: Application to biopackaging fabrication. *Polymer*, **1997**, 38, p. 4071-4078.
46. V. M. Hernandez-Izquierdo and J. M. Krochta, Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. *Journal of Food Science*, **2008**, 73.
47. S. T. Cheng, Z. F. Chen and G. Q. Chen, The expression of cross-linked elastin by rabbit blood vessel smooth muscle cells cultured in polyhydroxyalkanoate scaffolds. *Biomaterials*, **2008**, 29, p. 4187-4194.
48. S. F. Williams, D. P. Martin, D. M. Horowitz and O. P. Peoples, PHA applications: Addressing the price performance issue I. Tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, **1999**, 25, p. 111-121.
49. L. Yu, K. Dean and L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **2006**, 31, p. 576-602.
50. G. Q. Chen and Q. Wu, The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*, **2005**, 26, p. 6565-6578.
51. X. Yang, K. Zhao and G. Q. Chen, Effect of surface treatment on the biocompatibility of microbial polyhydroxyalkanoates. *Biomaterials*, **2002**, 23, p. 1391-1397.
52. N. E. Suyatma, "Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etude du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilité ". *Université de Reims-Champagne Ardenne*, **Thèse de doctorat soutenue le 16 Juin 2006**.
53. D. Garlotta, A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, **2001**, 9, p. 63-84.
54. L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross and S. P. McCarthy, Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 66, p. 1507-1513.
55. N. Ljungberg and B. Wesslén, Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): Thermo-mechanical film properties and aging. *Polymer*, **2003**, 44, p. 7679-7688.
56. H. Nishida, Y. Fan, T. Mori, N. Oyagi, Y. Shirai and T. Endo, Feedstock recycling of flame-resisting poly(lactic acid)/aluminum hydroxide composite to L,L-lactide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, p. 1433-1437.
57. E. Landreau, "Matériaux issus de ressources renouvelables-Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilisés". *Université de Reims Champagne Ardenne*, **Thèse de doctorat soutenue le 2 juillet 2008**.
58. L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, **2004**, 44, p. 231-274.
59. D. Wyart, Les polymères biodégradables. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3579, p. 1.
60. http://agriculture.wallonie.be/apps/spip_wolwin/IMG/pdf/Agrofoodvalley.pdf. **2009**.
61. N. E. Suyatma, A. Copinet, L. Tighzert and V. Coma, Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. *Journal of Polymers and the Environment*, **2004**, 12, p. 1-6.
62. <http://www.sigmaaldrich.com>. **2009**.
63. K. Fang, B. Wang, K. Sheng and X. S. Sun, Properties and morphology of poly(lactic acid)/soy protein isolate blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 114, p. 754-759.
64. A. C. Vega-Lugo and L. T. Lim, Controlled release of allyl isothiocyanate using soy protein and poly(lactic acid) electrospun fibers. *Food Research International*, **2009**, 42, p. 933-940.
65. J. Zhang, L. Jiang, L. Zhu, J. L. Jane and P. Mungara, Morphology and properties of soy protein and polylactide blends. *Biomacromolecules*, **2006**, 7, p. 1551-1561.
66. Q. X. Hou, X. S. Chai, R. Yang, T. Elder and A. J. Ragauskas, Characterization of lignocellulosic-poly(lactic acid) reinforced composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 99, p. 1346-1349.
67. N. Graupner, A. S. Herrmann and J. Müssig, Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2009**, 40, p. 810-821.

68. L. Suryanegara, A. N. Nakagaito and H. Yano, The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*, **2009**, 69, p. 1187-1192.
69. T. Ke and X. Sun, Physical properties of poly(lactic acid) and starch composites with various blending ratios. *Cereal Chemistry*, **2000**, 77, p. 761-768.
70. E. Schwach and L. Avérous, Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties. *Polymer International*, **2004**, 53, p. 2115-2124.
71. C. L. Jun, Reactive blending of biodegradable polymers: PLA and starch. *Journal of Polymers and the Environment*, **2000**, 8, p. 33-37.
72. Dieteroch D., Grigat E. and W. Hahn, In polyurethane Handbook. *Oertel G. Ed., Hanser: New York, 1985*, , p. 7-41.
73. T. Ke and X. S. Sun, Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 88, p. 2947-2955.
74. H. Wang, X. Sun and P. Seib, Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 82, p. 1761-1767.
75. N. Wang, J. Yu, P. R. Chang and X. Ma, Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/poly(lactic acid) blends. *Starch/Staerke*, **2007**, 59, p. 409-417.
76. P. Verrier, Plastifiants. *Techniques de l'Ingénieur*, **2005**.
77. S. Jacobsen and H. G. Fritz, Plasticizing polylactide - the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, **1999**, 39, p. 1303-1310.
78. S. Jacobsen and H. G. Fritz, Filling of poly(lactic acid) with native starch. *Polymer Engineering and Science*, **1996**, 36, p. 2799-2804.
79. M. Kozłowski, R. Masirek, E. Piorkowska and M. Gazicki-Lipman, Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch. *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 105, p. 269-277.
80. http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol. **2009**.
81. J. J. G. Van Soest and D. B. Borger, Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 64, p. 631-644.
82. A. L. Da Róz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini and A. A. S. Curvelo, The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 63, p. 417-424.
83. J. Singh, L. Kaur and O. J. McCarthy, Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. *Food Hydrocolloids*, **2007**, 21, p. 1-22.
84. C. Fringant and M. Rinaudo, Structure and properties of starch acetates. *Proceedings of the fourth international workshop on carbohydrate as organic raw materials*, **1996**,, p. 218-229.
85. A. Biswas, R. L. Shogren, G. Selling, J. Salch, J. L. Willett and C. M. Buchanan, Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 74, p. 137-141.
86. A. Biswas, B. C. Saha, J. W. Lawton Jr, R. L. Shogren and J. L. Willett. *Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products*. in *ACS National Meeting Book of Abstracts*. 2007. Chicago, IL.
87. R. L. Shogren and A. Biswas, Preparation of water-soluble and water-swellaable starch acetates using microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 64, p. 16-21.
88. H. Chi, K. Xu, X. Wu, Q. Chen, D. Xue, C. Song, W. Zhang and P. Wang, Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chemistry*, **2008**, 106, p. 923-928.
89. O. S. Lawal, Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Research*, **2004**, 339, p. 2673-2682.
90. R. L. Shogren, Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. *Carbohydrate Polymers*, **1996**, 29, p. 57-62.

91. L. Chen, X. Qiu, Z. Xie, Z. Hong, J. Sun, X. Chen and X. Jing, Poly(l-lactide)/starch blends compatibilized with poly(l-lactide)-g-starch copolymer. *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 65, p. 75-80.
92. L. Chen, X. Qiu, M. Deng, Z. Hong, R. Luo, X. Chen and X. Jing, The starch grafted poly(l-lactide) and the physical properties of its blending composites. *Polymer*, **2005**, 46, p. 5723-5729.
93. C. S. Wu, Improving polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid - Characterization and biodegradability assessment. *Macromolecular Bioscience*, **2005**, 5, p. 352-361.
94. S. G. Kazarian, Polymer processing with supercritical fluids. *Polymer Science - Series C*, **2000**, 42, p. 78-101.
95. J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young and J. M. DeSimone, Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*, **1999**, 99, p. 543-563.
96. D. L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. Han, M. J. Wingert, L. J. Lee and K. W. Koelling, A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2003**, 42, p. 6431-6456.
97. www.vinairium.com. **2009**.
98. S. P. Nalawade, F. Picchioni and L. P. B. M. Janssen, Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **2006**, 31, p. 19-43.
99. F. Kusmanto, M. Billham and P. Hornsby, Polymer plasticization using supercritical carbon dioxide. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **2008**, 14, p. 163-166.
100. S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta and C. A. Eckert, Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118, p. 1729-1736.
101. P. D. Condo, D. R. Paul and K. P. Johnston, Glass transitions of polymers with compressed fluid diluents: Type II and III behavior. *Macromolecules*, **1994**, 27, p. 365-371.
102. Z. Zhang and Y. P. Handa, An in situ study of plasticization of polymers by high-pressure gases. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **1998**, 36, p. 977-982.
103. M. D. Elkovitch, L. J. Lee and D. L. Tomasko, Effect of supercritical carbon dioxide on morphology development during polymer blending. *Polymer Engineering and Science*, **2000**, 40, p. 1850-1861.
104. E. Ogunsona and N. A. D'Souza. *Supercritical co₂ foamed biodegradable polymer blends of polycaprolactone and starch based material*. in *Technical Papers, Regional Technical Conference - Society of Plastics Engineers*. 2008. Milwaukee, WI.
105. Y. Fujimoto, S. Sinha Ray, M. Okamoto, A. Ogami, K. Yamada and K. Ueda, Well-controlled biodegradable nanocomposite foams: From microcellular to nanocellular. *Macromolecular Rapid Communications*, **2003**, 24, p. 457-461.
106. J. E. Gough, M. Arumugam, J. Blaker and A. R. Boccaccini, Bioglass® coated poly(DL-lactide) foams for tissue engineering scaffolds. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **2003**, 34, p. 654-661.
107. V. Maquet, D. Martin, B. Malgrange, R. Franzen, J. Schoenen, G. Moonen and R. Jérôme, Peripheral nerve regeneration using bioresorbable macroporous polylactide scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research*, **2000**, 52, p. 639-651.
108. M. Mihai, M. A. Huneault, B. D. Favis and H. Li, Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends. *Macromolecular Bioscience*, **2007**, 7, p. 907-920.
109. A. Hao, Y. Geng, Q. Xu, Z. Lu and L. Yu, Study of different effects on foaming process of biodegradable PLA/starch composites in supercritical/compressed carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 109, p. 2680-2686.
110. S. Bourbigot, R. Delobel and S. Duquesne, Comportement au feu des composites. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 5 330, p. 1.
111. www.bromine-info.org. **2009**.
112. *Techniques de l'Ingénieur*, Retardateurs de flammes. AM 3 237.
113. www.flameretardants.eu. **2009**.

114. C.-P. Yang and T.-W. Lee, Synthesis and properties of 4-hydroxy-2,3,5,6-tetrabromobenzyl phosphonates and effects of their flame retardance on impact polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, **1986**, 32, p. 3005-3025.
115. R. V. Petrella, Factors affecting the combustion of polystyrene and styrene. *Flame-Retardant Polymeric Materials*, **1978**, 2, p. 159-201.
116. www.specialchem4polymers.com. **2009**.
117. J. Pitts, Antimony-Halogen Synergistic Reactions in Fire Retardants. *Fire and Flammability*, **1972**, 3, p. 51-84.
118. P. R. Hornsby, Fire retardant fillers for polymers. *International Materials Reviews*, **2001**, 46, p. 199-210.
119. F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras and R. Delobel, Rheological investigations in fire retardancy: Application to ethylene-vinyl-acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polymer International*, **2000**, 49, p. 1216-1221.
120. www.specialchem4polymers.com **2009**.
121. S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, E. D. Weil and M. Klatt, Phosphorus oxynitride: A thermally stable fire retardant additive for polyamide 6 and poly(butylene terephthalate). *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1999**, 264, p. 48-55.
122. F. Samyn, « Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6, Apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés ». *Université des sciences et technologies de Lille.*, **Thèse soutenue le 15 Novembre 2007**.
123. B. Scharrel, R. Kunze and D. Neubert, Red phosphorus-controlled decomposition for fire retardant PA 66. *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 83, p. 2060-2071.
124. S. Duquesne, M. L. Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels and H. Vezin, Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 82, p. 3262-3274.
125. V. Babushok and W. Tsang, Inhibitor rankings for alkane combustion. *Combustion and Flame*, **2000**, 123, p. 488-506.
126. S. Bourbigot and S. Duquesne, Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17, p. 2283-2300.
127. J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas and C. A. Wilkie, Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, p. 3774-3780.
128. H. L. Vandersall, Intumescent coating systems, their development and chemistry. *J of Fire & Flammability*, **1970**, 1, p. 97-140.
129. G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli, Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II-Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, **1984**, 7, p. 25-31.
130. G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, F. Costanzi and A. Pagliari, Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI-Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability*, **1985**, 12, p. 213-228.
131. M. Lewin, In Physical and Chemical Mechanisms of Flame Retarding of Polymers. *Fire Retardancy of Polymer*, Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R (eds). *The Royal Society of Chemistry: Cambridge*, **1997**.
132. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, R. Decressain and J. P. Amoureux, Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: Study of the carbonaceous structures using solid-state NMR. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, **1996**, 92, p. 149-158.
133. S. Duquesne, S. Magnet, C. Jama and R. Delobel, Thermoplastic resins for thin film intumescent coatings - Towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 88, p. 63-69.
134. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant and J. m. Trémillon, Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*, **1995**, 33, p. 283-294.
135. S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne and M. Rochery, Recent advances for intumescent polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2004**, 289, p. 499-511.

136. R. Delobel, M. Le Bras, N. Ouassou and R. Descressain, Fire retardance of polypropylene by diammonium pyrophosphate-pentaerythritol: Spectroscopic characterization of the protective coatings. *Polymer Degradation and Stability*, **1990**, 30, p. 41-56.
137. M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat and Y. Le Tallec, New intumescent formulations of fire-retardant polypropylene - Discussion of the free radical mechanism of the formation of carbonaceous protective material during the thermo-oxidative treatment of the additives. *Fire and Materials*, **1996**, 20, p. 191-203.
138. S. Bourbigot, S. Duquesne, G. Fontaine, S. Bellayer, T. Turf and F. Samyn, Characterization and Reaction to Fire of Polymer Nanocomposites with and without Conventional Flame Retardants. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2008**, 486.
139. J. Zhan, L. Song, S. Nie and Y. Hu, Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant. *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, p. 291-296.
140. G. Fontaine and S. Bourbigot, Intumescent polylactide: A nonflammable material. *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 113, p. 3860-3865.
141. S. Bourbigot, G. Fontaine, S. Duquesne and R. Delobel, PLA nanocomposites: Quantification of clay nanodispersion and reaction to fire. *International Journal of Nanotechnology*, **2008**, 5, p. 683-692.
142. K. Kimura and Y. Horikoshi, Bio-based polymers. *Fujitsu Scientific and Technical Journal*, **2005**, 41, p. 173-180.
143. A. D. Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle like Combustion of Plastics, Philadelphia, **1977**.
144. U. L. Test for flammability of Plastic Materials for Part in Devices and Appliances, Northbrook, ANSI/ASTM D635-77.
145. D. Price, Y. Liu, T. R. Hull, G. J. Milnes, B. K. Kandola and A. R. Horrocks, Burning behaviour of foam/cotton fabric combinations in the cone calorimeter. *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77, p. 213-220.
146. V. Babrauskas, SFPE technology report 84-10. Boston: Society of Fire Protection Engineers. **1984**.
147. B. Scharfel, M. Bartholmai and U. Knoll, Some comments on the use of cone calorimeter data. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 88, p. 540-547.
148. K. Kiss-Eröss, Analytical infrared spectroscopy. *G Svehla Ed., Elsevier Scientific Pub., Amsterdam*, **1976**, p. p. 320.
149. M. Duncan, A compilation of chemical shift anisotropies. *Farragut Press, Chicago*, **janvier 1990**.
150. E. W. Fischer, H. J. Sterzel and G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **1973**, 251, p. 980-990.
151. D. Y. Wang, Y. Liu, Y. Z. Wang, C. P. Artiles, T. R. Hull and D. Price, Fire retardancy of a reactively extruded intumescent flame retardant polyethylene system enhanced by metal chelates. *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, p. 1592-1598.
152. P. C. Bowes, Smoke and toxicity hazards of plastics in fire. *Annals of Occupational Hygiene*, **1974**, 17, p. 143-157.
153. S. D. Christian and T. J. Shields, Safe Tolerability Limits for Carbon Monoxide? A Review of the Clinical and Fire Engineering Implications of a Single, Acute, Sub-Lethal Exposure. *Journal of Fire Sciences*, **2000**, 18, p. 308 - 323.
154. Akalin M., A.R.Horrocks and D.Price, Smoke and CO evolution from cotton and flame-retarded cotton. I. Behaviour of single-layer fabrics under LOI conditions *Journal of Fire Sciences*, **1988**, 6, p. 333-347.
155. A. R. Horrocks, Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles - The role of char formation and intumescence. *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 54, p. 143-154.
156. M. Bugajny, M. Le Bras and S. Bourbigot, New approach to the dynamic properties of an intumescent material. *Fire and Materials*, **1999**, 23, p. 49-51.

157. P. Anna, G. Marosi, I. Csontos, S. Bourbigot, M. Le Bras and R. Delobel, Influence of modified rheology on the efficiency of intumescent flame retardant systems. *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 74, p. 423-426.
158. P. Anna, G. Marosi, S. Bourbigot, M. Le Bras and R. Delobel, Intumescent flame retardant systems of modified rheology. *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77, p. 243-247.
159. F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Månner and O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters - II. Poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 53, p. 329-342.
160. H. P. Zhang, J. M. Ruan, Z. C. Zhou and Y. J. Li, Preparation of monomer of degradable biomaterial poly (L-lactide). *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, **2005**, 12, p. 246-250.
161. K. A. M. Thakur, R. T. Kean, E. S. Hall, J. J. Kolstad, T. A. Lindgren, M. A. Doscotch, J. I. Siepmann and E. J. Munson, High-resolution ¹³C and ¹H solution NMR study of poly(lactide). *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 2422-2428.
162. G. E. Maciel, V. J. Bartuska and F. P. Miknis, Characterization of organic material in coal by proton-decoupled ¹³C nuclear magnetic resonance with magic-angle spinning. *Fuel*, **1979**, 58, p. 391-394.
163. G. Camino, L. Costa, G. Clouet, A. Chiotis, J. Brossas, M. Bert and A. Guyot, Thermal degradation of phosphonated polystyrenes: Part 1-Chain end condensation. *Polymer Degradation and Stability*, **1984**, 6, p. 105-121.
164. Y. Schmidt-LeTallec, "Valorisation de différents polyols dans des systèmes retardants de flamme: Application au polyéthylène". *Université des sciences et technologies de Lille, Thèse de doctorat soutenue le 8 octobre 1992*.
165. G. E. Maciel, M. J. Sullivan, L. Petrakis and D. W. Grandy, ¹³C Nuclear magnetic resonance characterization of coal macerals by magic-angle spinning. *Fuel*, **1982**, 61, p. 411-414.
166. I. C. McNeill and H. A. Leiper, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates-2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer Degradation and Stability*, **1985**, 11, p. 309-326.
167. H. Zou, C. Yi, L. Wang, H. Liu and W. Xu, Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2009**, p. 1-7.
168. P. Aggarwal and D. Dollimore, The combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, **1997**, 291, p. 65-72.
169. K. Wu, Y. Hu, H. L. L. Song and Z. Wang, Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant starch-based biodegradable composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, p. 3150-3157.
170. R. R. Baker, S. Coburn, C. Liu and J. Tetteh, Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: A TGA-FTIR investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2005**, 74, p. 171-180.
171. E. Rudnik, Thermal properties of biocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2007**, 88, p. 495-498.
172. M. Y. Baik, L. C. Dickinson and P. Chinachoti, Solid-state ¹³C CP/MAS NMR studies on aging of starch in white bread. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2003**, 51, p. 1242-1248.
173. J. O. Jensen, A. Banerjee, D. Zeroka, C. N. Merrow, S. J. Gilliam and S. J. Kirkby, A theoretical study of P4O10: Vibrational analysis, infrared and Raman spectra. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2004**, 60, p. 1947-1955.
174. R. J. M. Konings, E. H. P. Cordfunke and A. S. Booi, The infrared spectra of gaseous P4O10, As4O6, and As4O10. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1992**, 152, p. 29-37.
175. A. Castrovinci, G. Camino, C. Drevelle, S. Duquesne, C. Magniez and M. Vouters, Ammonium polyphosphate-aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene-styrene block copolymer. *European Polymer Journal*, **2005**, 41, p. 2023-2033.
176. H. F. Zobel, Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke*, **1988**, 40, p. 44-50.

177. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery and R. C. Jones, Principles of phosphorus chemistry. II. Nuclear magnetic resonance measurements. *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78, p. 5715-5726.
178. T. M. Duncan and D. C. Douglas, On the ^{31}P chemical shift anisotropy in condensed phosphates. *Chemical Physics*, **1984**, 87, p. 339-349.
179. S. F. Dec, C. E. Bronnimann, R. A. Wind and G. E. Maciel, Comparison of the ^1H NMR analysis of solids by the CRAMPS and MAS-only techniques. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, **1989**, 82, p. 454-466.
180. L. M. Ryan, R. E. Taylor, A. J. Paff and B. C. Gerstein, An experimental study of resolution of proton chemical shifts in solids: Combined multiple pulse NMR and magic-angle spinning. *The Journal of Chemical Physics*, **1980**, 72, p. 508-515.
181. S. Bourbigot, "Les zéolithes, nouveaux agents de synergie dans les systèmes intumescent, compréhension des mécanismes de protection du polyéthylène et de ses copolymères". **Thèse de doctorat soutenue le 11 octobre 1993**, Université des sciences et technologies de Lille.
182. C. Drevelle, S. Duquesne, M. Le Bras, J. Lefebvre, R. Delobel, A. Castrovinci, C. Magniez and M. Vouters, Influence of ammonium polyphosphate on the mechanism of thermal degradation of an acrylic binder resin. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 94, p. 717-729.
183. M. Nakamizo, Raman spectra of iron-containing glassy carbons. *Carbon*, **1991**, 29, p. 757-761.
184. M. Nakamizo, R. Kammereck and P. L. Walker Jr, Laser raman studies on carbons. *Carbon*, **1974**, 12, p. 259-267.
185. C. Reti, M. Casetta, S. Duquesne, R. Delobel, J. Soulestin and S. Bourbigot, Intumescent Biobased-poly lactide films to flame retard nonwovens. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **2009**, 4, p. 33-39.
186. R. C. Willemse, A. Posthuma De Boer, J. Van Dam and A. D. Gotsis, *Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model*. Polymer. 1998: Elsevier Sci Ltd. 5879-5887.
187. G. Stoclet, « Caractérisation thermomécanique et plastification de l'acide polylactique ». *Université des sciences et technologie de Lille, DEA soutenu en 2006*.
188. M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, Y. Sugimoto and C. Nakafuku, Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2004**, 42, p. 25-32.
189. T. Ke and X. Sun, Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89, p. 1203-1210.
190. N. Ljungberg and B. Wesslén, Preparation and properties of plasticized poly(lactic acid) films. *Biomacromolecules*, **2005**, 6, p. 1789-1796.
191. I. Pillin, N. Montrelay and Y. Grohens, Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, **2006**, 47, p. 4676-4682.
192. Z. Kulinski and E. Piorkowska, Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide). *Polymer*, **2005**, 46, p. 10290-10300.
193. W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras and A. Vassilikou-Dova, Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. *Materials Letters*, **2008**, 62, p. 3152-3155.
194. E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski and R. Masirek, Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer*, **2006**, 47, p. 7178-7188.
195. C. Fringant, M. Rinaudo, N. Gontard, S. Guilbert and H. Derradji, A biodegradable starch based coating to waterproof hydrophilic materials. *Starch/Staerke*, **1998**, 50, p. 292-296.
196. J. Guan, K. M. Eskridge and M. A. Hanna, Acetylated starch-poly lactic acid loose-fill packaging materials. *Industrial Crops and Products*, **2005**, 22, p. 109-123.
197. J. Guan and M. A. Hanna, Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch-poly lactic acid foams. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, p. 3106-3115.

Procédé d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées - Application à l'acide polylactique

Résumé : Cette étude propose un procédé d'ignifugation par traitement en masse du PLA basé sur l'incorporation d'un retardateur de flamme phosphoré (APP) et de composés issus des ressources renouvelables agissant comme source de carbone dans le système intumescent. L'évaluation des propriétés RF des différents matériaux selon divers tests normalisés a permis de mettre en évidence que la formulation PLA/APP/amidon présentait les meilleures performances en termes de tenue au feu. Il se développe en surface du matériau une structure intumescente qui protège l'échantillon de l'action d'une flamme ou d'une source de chaleur et permet de limiter les transferts de gaz et de matière. Afin de tenter d'expliquer le comportement au feu de la formulation optimale, les caractéristiques physiques telles que la viscosité et la conductivité thermique du système ont été évaluées. De plus, pour mettre en évidence les éventuelles interactions chimiques, la dégradation thermique des additifs et des formulations a été étudiée. L'amélioration des propriétés feu est également due à la formation d'espèces polyaromatiques principalement liées par des ponts phosphohydrocarbonés. Par ailleurs, plusieurs solutions ont été apportées afin d'améliorer la compatibilité entre le PLA et l'amidon et ainsi augmenter les propriétés mécaniques de la formulation intumescente

Mots clefs : Acide polylactique, biopolymères, propriétés feu, dégradation thermique, propriétés mécaniques

Processing of fire retardant biobased material - Application to polylactic acid

Abstract: The aim of this study is to evaluate the efficiency of different intumescent formulations to flame retard polylactic acid (PLA) by the incorporation of a phosphorous flame retardant compound (APP) and products coming from renewable resources. PLA/APP/starch composite shows the best fire retardant properties. Upon heating, the material forms a foamed cellular charred layer which protects the underlying material from the action of heat flux and flame and slows down heat and mass transfer between the gas and the condensed phase. The efficiency of intumescent structure can be explained by the viscosity of the formulation. Moreover, the explanation of the improvement of the fire properties is because of chemical reactions between the components of the formulation leading to thermally stable species like phosphocarbonaceous compound. Several solutions have been studied to improve mechanical properties of intumescent formulation.

Keywords: Acid polylactic, bioresources, flame retardancy, thermal degradation, mechanical properties

Adresse du laboratoire:

Laboratoire LSPES - PERF – UMR/CNRS 8008
E.N.S.C.L., Bât C7, Cité scientifique
BP 90108
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex – France