

N° : 40702



THÈSE DE DOCTORAT

Poly lactides stéréocomplexés et ignifugés : Élaboration par extrusion réactive et caractérisations

Présentée et soutenue publiquement à
L'UNIVERSITÉ LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

pour obtenir le grade de
DOCTEUR
Spécialité : Molécules et Matière Condensée

par
Antoine GALLOS

Thèse dirigée par **Prof. Serge Bourbigot et Dr. Gaëlle Fontaine**

Soutenue le 6 décembre 2011 devant la Commission d'Examen composée de :

Prof. Éric DEVAUX, ENSAIT
Prof. Philippe DUBOIS, Université de Mons
Prof. Yves GROHENS, Université de Bretagne Sud
Dr. Juergen TROITZSCH, Fire and Environment Protection Service
Prof. Serge BOURBIGOT, ENSCL
Dr. Gaëlle FONTAINE, ENSCL

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directrice de thèse

*« Le réel n'est jamais ce qu'on pourrait croire,
mais il est toujours ce qu'on aurait dû penser. »*

Gaston Bachelard

➤ *Remerciements*

Ces travaux de thèse ont été menés au laboratoire UMET (CNRS UMR 8207), dirigé par le professeur Alexandre Legris, et plus particulièrement au sein de l'équipe Ingénierie des Systèmes Polymères dirigé par le professeur Jean-Marc Lefebvre. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au laboratoire et offert la chance d'étudier le présent sujet.

J'exprime mes plus sincères remerciements au professeur Serge Bourbigot et au docteur Gaëlle Fontaine pour leur encadrement actif, de même que pour la richesse des enseignements qu'ils m'ont prodigués au fil de ces trois années.

Je tiens à remercier le professeur Éric Devaux d'avoir accepté la présidence du jury chargé d'évaluer mes travaux. Je remercie vivement le professeur Philippe Dubois et le professeur Yves Grohens d'avoir accepté de consacrer leur temps et d'apporter leurs compétences en tant que rapporteurs de ce mémoire de thèse. Je remercie également le docteur Juergen Troitzsch d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie le professeur Jean Grimblot, directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille qui abrite partiellement le laboratoire.

Je remercie la Région Nord-Pas-De-Calais et le programme européen Interreg IV pour avoir financé mes travaux de recherche.

Je remercie de nouveau le professeur Éric Devaux et le professeur Philippe Dubois, de même que je remercie le docteur Marius Murariu, Karl Berlier, Awa Doumbia et l'ensemble des partenaires du projet européen Interreg IV Nanolac pour la collaboration transfrontalière extrêmement enrichissante. Je les remercie également pour l'excellent esprit et la pertinence des comités scientifiques qui ont été d'une aide inestimable pour le bon avancement de ces travaux.

Je remercie le professeur Richard Hull et le docteur Anna Stec pour m'avoir accueilli au laboratoire Forensic and Investigative Science, abrité par la University of Central

Lancashire localisée à Preston au Royaume-Uni. Je les remercie tout deux pour leur aide, leur patience et leur amabilité durant mon séjour. Je remercie également Jenny, Rob, Tamar, Steeve et l'ensemble de l'équipe pour leur aide et leur gentillesse.

Je remercie Bertrand Revel et le Centre Commun de Mesures pour leur aide dans la réalisation des analyses RMN. Je remercie Maxence Vandewalle et l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide pour leur aide dans la réalisation des analyses DRX.

Je remercie sincèrement l'ensemble du personnel, présent ou passé, au laboratoire pour son aide et sa sympathie et à qui j'adresse toute mon amitié. Je remercie plus particulièrement Caroline qui a été ma voisine de bureau durant les quatre années qu'elle a passées au laboratoire et qu'elle a illuminées de sa bonne humeur. Je la remercie également pour toutes les questions qu'elle m'a posées et pour avoir répondu à toutes celles que je lui adressais en retour. Je remercie Fabienne, qui a également été ma voisine de bureau, pour sa bonne humeur, sa sympathie et son aide. Je remercie Pierre pour son aide, sa disponibilité, son savoir-faire et son humour parfois incompris de ses contemporains. Je remercie Brigitte pour sa gentillesse et son aide précieuse dans l'organisation des divers déplacements que j'ai effectués au cours de cette thèse. Un grand merci à Aurore, Bastien, Carmen, Christelle, Clémence, Fatima, Ghassan, Hassan, Hélène, Jérémie, Jeremy, Louis, Marion, Mathieu, Mathilde F., Maryska, Mohamed, Mounim, Nico, Nadine, Oriane, Thomas, Virginie et Yohan. Merci également à Mathilde C., Charaf, Fouad, Maude, Michel, Séverine et Sophie.

Enfin, je remercie les mystérieux lutins qui réparent les appareils à la faveur de la nuit.

➤ **Résumé**

Ces travaux ont pour objectif d'améliorer les propriétés physico-chimiques et la réaction au feu du polylactide pour des applications durables. Le manuscrit commence par un état de l'art des propriétés et des méthodes d'ignifugation du polylactide. Ensuite, un procédé par extrusion réactive a été développé et optimisé pour la polymérisation de différents polylactides, stéréocomplexés ou non, à partir des isomères L et D du lactide. Le polylactide stéréocomplexe multibloc ainsi obtenu possède des propriétés supérieures à celles du polylactide commercial (température de fusion et taux de cristallinité augmentés), mais une stabilité thermique plus faible à cause de la présence du catalyseur de polymérisation résiduel. Le protocole d'extrusion réactive est ensuite modifié afin d'améliorer la stabilité thermique des polylactides et de former des nanocomposites. L'ajout d'un ligand (α -tropolone) pour désactiver le catalyseur de polymérisation résiduel améliore la stabilité thermique. Les polylactides chargés en nanotubes de carbone montrent une faible amélioration de leur réaction au feu. De ce fait, des polylactides intumescents ont été élaborés en combinant des retardateurs de flamme conventionnels (polyphosphate d'ammonium et mélamine) avec des nanoparticules (argile organomodifiée). La réaction au feu des polylactides intumescents est fortement améliorée, en particulier avec l'ajout d'argile organomodifiée. Un mécanisme réactionnel expliquant la synergie se produisant entre l'argile organomodifiée et les retardateurs de flamme est proposé.

➤ *Summary*

“Flame retarded and stereocomplexed polylactides:
Reactive extrusion processing and characterization”

The aim of this work is to enhance the physical and chemical properties and the fire reaction of polylactides for durable applications. A state of the art first reviews the properties and fire retardancy of polylactide. Then, a reactive extrusion process to polymerize L and D lactides monomers into various polylactides, including stereocomplexed polylactides (PLA), has been developed and optimized. The multibloc stereocomplexed polylactide shows enhanced properties compared to commercial PLA (increased fusion temperature and crystallinity rate), but less thermal stability due to residual catalyst of polymerization. Reactive extrusion process is thereafter updated in order to enhance thermal stability and to make PLA nanocomposites. The thermal stability is increased by catalyst deactivation with a ligand (α -tropolon). The polylactides filled with carbon nanotubes exhibit slight improvement in terms of fire retardancy. To overcome this issue, intumescent polylactides have been processed by combination of conventional fire retardants (ammonium polyphosphate and melamine) and nanofillers (organoclay). The fire retardancy of these materials is dramatically enhanced, especially when organoclay is used as synergist. A mechanism of action explaining synergy between fire retardant and organoclay is then proposed.

SOMMAIRE

➤ Remerciements.....	1
➤ Résumé.....	4
➤ Summary.....	5
➤ Glossaire.....	12
➤ Liste des figures.....	14
➤ Liste des tableaux.....	18

INTRODUCTION GENERALE..... 21

CHAPITRE I - LES POLYLACTIDES ET LEURS STEREOCOMPLEXES : ÉTAT DE L'ART..... 25

I. Polylactides et stéréocomplexes.....	26
I.A) Polymérisation.....	26
I.B) Propriétés physico-chimiques du PLA.....	28
I.B)1) Structure.....	28
I.B)2) Propriétés optiques.....	29
I.B)3) Propriétés thermiques.....	31
I.C) Stéréocomplexes.....	32
I.C)1) Stéréocomplexation à partir du PLLA et du PDLA.....	32
I.C)2) Stéréocomplexation à partir du L-lactide et du D-lactide.....	33
I.C)3) Propriétés physico-chimiques.....	34
II. Nanocomposites à matrice polylactide.....	35
II.A) Nanocharges.....	36
II.A)1) Argiles.....	36
II.A)2) Hydroxydes métalliques en feuillets et oxydes métalliques.....	38
II.A)3) Nanotubes de carbone.....	38
II.B) Nanocomposites.....	39
III. Ignifugation du polylactide.....	41
III.A)1) Mélange de polymères.....	42
III.A)2) Utilisation de retardateurs de flamme conventionnels.....	42
III.A)3) Intumescence.....	42
III.A)4) Synergies entre les nanoparticules et les retardateurs de flamme conventionnels.....	45
IV. Conclusion.....	46

CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 47

I.	Matériaux, additifs et nanocharges.....	49
	I.A) L-lactide, D-lactide et polylactide commercial.....	50
	I.B) Nanoparticules.....	50
	I.C) Agents intumescents.....	51
II.	Mise en œuvre et préparation des matériaux.....	52
	II.A) Extrusion réactive.....	52
	II.B) Purification des matériaux par élimination du lactide résiduel et du catalyseur actif.....	53
	II.C) Malaxage en voie fondue (melt blending).....	54
	II.D) Thermoformage.....	55
III.	Techniques de caractérisation physico-chimique.....	55
	III.A) Chromatographie par perméation de gel (GPC).....	55
	III.B) Analyses thermogravimétriques (ATG).....	56
	III.C) Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	58
	III.D) Diffraction des rayons X (DRX).....	58
	III.E) Microscopie électronique en transmission (TEM).....	59
	III.F) Mesure du taux de conversion par résonance magnétique nucléaire (RMN) du liquide du ¹ H.....	59
	III.G) Analyse de la distribution des motifs L et D par RMN du ¹³ C.....	60
	III.H) Analyse de la phase condensée par RMN du solide du ¹³ C, du ³¹ P et du ²⁷ Al.....	60
IV.	Réaction au feu.....	61
	IV.A) Inflammabilité.....	61
	IV.A)1) Mesure de l'indice limite d'oxygène.....	62
	IV.A)2) UL-94.....	62
	IV.B) Calorimétrie conique.....	63
	IV.B)1) Mesure de la cinétique de gonflement.....	64
	IV.B)2) Mesure du gradient thermique au sein du char.....	64
	IV.C) Microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse.....	65
V.	Conclusion.....	66

CHAPITRE III - POLYMERES A BASE D'ACIDE LACTIQUE : ÉLABORATION PAR EXTRUSION REACTIVE, CARACTERISATIONS ET PROPRIETES..... 67

I.	Élaboration du PLLA par extrusion réactive.....	68
II.	Élaboration de matrices PLA stéréocomplexées.....	70
	II.A) Stéréocomplexation du PLLA et du PDLA : matrice PLLA/PDLA.....	70

II.B) Stéréocomplexation du PLLA et du PDLA : matrice PDLLA	71
III. Caractérisation de la structure des matrices polylactides	73
III.A) Caractérisation chimique des matériaux.....	73
III.B) Caractérisation de la morphologie des matériaux.....	76
III.C) Conclusion.....	88
IV. Stabilité thermique et réaction au feu des polymères à base polylactide	89
IV.A) Étude de la stabilité thermique	89
IV.A)1) Influence du lactide résiduel et du catalyseur sur la stabilité thermique.....	89
IV.A)2) Impact de la structure du polylactide et de la répartition des motifs L et D sur la stabilité thermique	93
IV.A)3) Conclusion	94
IV.B) Étude de la réaction au feu	95
IV.B)1) Effet du lactide résiduel et du catalyseur actif sur les propriétés feu du polylactide	95
IV.B)2) Impact de la structure du polylactide et de la répartition des motifs L et D sur les propriétés feu évaluées par PCFC	98
IV.B)3) Conclusion	100
V. Conclusion.....	100

CHAPITRE IV - NANOCOMPOSITES A BASE D'ACIDE LACTIQUE : ÉLABORATION ET PROPRIETES **101**

I. Élaboration de polylactides nanocomposites.....	104
I.A) Élaboration de PLLA nanocomposites.....	104
I.A)1) PLLA nanochargés	104
I.A)2) PLLA : stabilisation par l' α -tropolone	108
I.A)3) PLLA nanochargé : stabilisation par l' α -tropolone	109
I.B) Élaboration de polylactides stéréocomplexés nanocomposites.....	110
I.C) Conclusion.....	111
II. Caractérisation des polylactides nanocomposites.....	112
II.A) Caractérisation de la dispersion des nanocharges.....	112
II.B) Mesure du taux de conversion	114
II.C) Étude de la stabilité thermique.....	115
II.C)1) Influence des nanotubes de carbone	116
II.C)2) Influence du catalyseur	118
II.C)3) Influence des nanotubes et du catalyseur.....	119
II.D) Étude de la cristallinité des polylactides nanocomposites.....	121

II.D)1) Influence des nanotubes de carbone	122
II.D)2) Influence de l' α -tropolone	131
II.D)3) Influence des nanotubes de carbone et de l' α -tropolone	134
II.D)4) Influence des températures de cycle	137
II.D)5) Conclusion	138
II.E) Étude de la répartition des motifs L et D dans les polylactides multiblocs.....	139
II.E)1) Caractérisation par RMN ^{13}C	140
II.E)2) Caractérisation par RMN ^{13}C de la transestérification	143
III. Réaction au feu des polylactides nanocomposites.....	146
III.A) Réaction au feu	147
III.A)1) Réaction au feu de polylactides nanocomposites.....	147
III.A)2) Réaction au feu des polylactides stabilisés par l' α -tropolone.....	148
III.A)3) Réaction au feu de polylactides nanocomposites stabilisés par l' α -tropolone....	150
III.B) Conclusion.....	152
IV. Conclusion.....	153

CHAPITRE V - REACTION AU FEU DE POLYMERES INTUMESCENTS A BASE

D'ACIDE LACTIQUE..... 155

I. Stabilité thermique et réaction au feu.....	157
I.A) Stabilité thermique	157
I.A)1) Stabilité des produits purs	158
I.A)2) Stabilité thermique des polylactide intumescents.....	160
I.B) Réaction au feu.....	162
I.B)1) Calorimétrie conique	162
I.B)2) Inflammabilité	166
I.B)3) Microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse	168
I.B)4) Conclusion.....	171
II. Étude chimique des revêtements intumescents.....	172
II.A) État de dispersion des nanocharges	172
II.A)1) Dispersion de la Cloisite 30B.....	172
II.A)2) Dispersion des nanotubes de carbone	174
II.B) Étude par RMN.....	175
II.B)1) Caractérisation par RMN ^{13}C solide.....	175
II.B)2) Caractérisation par RMN ^{31}P solide	177
II.B)3) Caractérisation par RMN ^{27}Al solide	180
II.C) Cartographie des composés phosphorés	182

III. Étude du comportement dynamique des revêtements intumescents	186
III.A) Gradient thermique dans les structures intumescents	186
III.B) Étude de gonflement	188
III.C) Discussion et conclusion	193
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	<u>197</u>
<u>PERSPECTIVES.....</u>	<u>201</u>
<u>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ORALES.....</u>	<u>206</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>209</u>

➤ *Glossaire*

PLA : Polylactide

PLLA : Poly-(L,L)-lactide

PDLA : Poly-(D,D)-lactide

PDLLA : Poly-(L,L)-(D,D)-lactide

PLLA/PDLA : Mélange de poly-(L,L)-lactide et de poly-(D,D)-lactide

AP422 : Polyphosphate d'ammonium (Exolit AP422™)

Mel : Mélamine

C30B : Argile organomodifiée (Cloisite 30B™)

NTC : Nanotubes de carbone multifeuillets

GPC : Chromatographie par perméation de gel

ATG : Analyses thermogravimétriques

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

TEM : Microscopie électronique en transmission

RMN : Résonance magnétique nucléaire

UL-94 : Test d'inflammabilité normé UL-94

LOI : Indice limite d'oxygène

RHR : Flux de chaleur dégagé

pRHR : Pic de flux de chaleur dégagé

THR : Chaleur totale dégagée

PCFC : Microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w/M_n : Indice de polydispersité

T_g : Température de transition vitreuse

T_{cf} : Température de cristallisation froide

ΔH_{cf} : Enthalpie de cristallisation froide

T_f : Température de fusion

ΔH_f : Enthalpie de fusion

T_c : Température de cristallisation

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation

➤ *Liste des figures*

Figure 1 : Production mondiale et européenne de matières plastiques [1]	22
Figure 2 : Obtention du polylactide par polymérisation de l'acide lactique et du lactide	27
Figure 3 : configurations optiques du lactide	27
Figure 4 : Poly-L-lactide (PLLA) et poly-D-lactide (PDLA).....	28
Figure 5 : Transmittance du PLA dans le spectre UV-visible [5]	30
Figure 6 : Stéréocomplexe de PLLA et de PDLA.....	32
Figure 7 : Différentes séquences de motifs L et D dans le PDLLA multibloc [29]	33
Figure 8 : Synthèse du PDLLA dibloc en deux étapes [29]	34
Figure 9 : Structure de la montmorillonite [46,47].....	36
Figure 10 : Structures de microcomposites (a), nanocomposites exfoliés (b) et nanocomposites intercalés (c)...	37
Figure 11 : Structure d'un LDH [57]	38
Figure 12 : Nanotubes de carbone monofeuillet (SWNT) et multifeuillet (MWNT).....	39
Figure 13 : Protection thermique par intumescence	43
Figure 14 : Formule du polyphosphate d'ammonium (AP422)	51
Figure 15 : Formule de la mélamine	51
Figure 16 : Protocole d'extrusion réactive du L-lactide.....	53
Figure 17 : Mesure de la cinétique de gonflement à l'aide d'une caméra thermique.....	64
Figure 18 : Mesure du gradient thermique	65
Figure 19 : Suivi de l'avancement de la polymérisation par extrusion réactive par la mesure de la force de couple	69
Figure 20 : Évolution de la force de couple au cours de l'extrusion réactive d'un mélange L-lactide/D-lactide 1:1	72
Figure 21 : Évolution de la force de couple au cours de l'extrusion réactive en deux étapes du L-lactide et du D-lactide.....	73
Figure 22 : Spectre de RMN liquide de l'élément ¹ H du PLLA.....	74
Figure 23 : Spectre RMN liquide du ¹ H du L-lactide résiduel et du PLLA (dans du CDCl ₃).....	75
Figure 24 : Caractérisation des phases amorphes et cristallines par DSC (10°C.min ⁻¹).....	77
Figure 25 : Répartition des chaînes de PLLA et de PDLA au sein d'un matériau PLLA/PDLA.....	79
Figure 26 : Diffractogramme des matériaux obtenus par extrusion réactive.....	81
Figure 27 : Diffractogramme des PLA, PLLA et PDLA après traitement thermique	82
Figure 28 : Diffractogramme du PDLLA 2 étapes et du PLLA avant et après traitement thermique	83
Figure 29 : Caractérisation des phases cristallines du PDLLA 2 étapes par DSC (10°C.min ⁻¹)	84
Figure 30 : Spectre RMN ¹³ C à l'état solide des polylactides	85
Figure 31 : Spectre RMN ¹³ C à l'état solide des polylactides (entre 166ppm et 174ppm).....	86
Figure 32 : Analyses thermogravimétriques du PLA, du PLLA et du PLLA purifié (N ₂ , 10°C.min ⁻¹).....	90
Figure 33 : Dérivées des thermogrammes du PLA, du PLLA et du PLLA purifié (N ₂ , 10°C.min ⁻¹)	91

Figure 34 : Analyses thermogravimétriques du PLLA, du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes (N ₂ , 10°C.min ⁻¹)	93
Figure 35 : Évaluation par PCFC des propriétés feu du PLA, du PLLA et du PLLA purifié (1°C.s ⁻¹)	96
Figure 36 : Évaluation par PCFC des propriétés feu du PLLA, du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes (1°C.s ⁻¹)	99
Figure 37 : Nanotube de carbone fonctionnalisé	105
Figure 38 : Évolution de la force de couple lors de l'élaboration de nanocomposites de PLLA chargés en nanotubes de carbone	106
Figure 39 : Réaction d'aminolyse du PLA	107
Figure 40 : Évolution de la force de couple lors de l'élaboration de PLLA stabilisé ou non avec l' α -tropolone	108
Figure 41 : Évolution de la force de couple lors de l'élaboration de nanocomposite de PLLA- α , de PLLA-NTC 1%, de PLLA- α -NTC 1%bis et de PLLA- α -NTC 1%	109
Figure 42 : Évolution de la force de couple pour le PDLLA- α et le PDLLA- α -NTC 1%	111
Figure 43 : Image TEM du PLLA-NTC 1%	112
Figure 44 : Images TEM du PLLA-NTC-f 1%	113
Figure 45 : Image TEM du PDLLA-NTC 1%	113
Figure 46 : ATG du PLLA-NTC 1% et du PDLLA-NTC 1% comparées aux ATG des polylactides de référence (N ₂ , 10°C.min ⁻¹)	117
Figure 47 : ATG du PLLA- α et du PDLLA- α comparées aux ATG des polylactides de référence (N ₂ , 10°C.min ⁻¹)	118
Figure 48 : ATG du PLLA- α -NTC 1% et du PDLLA- α -NTC 1% comparées aux ATG des polylactides de référence (N ₂ , 10°C.min ⁻¹)	120
Figure 49 : Complexe trans-[M(tropolone) ₂] avec M = Sn ²⁺ , Cu ²⁺ , Pa ²⁺ , Rh ²⁺ , etc...	121
Figure 50 : DSC des formulations de PLLA, PDLLA, PLLA-NTC 1% et PDLLA-NTC 1%	122
Figure 51 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA	125
Figure 52 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA-NTC 1%	125
Figure 53 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA	126
Figure 54 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA-NTC 1%	126
Figure 55 : Évolution de la T _g en fonction des cycles de chauffe	127
Figure 56 : Évolution de la T _f et de la T _{cf} en fonction des cycles de chauffe	129
Figure 57 : Évolution de l'enthalpie de fusion et de cristallisation froide	130
Figure 58 : ATG du PLLA (N ₂ , 10°C.min ⁻¹ avec isotherme de 12min à 250°C)	131
Figure 59 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA- α	132
Figure 60 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA- α	133
Figure 61 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA- α -NTC 1%	135
Figure 62 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA- α -NTC 1%	136
Figure 63 : Nomenclature d'un segment « LLDDDL » / « mrrmr »	141
Figure 64 : Spectre RMN ¹³ C liquide du PLLA, du PDLLA et du PDLLA racémique entre 169ppm et 170,5ppm	141
Figure 65 : Spectre RMN ¹³ C liquide du PDLLA et du PDLLA racémique entre 69,1ppm et 69,6ppm	142

Figure 66 : Spectres RMN ¹³ C du PDLA avant et après traitements thermiques.....	143
Figure 67 : Spectre RMN ¹³ C du PDLA- α après traitements thermiques	145
Figure 68 : Mécanismes de transestérification dans les polylactides	146
Figure 69 : Évaluation par PCFC des propriétés feu des polylactides nanochargés ou non.....	147
Figure 70 : Évaluation par PCFC des propriétés feu des polylactides dont le catalyseur a été désactivé ou non	149
Figure 71 : Évaluation par PCFC des propriétés feu des polylactides nanochargés ou non et dont le catalyseur a été désactivé ou non	150
Figure 72 : ATG des additifs employés pour la formulation des polylactides intumescents (air,10°C.min ⁻¹) ...	158
Figure 73 : Dérivées des ATG des additifs purs	159
Figure 74 : ATG théoriques et expérimentales des polylactides intumescents (air,10°C.min ⁻¹).....	160
Figure 75 : Différences entre les données expérimentales et théoriques des polylactides intumescents.....	161
Figure 76 : Réaction au feu des polylactides intumescents par calorimétrie conique (35kW.m ⁻²).....	163
Figure 77 : Évolution de la masse des polylactides intumescents au cours des tests par calorimétrie conique ..	165
Figure 78 : Résidus des formulations PLA-Mel-AP, PLA-Mel-AP-C30B1% et PLA-Mel-AP-NTC1%	166
Figure 79 : Analyse de la réaction au feu par PCFC pour les polylactides intumescents (10°C.s ⁻¹).....	169
Figure 80 : Analyse de la réaction au feu par PCFC pour les produits purs (10°C.s ⁻¹).....	170
Figure 81 : Image TEM d'un gros agglomérat de Cloisite 30B dans le PLA-Mel-AP-C30B1%.....	173
Figure 82 : Image TEM d'un petit agglomérat de Cloisite 30B dans le PLA-Mel-AP-C30B1%	173
Figure 83 : Image TEM de PLA-Mel-AP-NTC1% (zone fortement concentrée en NTC)	174
Figure 84 : Image TEM de PLA-Mel-AP-NTC1% (zone peu concentrée en NTC)	174
Figure 85 : RMN solide ¹³ C des shutters du PLA-Mel-AP-C30B1%	176
Figure 86 : Prélèvement de matière sur les « shutters » à 400 s et 800 s	177
Figure 87 : RMN solide ³¹ P des shutters du PLA-Mel-AP.....	178
Figure 88 : RMN solide ³¹ P des shutters du PLA-Mel-AP-C30B1%.....	178
Figure 89 : Nomenclature des espèces phosphorées	179
Figure 90 : RMN solide ²⁷ Al des shutters du PLA-Mel-AP-C30B1%.....	181
Figure 91 : Cartographie des éléments phosphorés par microsonde électronique dans le PLA-Mel-AP et le PLA-Mel-AP-C30B1%.....	183
Figure 92 : Cartographie des éléments phosphorés dans le sommet du char du PLA-Mel-AP.....	183
Figure 93 : Cartographie des éléments phosphorés dans le bas du char du PLA-Mel-AP	184
Figure 94 : Photographie de la coupe d'un char de PLA-Mel-AP	184
Figure 95 : Cartographie des éléments phosphorés dans le sommet du char du PLA-Mel-AP-C30B1%	185
Figure 96 Cartographie des éléments phosphorés dans le bas du char du PLA-Mel-AP-C30B1%	185
Figure 97 : Mesure du gradient thermique du char de PLA-Mel-AP.....	187
Figure 98 : Mesure du gradient thermique du char de PLA-Mel-AP-C30B1%	187
Figure 99 : Polylactide intumescent sous à une irradiance de 35kW.m ⁻² filmé par caméra thermique	189
Figure 100 : Mesure de la cinétique de gonflement des formulations intumescents	190
Figure 101 : Chars obtenus par calorimétrie conique de PLA-Mel-AP-NTC1% (A) et de PLA-Mel-AP-NTC0,3% (B).....	192
Figure 102 : Analyse TEM de la dispersion des NTC dans le PLA-Mel-AP-NTC0,3%	192

Figure 103 : Obtention de la protection thermique par intumescence.....	194
Figure 104 : Libération des gaz à travers les chars des matériaux PLA-Mel-AP et PLA-Mel-AP-C30B1%	195
Figure 105 : Obtention du PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% par extrusion réactive.....	202
Figure 106 : DSC de la formulation PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% avant et après thermoformage ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	203
Figure 107 : PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% thermoformé, avant (A) et après (B) le test par calorimétrie conique	204
Figure 108 : Réaction au feu des polylactides homochiraux et stéréocomplexes intumescents par calorimétrie conique ($35\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	205

➤ *Liste des tableaux*

Tableau 1 : Phases cristallines observables dans le PLLA [2]	29
Tableau 2 : Bandes caractéristiques du PLLA dans le spectre infrarouge	30
Tableau 3 : Propriétés thermiques de différents polylactides.....	31
Tableau 4 : Agents intumescents couramment employés.....	44
Tableau 5 : Formulations	54
Tableau 6 : Classifications du test UL-94 en position verticale.....	63
Tableau 7 : Masses molaires et taux de conversion des matériaux extrudés.....	75
Tableau 8 : Températures caractéristiques et enthalpies des polylactides caractérisés par DSC	78
Tableau 9 : Températures caractéristiques et enthalpies des polylactides thermiquement traités	84
Tableau 10 : Températures et pertes de masse caractéristiques du PLA, du PLLA et du PLLA purifié.....	91
Tableau 11 : Températures et pertes de masse caractéristiques du PLLA, du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes	94
Tableau 12 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour le PLA, le PLLA et le PLLA purifié.....	96
Tableau 13 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour le PLLA, le PLLA/PDLA et le PDLLA 2 étapes	99
Tableau 14 : Mesures de masse molaire et de l'indice de polydispersité du PLA et du PLA-Me10%	107
Tableau 15 : Taux de conversion du lactide en polylactide pour les matériaux nanochargés et/ou stabilisés.....	115
Tableau 16 : Données caractéristiques correspondants aux ATG de l'ensemble des polylactides caractérisés ..	116
Tableau 17 : Températures et données caractéristiques obtenues par calorimétrie différentielle à balayage.....	123
Tableau 18 : Évolution de la température de fusion au fil des cycles en fonction de la température de chauffe pour le PDLLA.....	137
Tableau 19 : Évolution de la température de fusion au fil des cycles en fonction de la température de chauffe pour le PDLLA- α	138
Tableau 20 : Caractérisation par RMN ^{13}C de l'évolution de la répartition des motifs L et D dans le PDLLA..	143
Tableau 21 : Caractérisation par RMN ^{13}C de l'évolution de la répartition des motifs L et D dans le PDLLA- α	145
Tableau 22 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour les polylactides nanochargés ou non.....	147
Tableau 23 : Données obtenues par PCFC pour les polylactides dont le catalyseur a été désactivé ou non.....	149
Tableau 24 : Données caractéristiques obtenues par PCFC des polylactides nanochargés ou non et dont le catalyseur a été désactivé ou non	151
Tableau 25 : Formulations	156
Tableau 26 : Données caractéristiques obtenues par la calorimétrie conique pour les polylactides intumescents	164
Tableau 27 : UL-94 et LOI.....	167
Tableau 28 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour les polylactides intumescents.....	169
Tableau 29 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour les produits purs.....	170

Tableau 30 : Données caractéristiques obtenues par DSC pour le PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% avant et après thermoformage	203
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, le plastique a pris une place importante dans la production mondiale de matériaux. De 1,5 million de tonnes en 1950, sa production mondiale est passée à 230 millions de tonnes en 2009 (après un pic à plus de 250 millions de tonnes avant la crise économique et financière de 2008) comme le montre la Figure 1 [1].

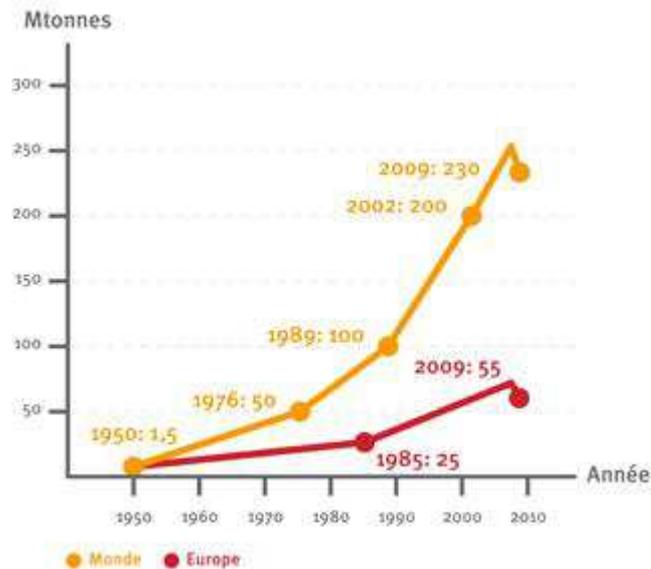


Figure 1 : Production mondiale et européenne de matières plastiques [1]

Le succès des matières plastiques s'explique en grande partie par certaines de leurs qualités, telles que leur coût, leur poids, leurs conditions de production et de mise en œuvre. Elles offrent des avantages par rapport aux matières et aux matériaux qu'ils ont en partie substitués au fil des ans, notamment le bois dans l'ameublement, le coton et la laine dans le textile, l'acier et l'aluminium dans les transports, de même qu'elles ont également révolutionné le secteur de l'emballage. Toutefois, ce succès est à pondérer par l'importante empreinte écologique des matières plastiques issues de la pétrochimie. Difficilement recyclables, de nombreuses matières plastiques sont jetées chaque année et polluent durablement l'environnement car elles possèdent généralement une biodégradabilité très faible.

Le polylactide (PLA) est un polymère biocompatible avec le corps humain et biodégradable. Il est obtenu à partir de l'acide lactique qui est lui-même issu de ressources renouvelables. De ce fait, les émissions de gaz à effet de serre, ainsi que les pollutions diverses produites par l'industrie du PLA ne résultent que de l'agriculture, des transports et de l'énergie nécessaires à sa mise en œuvre. Cela supprime la contribution considérable

provenant de l'industrie pétrolière à laquelle sont intimement liés les polymères traditionnels, ce qui est un progrès non négligeable d'un point de vue environnemental.

À l'origine, l'un des principaux freins de l'essor du PLA était d'ordre économique. En effet, en plus d'une matière première relativement couteuse, les procédés de mise en œuvre étaient peu développés et répandus par rapport aux plastiques pétroliers traditionnels. Cela entraînait un surcoût qui tendait à rebuter les investisseurs. Néanmoins, au vu de la raréfaction du pétrole bon marché et de la progressive prise de conscience environnementaliste, de nombreux investissements sont réalisés dans le secteur du PLA. De ce fait, les coûts de production et de mise en œuvre ont diminué et le PLA tend à devenir de plus en plus compétitif.

En dépit de cela, les propriétés physico-chimiques du PLA limitent son champ d'applications. Ses propriétés thermiques et mécaniques limitées, de même que son aptitude à la biodégradabilité en ont fait un polymère initialement destiné à la fabrication de produits à courte durée de vie (emballages, couverts ou gobelets jetables, etc...). Néanmoins, l'industrie s'oriente de plus en plus vers des produits en PLA à moyenne et longue durée de vie. Il convient donc d'étendre ses propriétés et de les accroître, pour faire en sorte que le devenir de ce matériau ne se résume pas à une simple chimère écologiste. Le polylactide a un réel avenir industriel qui ne demande qu'à se développer.

C'est dans ce cadre que le projet Interreg IV Nanolac a été conçu dans le but de valoriser le polylactide pour des applications durables. En collaboration avec Materia Nova (Mons, Belgique) et l'ENSAIT (Roubaix), différents axes de recherche ont été explorés parmi lesquels le développement de propriétés antimicrobiennes et le retard au feu. Ces applications sont destinées à la réalisation de matériaux par injection (coques, pièces moulées, revêtements, etc...) ou de textiles (tissés, non-tissés, etc...). Les secteurs visés sont principalement le domaine médical et l'industrie des transports. Il a été décidé d'employer un protocole d'extrusion réactive pour la production des matériaux nanocomposites possédant des propriétés feu améliorées. Ce procédé innovant offre plusieurs avantages par rapport à un procédé de polymérisation classique, comme une absence totale de solvant et la possibilité de filer ou thermoformer directement le matériau à la sortie de l'extrudeuse.

Ce travail vise à produire des polylactides par extrusion réactive et à leur conférer des propriétés thermiques et ignifuges améliorées. La stratégie de recherche se découpe en trois axes principaux : la réalisation de polylactides multiblocs destinés à former une matrice aux propriétés thermiques supérieures aux matrices polylactides classiques, l'incorporation de nanocharges en vue d'obtenir des polylactides nanocomposites possédant des propriétés

thermiques et/ou de retard au feu améliorées, puis la combinaison de nanocharges avec des retardateurs de flamme classiques dans le but de mettre en œuvre des formulations développant des effets de synergie pour l'amélioration des propriétés de retard au feu.

Le chapitre I présente les connaissances issues de la recherche bibliographique sur lesquelles reposent les travaux réalisés dans le cadre de cette étude. Cette partie décrit la matrice polylactide, ainsi que ses principales propriétés physico-chimiques. Plusieurs nanocharges sont décrites et détaillées par la suite, ainsi que leurs apports éventuels dans le cadre de la réalisation de matériaux à matrice polymère nanochargée. Enfin, les principaux mécanismes de l'intumescence appliquée au retard au feu sont également décrits.

Le chapitre II décrit de manière exhaustive l'ensemble des techniques expérimentales (protocole d'extrusion réactive, formulation des matériaux, outils de caractérisation physico-chimique, scénarios de réaction au feu des matériaux) mises en œuvre dans le cadre de ces travaux.

Le chapitre III présente la polymérisation par extrusion réactive du L-lactide et du D-lactide pour d'obtenir des matrices polylactides présentant des propriétés physico-chimiques et des cristallinités différentes (cristallinité homochirale et cristallinité stéréocomplexe). Cette partie de l'étude met en évidence la relation entre les protocoles d'extrusion réactive employés et les propriétés physico-chimiques obtenues pour les matrices polylactides développées.

Le chapitre IV concerne l'adaptation des protocoles d'extrusion réactive développés dans le chapitre III pour la réalisation de nanocomposites à matrice polylactide et à matrice polylactide stéréocompléxée dans le but de développer des propriétés de retard au feu. Dans un premier temps des analyses physico-chimiques permettent d'évaluer l'impact des nanocharges (nanotubes de carbone et graphite expansé) sur les propriétés des matériaux. Dans un second temps, l'étude de la réaction au feu des matériaux permet d'évaluer l'apport des nanocharges incorporées pendant la polymérisation par extrusion réactive.

Le chapitre V traite de l'étude des polylactides intumescents formulés par mélange en voie fondue. Les tests au feu réalisés permettent d'évaluer les propriétés feu de ces matériaux, ainsi que l'efficacité de la barrière thermique formée par le système intumescent. Les analyses de la phase condensée et de l'évolution dynamique du revêtement intumescent permettent de comprendre les mécanismes réactionnels se produisant lors de la dégradation thermique.

Chapitre I - Les polylactides et leurs stéréocomplexes : État de l'art

<u>I.</u>	<u>POLYLACTIDES ET STEREOCOMPLEXES.....</u>	<u>26</u>
I.A)	Polymérisation	26
I.B)	Propriétés physico-chimiques du PLA.....	28
	<i>I.B)1) Structure</i>	<i>28</i>
	<i>I.B)2) Propriétés optiques</i>	<i>29</i>
	<i>I.B)3) Propriétés thermiques.....</i>	<i>31</i>
I.C)	Stéréocomplexes.....	32
	<i>I.C)1) Stéréocomplexation à partir du PLLA et du PDLA</i>	<i>32</i>
	<i>I.C)2) Stéréocomplexation à partir du L-lactide et du D-lactide</i>	<i>33</i>
	<i>I.C)3) Propriétés physico-chimiques</i>	<i>34</i>
<u>II.</u>	<u>NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYLACTIDE</u>	<u>35</u>
II.A)	Nanocharges	36
	<i>II.A)1) Argiles.....</i>	<i>36</i>
	<i>II.A)2) Hydroxydes métalliques en feuillets et oxydes métalliques</i>	<i>38</i>
	<i>II.A)3) Nanotubes de carbone</i>	<i>38</i>
II.B)	Nanocomposites	39
<u>III.</u>	<u>IGNIFUGATION DU POLYLACTIDE.....</u>	<u>41</u>
	<i>III.A)1) Mélange de polymères.....</i>	<i>42</i>
	<i>III.A)2) Utilisation de retardateurs de flamme conventionnels.....</i>	<i>42</i>
	<i>III.A)3) Intumescence</i>	<i>42</i>
	<i>III.A)4) Synergies entre les nanoparticules et les retardateurs de flamme conventionnels</i>	<i>45</i>
<u>IV.</u>	<u>CONCLUSION.....</u>	<u>46</u>

Ce chapitre présente dans un premier temps les méthodes d'obtention du PLA, de même que les propriétés physicochimiques et structurales de ce polymère. L'importance et l'influence des stéréoisomères L et D du lactide sur les propriétés du PLA est également abordée, notamment par la présentation des stéréocomplexes du PLA. Puis, ce chapitre se concentre sur les deux stratégies considérées dans cette étude pour développer des propriétés de retard au feu des polylactides (à savoir la voie « nanocomposite » et celle basée sur le concept d'intumescence). Pour cela, la seconde partie présente les nanocharges couramment employées et les nanocomposites à matrice polylactides contenant ces nanocharges. La troisième partie décrit les méthodes d'ignifugation du polylactide.

I. Polylactides et stéréocomplexes

I.A) Polymérisation

Le PLA résulte de la polymérisation par polycondensation de l'acide lactique ou de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. La seconde voie est la plus fréquemment employée car elle permet d'obtenir du PLA présentant une plus grande masse molaire. En effet, la polymérisation de l'acide lactique nécessite d'évacuer l'eau produite au cours de la réaction pour obtenir un PLA de plus grande masse molaire. Si cette eau n'est pas supprimée, elle entraîne une chute de la masse molaire conduisant à un PLA de faible masse molaire (Figure 2) [2]. Lors de la polymérisation de l'acide lactique sans évacuation de l'eau formée, il est nécessaire d'ajouter une étape comprenant des agents de couplage afin de rallonger la longueur des chaînes pour obtenir une masse molaire plus élevée. Ces agents de couplage rendent plus complexe la réaction et ajoutent un coût non négligeable au produit final [3,4]. Ce problème ne se pose pas avec la polymérisation par ouverture de cycle du lactide [5]. Le lactide est lui-même formé de deux molécules d'acide lactique. Dans un premier temps, l'acide lactique est polymérisé pour obtenir un prépolymère de faible masse molaire. Celui-ci est ensuite converti, grâce à un catalyseur sous pression réduite, en lactide cyclique [6].

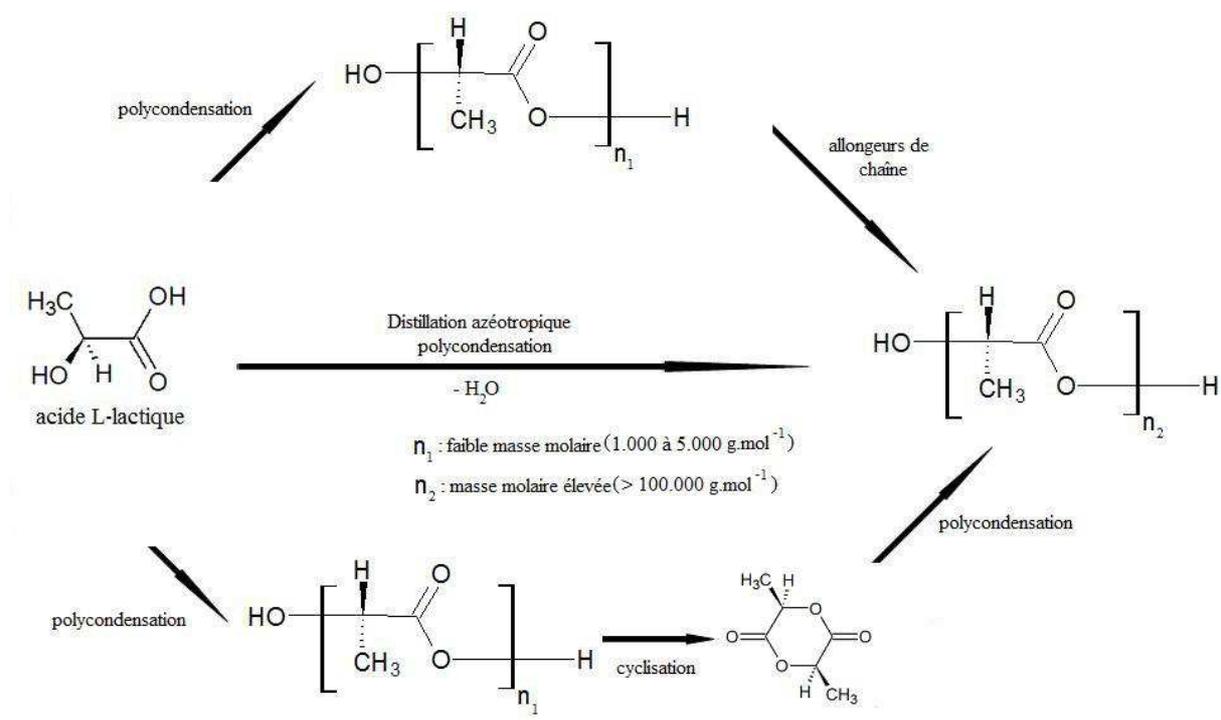


Figure 2 : Obtention du polylactide par polymérisation de l'acide lactique et du lactide

En fonction de la configuration optique de l'acide lactique, il est possible d'obtenir trois types d'isomères du lactide : le L,L-lactide, le D,D-lactide et le L,D-lactide (Figure 3).

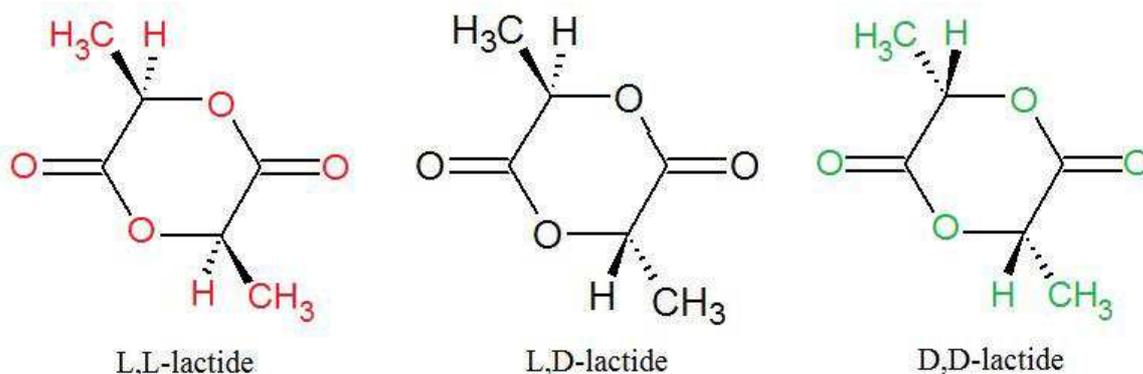


Figure 3 : configurations optiques du lactide

Parmi les nombreux procédés qui permettent d'obtenir du polylactide, la polymérisation par ouverture de cycle (ou ROP pour « Ring Opening Polymerisation ») est l'un des plus couramment employés dans l'industrie. Ce type de polymérisation nécessite l'emploi d'un catalyseur qui amorce l'ouverture du lactide et amorce sa polymérisation. L'octanoate d'étain, de formule Sn(Oct)₂ ou Sn(C₈O₂H₁₅)₂, est très utilisé pour ce type de réaction [7,8].

Il existe de nombreux catalyseurs pour la polymérisation par ouverture de cycle. Cependant, c'est l'octanoate d'étain qui est le plus utilisé. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont donné d'excellents résultats avec ce catalyseur [9]. Néanmoins, ce catalyseur présente certains inconvénients. En effet, il montre une tendance à la recyclisation. Autrement dit, le lactide ouvert durant la réaction peut se cycliser de nouveau, entraînant de ce fait une baisse de la masse molaire du polylactide final [10]. Cependant, il est possible de coupler ce catalyseur avec la triphénylphosphine ($P(C_6H_5)_3$) qui, en mélange équimolaire, limite considérablement le phénomène de recyclisation [11].

I.B) Propriétés physico-chimiques du PLA

I.B)1) Structure

Le PLA est un polyester à chaînes linéaires composées d'un motif de répétition de masse molaire 72 g.mol^{-1} et de formule brute $C_3H_4O_2$ comportant un atome carbone asymétrique. La majeure partie des organismes biologiques produisant de l'acide lactique fournissent le stéréoisomère de configuration optique L. Ainsi, le polylactide qui en découle est préférentiellement constitué de L-lactide ; d'où le terme de poly-L-lactide ou PLLA (également appelé « poly-(L,L)-lactide ») (Figure 4).

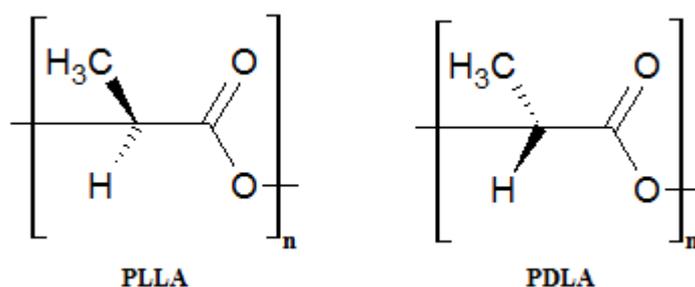


Figure 4 : Poly-L-lactide (PLLA) et poly-D-lactide (PDLA)

Néanmoins, il est envisageable de rencontrer dans un avenir plus ou moins proche des PLA commerciaux comportant des teneurs en D-lactide plus importantes qu'aujourd'hui, car les propriétés du PLA dépendent en très grande partie du ratio L-lactide/D-lactide [12]. Le PLLA et le PDLA purs cristallisent sous différentes formes, avec une préférence pour la phase cristalline de type alpha [13].

La cinétique de cristallisation dépend de la masse molaire du polymère. Plus celle-ci sera faible et plus le taux de cristallinité et la vitesse de cristallisation seront élevées [14]. Les différentes phases cristallines observables dans le PLLA et le PDLA sont les formes alpha, beta et gamma. La forme alpha comprend le plus souvent deux chaînes de conformation hélicoïdale 10_3 regroupées dans une maille orthorhombique de dimensions $a = 10,7\text{Å}$, $b = 6,45\text{Å}$, $c = 27,8\text{Å}$. La forme beta est généralement composée de trois chaînes de conformation hélicoïdale 3_1 contenues dans une maille trigonale de dimensions $a = b = 10,52\text{Å}$, $c = 8,8\text{Å}$ et d'angle $\gamma = 120^\circ$. La forme gamma, quant à elle, rassemble deux chaînes de conformation hélicoïdale 3_1 dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 9,95\text{Å}$, $b = 6,25\text{Å}$, $c = 8,8\text{Å}$ (Tableau 1) [2,5]. En revanche, un polymère contenant 50% d'unités L-lactide et 50% d'unités D-lactide uniformément réparties au sein des chaînes formera préférentiellement un matériau amorphe [15].

Phase cristalline	Groupe spatial	$\frac{\text{hélices}}{\text{maille}}$	Conf. hélicoïdale	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)
α	P-orthorhombique	2	10_3	1,07	0,645	2,78	90	90	90
α	P-orthorhombique	2	10_3	1,06	0,61	2,88	90	90	90
α	Orthorhombique	2	10_3	1,05	0,61	-	90	90	90
β	Orthorhombique	6	3_1	1,031	1,821	0,90	90	90	90
β	Trigonale	3	3_1	1,052	1,052	0,88	90	90	120
γ	Orthorhombique	2	3_1	0,995	0,625	0,88	90	90	90
Stéréo complexe	Triclinique	2	3_1	0,916	0,916	0,87	109,2	109,2	109,8

Tableau 1 : Phases cristallines observables dans le PLLA [2]

D'une manière générale, la faculté des PLLA et PDLA à cristalliser est fortement liée au procédé thermique de mise en œuvre [16], le type et la quantité d'additifs qu'ils contiennent [17], ainsi qu'au ratio L-lactide/D-lactide [18].

I.B)2) Propriétés optiques

Le PLA présente une forte absorption dans les spectres ultraviolets allant de 180 nm à 220 nm environ. Dans l'ultraviolet proche et le spectre visible, à partir de 230 nm, le PLA montre un fort indice de transmission (95% de transmission à 300 nm environ) [19].

Ainsi, la Figure 5 présente les spectres de transmittance de différents polymères pour des longueurs d'onde allant de 180 nm à 600 nm [5]. Par comparaison avec le polyéthylène téréphtalate (PET), le polystyrène (PS) et le cellophane qui sont des polymères couramment employés dans diverses industries (notamment celle de l'emballage où leur propriété de transparence est primordiale), le PLA comprenant 98% d'unités L-lactide montre également une parfaite transmittance dans le visible et peut tout à fait se substituer aux polymères précédemment cités.

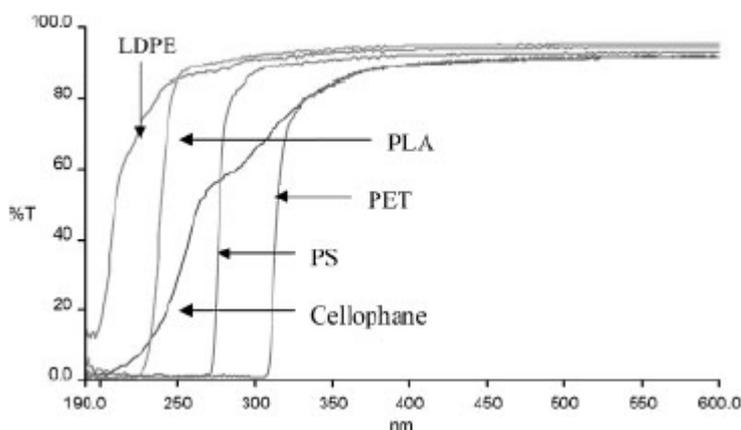


Figure 5 : Transmittance du PLA dans le spectre UV-visible [5]

Le PLA composé de 98% d'unités L-lactide montre des bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [19] (Tableau 2).

Attribution	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)
ν -OH	3571
ν -CH	2997, 2946, 2877
ν -C=O	1748
δ -CH ₃	1456
δ -CH-	1382, 1365
δ -C=O	1225
ν -C-O-	1194, 1130, 1093
δ -OH	1047
δ -CH ₃	956, 921
ν -C-C-	926, 868

Tableau 2 : Bandes caractéristiques du PLLA dans le spectre infrarouge

Ces bandes correspondent à l'ensemble des liaisons caractéristiques des fonctions présentes dans le PLA telles que les liaisons des groupements –OH situés aux extrémités des chaînes à 3571 cm^{-1} pour la vibration d'élongation et 1047 cm^{-1} pour la vibration de déformation, ainsi que celles des groupements esters -C=O ($2997, 2946, 2877\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation ; 1225 cm^{-1} pour la déformation) et –C-O- à ($1194, 1130, 1093\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation) [20,21,22].

I.B)3) Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du PLA et plus particulièrement sa température de transition vitreuse (T_g) dépendent en grande partie de sa stéréo-isomérisation (ratio entre le L-lactide et le D-lactide). Le Tableau 3 indique les propriétés thermiques de différents types de PLA, notamment divers PLLA (poly-(L,L)-lactide), divers PDLA (poly-(D,D)-lactide), ainsi qu'un PDLLA (poly-(L,D)-lactide) obtenu à partir d'un lactide comprenant un motif L-lactide et un motif D-lactide (Tableau 3) [12]. Pour chaque type de polymère, il y a plusieurs masses molaires et plusieurs indices de polydispersité étudiés.

$M_n / 10^3$	M_w/M_n	Isomères	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
4,7	1,09	L	45,60	157,82	98,25
4,3	1,90	LD	44,70	-	-
7,0	1,09	L	67,94	159,87	108,28
7,3	1,16	LD	44,14	-	-
65,69	1,19	D	65,69	67,01	52,38
66,83	1,12	L	66,83	61,07	48,12
69,10	1,20	D	69,10	64,55	51,60
58,64	1,32	L	58,64	61,38	38,14

Tableau 3 : Propriétés thermiques de différents polylactides [12] (DSC et GPC)

D'une manière générale, les températures de transition vitreuse, cristallisation froide (T_c) et de fusion (T_m) augmentent lorsque la masse molaire moyenne en nombre (M_n) augmente. Cela est vérifié pour le PLLA et le PDLA. En revanche, une augmentation de l'indice de polydispersité (M_w/M_n) diminue les températures de transition vitreuse, de cristallisation froide et de fusion. La température de transition vitreuse (T_g) du PLA oscille

généralement de 36 à 70°C, en fonction principalement de sa composition en L-lactide et en D-lactide, de même qu'en fonction de sa masse moléculaire moyenne en nombre et de son indice de polydispersité [5,23,24].

I.C) Stéréocomplexes

La stéréocomplexation dans les polymères réside dans la formation de complexes entre deux types de stéréoisomères. Il en existe plusieurs exemples, comme dans le cas du PMMA [25], du poly(γ -benzyl glutamate) [26,27] ou du PLA [28,29]. Dans ce dernier cas, la stéréocomplexation se produit entre les isomères L et D du PLA. Des liaisons hydrogènes se forment au niveau des esters du PLA, ce qui contribue à la formation de structures cristallines différentes des formes α , β et γ couramment observées (Tableau 1 et Figure 6) [29].

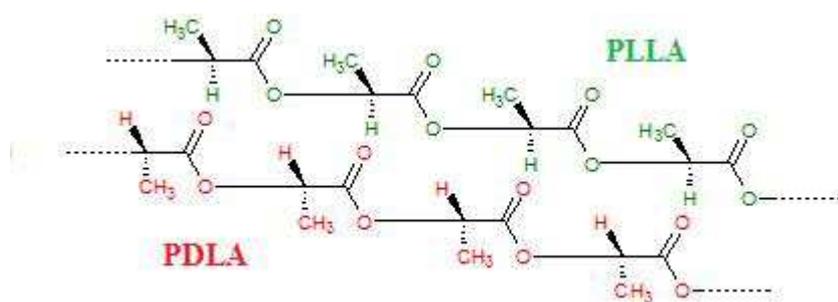


Figure 6 : Stéréocomplexe de PLLA et de PDLA

I.C)I) Stéréocomplexation à partir du PLLA et du PDLA

Dans la stéréocomplexation en solution, le PLLA et le PDLA sont dissous dans un solvant tel que du chloroforme, du dichlorométhane, du tétrahydrofurane (THF) ou de l'acétonitrile par exemple. Les deux types de PLA doivent être dissous dans le même solvant. S'ils sont dissous dans deux solutions séparées (contenant chacune un solvant différent) qui sont ensuite mélangées, la stéréocomplexation conduit à la formation d'un gel [30]. Du PLLA et du PDLA dilués dans une solution d'acétonitrile permet d'obtenir de petites cristallites sphériques de taille micrométrique. Dans des proportions équimolaires, ces phases cristallines sont majoritairement de type stéréocomplexe pour des masses molaires inférieures ou égales à 5 kg.mol⁻¹. En revanche, pour des masses molaires supérieures ou égales à 100 kg.mol⁻¹, ce sont les phases cristallines classiques du PLA qui sont préférentiellement formées [31]. Dans

du dichlorométhane évaporé à température ambiante, la masse molaire critique en dessous de laquelle les phases stéréocomplexes sont formées est de l'ordre de 60 kg.mol^{-1} [29].

La seconde méthode pour élaborer un stéréocomplexe à matrice PLA consiste en un mélange équimolaire de PLLA et de PDLA par voie fondue. Les chaînes polymères sont initialement et exclusivement isotactiques (Figure 6). La cristallisation se produit très rapidement lorsque les chaînes de PLLA et de PDLA entrent en contact l'une avec l'autre. De ce fait, la viscosité augmente très rapidement durant le procédé de mise en œuvre jusqu'à figer le milieu si la température n'est pas suffisamment élevée. Si la masse molaire moyenne en nombre des polylactides utilisés est trop élevée, il est difficile de faire entrer en contact chaque chaîne de PLLA avec chaque chaîne de PDLA du fait de l'augmentation rapide de la viscosité. Des travaux ont montré qu'il était possible d'obtenir un matériau présentant à la fois une cristallinité de type stéréocomplexe et une cristallinité de type homochirale α , β ou γ [29].

I.C)2) Stéréocomplexation à partir du L-lactide et du D-lactide

Une autre voie de stéréocomplexation du PLA réside dans la polymérisation en plusieurs étapes en vue d'obtenir un PDLLA dibloc ou multibloc (poly-(L,L)-(D,D)-lactide). Selon le protocole employé, il est possible d'obtenir différents types de chaînes de PDLLA (Figure 7) [29].

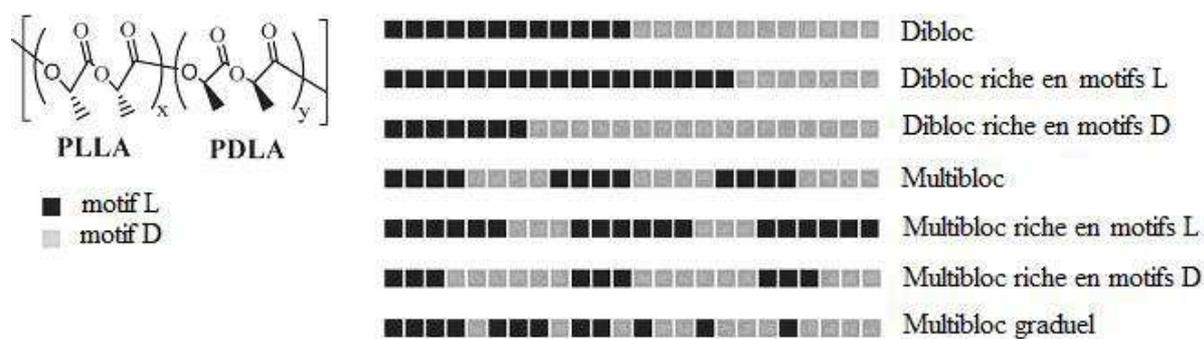


Figure 7 : Différentes séquences de motifs L et D dans le PDLLA multibloc [29]

Chaque type de séquence peut engendrer des matériaux et des phases cristallines ou amorphes différentes. Par exemple, une répartition trop homogène des motifs L et D engendre un PDLLA totalement amorphe. En revanche, un polymère constitué de chaînes comprenant des blocs d'unités L et d'unités D distincts a de meilleures chances de créer des phases cristallines stéréocomplexées.

L'intérêt de réaliser des chaînes possédant les deux types de motifs réside dans leur capacité accrue de faire entrer en contact, de manière homogène à travers toutes les zones du matériau, les deux types de motifs en vue de créer des nodules de stéréocomplexation. Ainsi, les chances d'obtenir les phases cristallines stéréocomplexées sont augmentées tout en réduisant l'apparition de zones contenant uniquement un type de motif (comme dans le cas de la stéréocomplexation par melt blending) dans lesquelles croissent les cristallites α , β et γ classiques.

Dans le cas de la polymérisation en deux étapes, le PLLA est polymérisé dans un premier temps à partir du L-lactide. À la fin de cette première étape, le D-lactide est ajouté afin de procéder à la seconde étape de polymérisation en vue d'obtenir le PDLLA dibloc (Figure 8) [29].

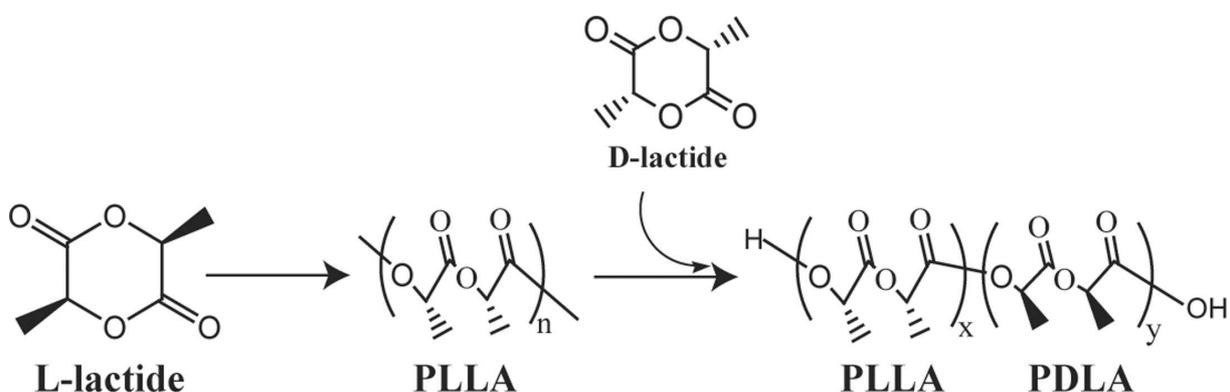


Figure 8 : Synthèse du PDLLA dibloc en deux étapes [29]

I.C)3) Propriétés physico-chimiques

La stéréocomplexation du PLLA et du PDLA (formant un stéréocomplexe noté « PLLA/PDLA ») en solution ou par mélange en voie fondue conduit à la formation de phases cristallines très stables thermiquement (par rapport aux phases cristallines homochirale du PLLA et du PDLA). Les températures de fusion sont comprises entre 220°C et 240°C [29].

En revanche, la stéréocomplexation par polymérisation du L-lactide et du D-lactide en plusieurs étapes donne des matériaux (notés « PDLLA ») possédant une température de fusion d'approximativement 210°C [29].

Les matériaux obtenus par stéréocomplexation des isomères L et D du lactide présentent des propriétés thermomécaniques accrues par rapport au simple PLA (généralement constitué quasi exclusivement d'unités L-lactide). Néanmoins, ces propriétés

varient énormément en fonction du type de stéréocomplexation employé (par mélange du PLLA et du PDLA ou par polymérisation en plusieurs étapes du L-lactide et du D-lactide). Néanmoins, l'un des problèmes majeurs de l'élaboration et de la mise en œuvre des stéréocomplexes concerne la dégradation thermique irréversible des phases cristallines. Lorsque sa température de fusion est atteinte, la phase cristalline caractéristique du stéréocomplexe se dégrade et ne peut plus être reconstruite à l'identique par une recristallisation classique.

II. Nanocomposites à matrice polylactide

Outre son aspect biosourcé et biodégradable, le polylactide présente un ensemble de propriétés physicochimiques intéressantes pour l'industrie des polymères. Il est transparent, solide et résistant, mais certaines de ses propriétés, telles que la réaction au feu par exemple, sont très limitées. De nombreuses études ont été réalisées pour améliorer les propriétés du polylactide à l'aide de nanocharges pour former des nanocomposites. L'action des nanocharges dans les matrices polymères dépend de deux facteurs principaux : la nature des interactions physico-chimiques entre les nanocharges et la matrice d'une part, ainsi que la surface de contact entre les nanocharges et la matrice d'autre part.

Bien que les nanocharges soient sélectionnées en fonction de la matrice hôte et de leur nature chimique respective, les interactions charges-matrice sont difficiles à prédire. En revanche, la surface de contact charges-matrice dépend de la morphologie des nanocharges (leur facteur de forme) et de leur dispersion au sein de la matrice, sachant que la dispersion est en grande partie liée à la nature des interactions nanocharges-matrice.

L'élaboration de nanocomposites peut se faire selon plusieurs méthodes. Les protocoles exempts de solvants sont plus appréciables d'un point de vue environnemental et peuvent se décomposer en deux procédures majeures. La première consiste à incorporer les charges par voie fondue [32,33]. La seconde se résume à réaliser la polymérisation directement en présence de la charge, notamment par extrusion réactive [9]. Dans l'un ou l'autre cas, la charge peut être employée seule ou incorporée dans un mélange-maître. L'emploi de mélanges-mâtres permet d'améliorer par exemple la dispersion, l'affinité avec la matrice, voire la stabilité des charges ou encore de réduire leur toxicité éventuelle (notamment dans le cas de nanocharges bien souvent très volatiles) [34,35,36].

Cette partie présente dans un premier temps différentes nanocharges couramment utilisées pour l'élaboration des nanocomposites (notamment les argiles, les oxydes métalliques et les nanotubes de carbone) et dans un second temps les nanocomposites à matrice polylactide.

II.A) Nanocharges

II.A)1) Argiles

Certaines argiles suscitent un intérêt majeur dans le domaine des nanocomposites. Il existe de nombreuses argiles naturelles du groupe des smectites, telles que : beidellite, nontronite, saponite, hectorite, stevensite, sauconite, etc... Elles sont généralement désignées sous le terme générique de « bentonites » [37] et sont employées, le plus souvent après un traitement chimique, en tant que charges nanométriques au sein des matériaux polymères [38,39,40,41,42,43]. Il existe également le groupe des montmorillonites. La montmorillonite est un aluminosilicate de magnésium possédant une structure en feuillets et qui est couramment utilisée comme nanocharge pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des polymères (Figure 9) [44,45]. L'épaisseur des feuillets est d'environ 1 nm, tandis que leur longueur peut atteindre la centaine de microns. La formule brute de ce composé hydraté est $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$.

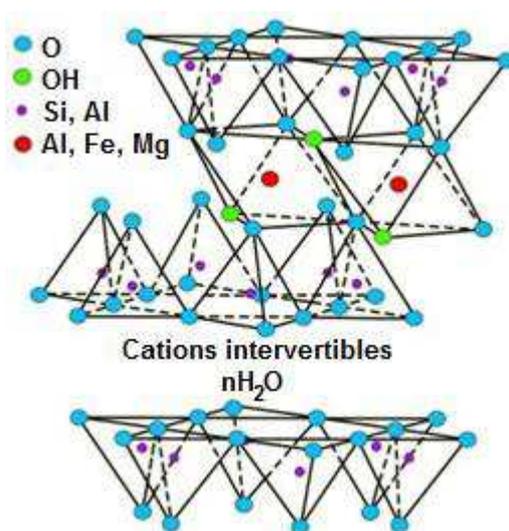


Figure 9 : Structure de la montmorillonite [46,47]

Par ailleurs, la quasi-totalité des montmorillonites possède une très grande aire spécifique qui induit une grande surface de contact lorsque celle-ci est bien dispersée et les feuillets exfoliés. Pour les nanocharges lamellaires, il existe principalement trois types de dispersions qui caractérisent les matériaux composites qui sont : les microcomposites, les nanocomposites intercalés et les nanocomposites exfoliés (Figure 10) [48].

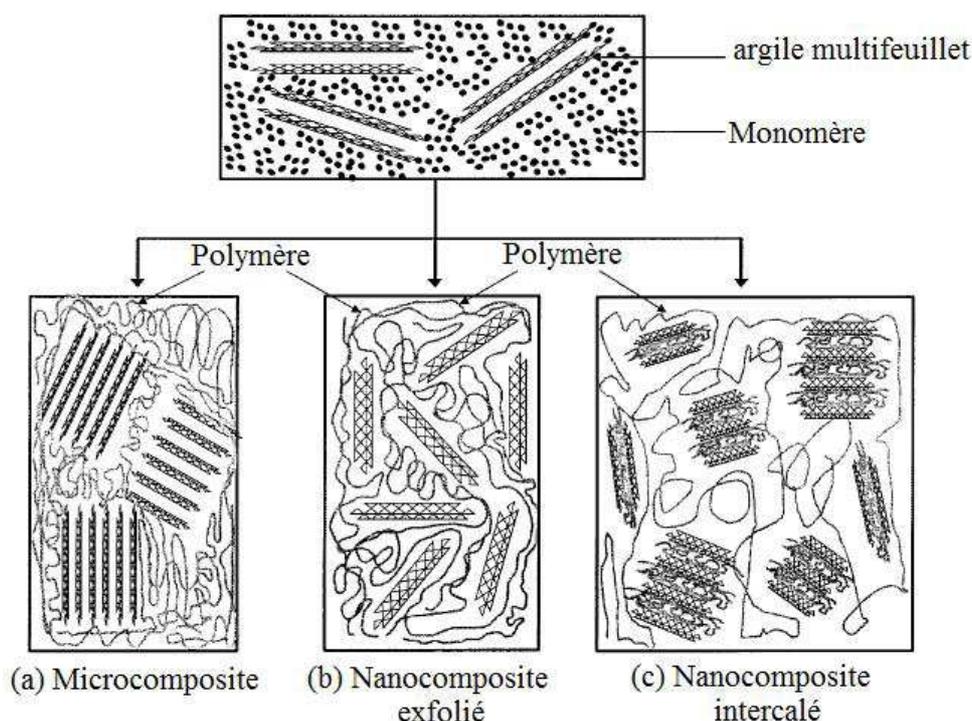


Figure 10 : Structures de microcomposites (a), nanocomposites exfoliés (b) et nanocomposites intercalés (c)

Dans la dispersion de type « microcomposite », les nanocharges sont mal dispersées et forment de gros agglomérats semblables à des particules micrométriques (Figure 10a). Les nanocomposites « exfoliés » montrent des nanocharges isolées et réparties de façon homogène à travers l'ensemble de la matrice (Figure 10b). Les nanocomposites « intercalés » correspondent à un niveau de dispersion particulier où les chaînes de polymère s'intercalent entre les feuillets d'argile sans pour autant les exfolier (Figure 10c).

Cependant, pour avoir une bonne dispersion, il faut une bonne affinité avec la matrice polymère. Malheureusement, cela n'est que très rarement le cas lorsque les montmorillonites sont employées brutes. En effet, comme pour la plupart des nanocharges d'origine minérale, il est nécessaire de « compatibiliser » les charges avec la matrice. L'une des voies de compatibilisation des charges les plus employées actuellement est le traitement de surface des nanocharges [32,49,50]. On parle alors de nanocharges « organomodifiées » car des chaînes

organiques, destinées à renforcer les interactions entre ces charges et la matrice polymère [51], sont greffées en surface. La Cloisite 30B est une montmorillonite enrobée par un surfactant organique qui est l'ammonium de méthyltallow-bis-2-hydroxyéthyl et qui représente 20% de la masse finale de la nanocharge.

II.A)2) Hydroxydes métalliques en feuillets et oxydes métalliques

Les hydroxydes et oxydes métalliques sont parfois utilisés en tant que nanocharges. Certains sont très répandus, comme les hydroxydes à double feuillets (LDH : Layered Double Hydroxides) [52], les oxydes de titane (TiO₂) [53,54] ou les oxydes de zinc (ZnO) [55,56]. Les LDH, de formule $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[(Y^{m-})_{x/m}]_n \cdot nH_2O$ (où M^{II} et M^{III} sont respectivement des cations métalliques divalents et trivalents et Y un contre anion organique ou inorganique de valence m), présentent une structure en feuillets (Figure 11).

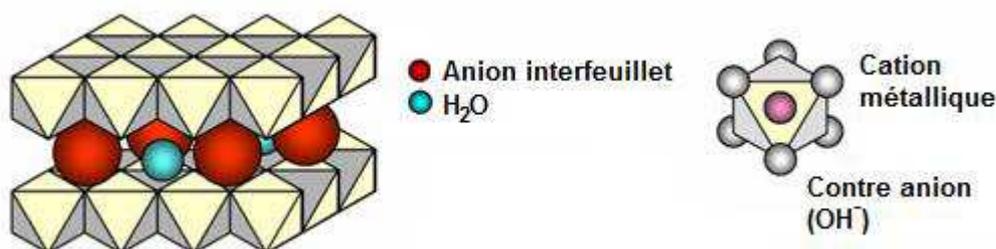


Figure 11 : Structure d'un LDH [57]

Les oxydes métalliques se présentent sous la forme de phases cristallines, généralement de type rutile ou anatase, dont les nanoparticules ont une taille allant de 10 à 30 nm pour TiO₂ [58] et de 3 à 4 nm environ pour ZnO [59].

II.A)3) Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont une structure cristalline de forme tubulaire et creuse composée d'atomes disposés régulièrement en pentagones, hexagones et/ou heptagones. Ils sont proches des fullerènes et représentent l'un des premiers produits industriels du domaine des nanotechnologies. Il en existe deux types. Les nanotubes monofeuillets, appelés SWNT (Single Wall NanoTubes), et les nanotubes multifeuillets, appelés MWNT (Multi Wall

NanoTubes) (Figure 12). Le diamètre des SWNT varie de 1 à 2 nm, tandis que celui des MWNT varie de 2 à 25 nm. Leur longueur peut atteindre quelques micromètres [80].

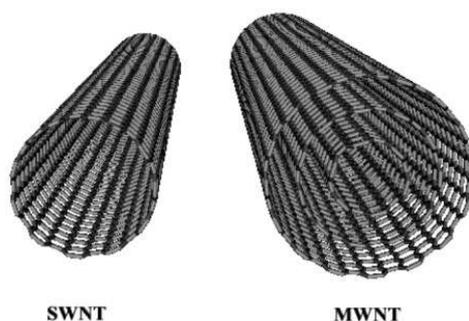


Figure 12 : Nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT) et multifeuillets (MWNT)

Les nanotubes de carbone sont l'objet de nombreux travaux de recherche en vue d'élaborer une nouvelle classe de nanocomposites [76,60,61]. La majeure partie des travaux sur les nanocomposites à base de nanotubes de carbone sont effectués à partir de MWNT. Les nanotubes de carbone suscitent beaucoup d'engouement car leurs propriétés électriques, mécaniques sont exceptionnelles. Malheureusement, leur principale difficulté de mise en œuvre dans l'élaboration des nanocomposites réside dans leur mauvaise aptitude à se disperser dans la plupart des polymères [61]. Les structures sont plutôt de type microcomposites présentant des agglomérats de tailles diverses [60,62]. De ce fait, afin d'améliorer la dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice PLA, de nombreux travaux sont réalisés afin de les fonctionnaliser en greffant différentes fonctions chimiques à leur surface [49,50,82,63,64,65,66,67,63,65]. Il existe plusieurs axes de recherche principaux parmi lesquels se trouvent le greffage par traitement de surface et l'enrobage par π - π stacking [68,69]. Le type de fonctionnalisation dépend essentiellement du but recherché.

II.B) Nanocomposites

Certaines montmorillonites organomodifiées commerciales telles que la Cloisite 20A ou la Cloisite 30B ont été étudiées dans le PLA [44,45]. Plusieurs travaux font état d'une augmentation du module de Young lors de l'ajout de nanocharges telles que des argiles organomodifiées [70]. Comme avec les argiles organomodifiées, une augmentation du module de Young est également observée lors de l'ajout de nanotubes de carbone simplement purifiés [71] ou de nanotubes de carbone fonctionnalisés [72,73]. Du TiO₂ fonctionnalisé directement

avec du lactide greffé à sa surface montre une meilleure dispersion que le dioxyde de titane brut dans le PLA et améliore les propriétés conférées à la matrice polymère [51]. En fonction des travaux réalisés sur des composites à base de PLA chargés, des résultats très diversifiés ont été obtenus concernant la dispersion des nanocharges. Pour des taux de charges allant de 3% à 10% de montmorillonite organomodifiée, le mélange en voie fondue conduit à une structure intercalée [45,74,75] voire exfoliée [76]. Néanmoins, des études ont montré des résultats intéressants concernant des nanocomposites à base de PLA et de montmorillonites organomodifiées avec du poly(ϵ -caprolactone) (PCL). Celles-ci mettent en évidence des structures exfoliées ainsi que des augmentations de modules de Young et un accroissement de la stabilité thermique [77,78,79].

Des études structurales concernant la cristallisation du PLA ont été réalisées par DSC. Plus précisément, c'est l'influence des nanocharges, à base de nanotubes de carbone, sur la cristallisation du PLA et les répercussions de cette cristallisation sur l'ensemble du nanocomposites qui ont été étudiées [76,68]. Le taux de cristallinité augmente lorsque le taux de nanotubes de carbone, fonctionnalisés [68] ou non [76], augmente dans la matrice polymère.

Les propriétés thermiques, déterminées par analyses thermogravimétriques (ATG), font le plus souvent état d'une augmentation de la stabilité thermique en fonction de l'augmentation du taux de charges pour des argiles [45,80]. Par ailleurs, les argiles pourraient dans certaines conditions jouer un rôle de catalyseur dans la dégradation thermique du PLA dans le cadre de nanocomposites argile/PLA [81].

En outre, les propriétés thermiques, déterminées par DSC, rapportent quant à elles des indications sur les températures de transition vitreuse (T_g). Dans ce cas, l'incorporation de nanocharges ne semble pas affecter les T_g du PLA [45]. Un aspect intéressant des propriétés thermiques des nanocomposites concerne le retard au feu. L'ajout d'argiles nanométriques a déjà donné des résultats très intéressants pour ignifuger le PLA [82]. Certains travaux montrent une augmentation de la stabilité thermique pour des composites contenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés [61]. Néanmoins, d'autres études affirment plutôt une diminution de la stabilité thermique avec l'ajout de nanotubes de carbone [60]. Certains travaux semblent indiquer que la dispersion des nanotubes de carbone ne soit pas directement responsable de l'évolution de la stabilité thermique, mais mettent plutôt en cause la pureté des nanotubes [62]. Les nanotubes en eux-même augmenteraient légèrement la stabilité thermique, tandis que les impuretés présentes dans l'environnement des nanotubes

(essentiellement des oxydes métalliques et des résidus de catalyseurs [83]) pourraient, comme pour les argiles organomodifiées, accélérer ou faciliter la dégradation thermique.

Du point de vue du retard au feu, les nanotubes de carbone bruts [9] ou fonctionnalisés [66] ont donné des résultats encourageants dans une matrice PLA. Bien que les nanotubes de carbone bruts ou simplement purifiés n'aient pas offert de résultats probants dans une matrice PLA, des nanocomposites chargés à l'aide de nanotubes de carbone fonctionnalisés ont quant à eux fourni des premiers résultats encourageants [66]. Les LDH sont connus pour améliorer la résistance au feu de nombreux polymères, notamment en absorbant de la chaleur et en libérant de l'eau lors de leur dégradation thermique. Ils libèrent également du dioxyde de carbone susceptible de diluer les gaz combustibles. Par ailleurs, ils peuvent également former une couche céramique pouvant protéger la surface des matériaux [84]. Toutefois, pour être efficace dans ce domaine, les hydroxydes de magnésium ou d'aluminium requièrent des taux de charge très importants. Or, l'eau libérée durant la dégradation thermique ou les hydroxydes qui peuvent dégrader le polylactide par une réaction d'hydrolyse, ce qui pourrait réduire sa réaction au feu.

III. Ignifugation du polylactide

Dans la mesure où le polylactide était un polymère initialement employé pour des applications jetables, peu de recherches ont été effectuées concernant l'étude du retard au feu du PLA.

À présent que le polylactide s'ouvre à de nouveaux champs d'applications, il est important d'améliorer sa réaction au feu notamment pour des utilisations durables dans des secteurs tels que les transports ou l'électronique, par exemple. À cette fin, plusieurs approches peuvent être envisagées : le mélange de polymères, l'emploi de retardateurs de flamme « conventionnels », l'utilisation de nanoparticules (la thématique des nanoparticules ayant déjà été abordée précédemment), l'intumescence et la recherche de synergies en combinant l'intumescence et les nanoparticules [85].

III.A)1) Mélange de polymères

Le mélange d'un polymère possédant une stabilité thermique élevée et d'un polymère possédant une stabilité thermique plus basse augmente la température de dégradation thermique du polymère le moins stable [85].

De ce fait, des études ont été réalisées en vue d'adapter ce phénomène pour améliorer la résistance au feu de certains polymères. Des travaux conduits par Kimura et Horikoshi, Nodera et Hayata, ainsi que Igata et al. ont été menés sur des mélanges de PLA et de polycarbonate (PC) [86,87,88]. Bien qu'un phénomène d'intumescence ait été constaté, les effets concernant l'amélioration de la résistance au feu se sont montrés limités.

III.A)2) Utilisation de retardateurs de flamme conventionnels

Le marché mondial des retardateurs de flamme est majoritairement dominé par les hydrates d'aluminium (ou ATH pour « Aluminium Tri-Hydrate »), de formule $Al(OH)_3$, les hydroxydes de magnésium (ou MDH pour « Magnesium Di-Hydroxide), de formule $Mg(OH)_2$, les composés phosphorés, les composés halogénés, les oxydes d'antimoine et les composés nitrés. Chacun de ces produits exerce une ou plusieurs action(s) dans les phases gazeuse ou condensée [85].

Des tests réalisés par Nishida et al. ont montré des propriétés feu améliorées lorsque de l'ATH était incorporé dans du PLA [89]. Toutefois, les taux de charge très importants (50% à 65%) permettent de penser que l'origine de ce résultat est lié à un mécanisme physique (diminution et dilution de la quantité de combustible, enthalpie de dégradation plus importante, libération d'eau et de vapeur, etc...).

Kubokawa et al. ont montré que l'incorporation de composés bromés et de triphénylphosphate (TPP) sur des textiles polylactides conduisait à une diminution de l'inflammabilité et une amélioration des propriétés feu [90,91,92].

III.A)3) Intumescence

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt du phénomène d'intumescence dans le domaine du retard au feu [93,94,95]. Le principe de l'intumescence appliquée au retard au feu est d'obtenir un gonflement de la surface d'un matériau soumis à une forte

quantité de chaleur. Cette augmentation de volume, dont la structure est très poreuse, crée une barrière thermique entre la source de chaleur et le substrat [Figure 13].

Un système intumescent s'obtient par la combinaison de trois composants essentiels : une source acide, une source carbonée et un agent gonflant [96].

La source acide peut être un acide inorganique ou bien un composé susceptible de former ou de délivrer des espèces acides suite à une dégradation thermique (polyphosphate d'ammonium, par exemple).

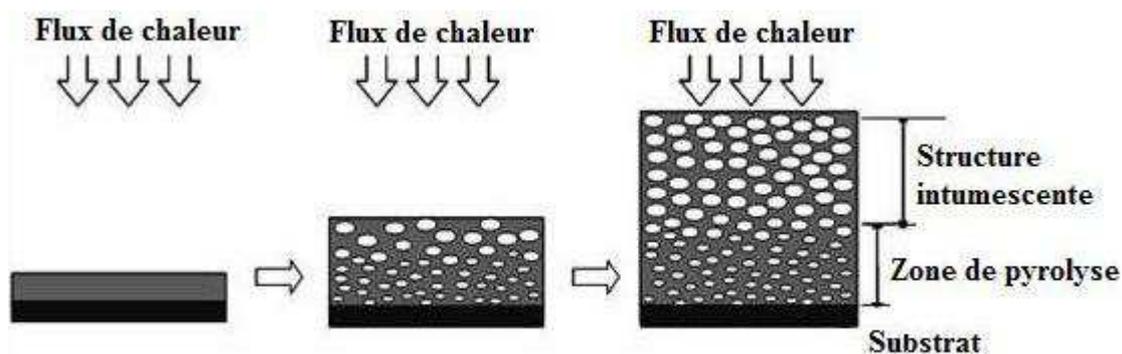


Figure 13 : Protection thermique par intumescence

La source carbonée correspond à un composé riche en carbone susceptible de réagir avec la source acide lorsque les conditions physiques, notamment thermiques, sont favorables. La plupart des polymères peuvent remplir ce rôle. Enfin, l'agent gonflant est un composé dont le but est de libérer du gaz en se dégradant. Ce gaz traverse le système réactionnel formé par les sources acide et carbonée, ce qui entraîne la formation d'une structure poreuse et expansée. Les produits les plus souvent employés sont présentés dans le Tableau 4.

Source acide inorganique	Source carbonée
<p>Acide phosphorique Acide sulfurique Acide borique</p> <p><u>Sels d'ammonium</u></p> <p>Phosphates, polyphosphates Borates, polyborates Sulfates Halides</p> <p><u>Amine ou amide phosphaté</u></p> <p>Produits de réaction entre l'urée et l'acide phosphorique Phosphate de mélamine Produits de réaction entre l'ammoniac et le P₂O₅</p> <p><u>Composé organophosphoré</u></p> <p>Tricresylphosphate Phosphate d'alkyle Phosphate d'alkyle halogéné</p>	<p>Amidon Dextrines Sorbitol, mannitol, pentaerythritol Monomères, dimères, trimères Résines phénol-formaldéhyde Methylol de mélamine Polymères (PA6, PU, PC, PLA, ...)</p>
	<p>Agent gonflant</p> <p>Urée Résines Urée-formaldéhyde Dicyandiamide Mélamine Polyamides</p>

Tableau 4 : Agents intumescents couramment employés

Concrètement, le phénomène d'intumescence se déroule de la façon suivante [96] :

1. La source acide se forme et/ou s'active entre 150°C et 215°C.
2. L'acide réagit avec la source carbonée pour former des fonctions esters, à une température légèrement supérieure à celle d'activation/formation de la source acide.
3. Le système composé des sources acide et carbonée fond avant ou durant la réaction d'estérification.
4. Les esters se décomposent. Il y a une libération d'eau et la formation d'un résidu organique.
5. Les gaz dégagés lors des réactions et lors de la dégradation de l'agent gonflant conduisent à l'expansion et au gonflement de la structure.
6. Lorsque la réaction s'achève, le milieu se fige et prend la forme d'une structure (comprenant des composés organiques et inorganiques) poreuse et expansée.

La réaction d'intumescence peut être effectuée suivant deux stratégies principales. Premièrement, le système intumescent est appliqué sous la forme d'un revêtement en vue de protéger un substrat en formant une barrière thermique. Cette technique est souvent utilisée dans le domaine de la protection des métaux et aciers ou des structures en bois (auquel cas le système intumescent est contenu dans un vernis ou une peinture).

Deuxièmement, le système intumescent est directement intégré en masse dans le matériau afin qu'il se protège de lui-même en créant sa propre barrière thermique. Cette seconde méthode est plus souvent utilisée dans la protection des polymères (auquel cas, on ajoute seulement une source acide et un agent gonflant lorsque le polymère peut jouer le rôle de source carbonée). À l'heure actuelle, très peu de travaux ont été conduits sur des polylactides intumescents. Réti et al. ont étudié la combinaison d'un polypyrophosphate d'ammonium (APP pour « Ammonium PolyPhosphate ») avec de la lignine ou de l'amidon [97]. À un taux de charge total de 40%, les propriétés feu sont considérablement améliorées, que ce soit du point de vue de l'inflammabilité ou de la quantité de chaleur dégagée lors de dégradation thermique du matériau qui sont considérablement réduites. Par ailleurs, des travaux ont également été conduits avec l'incorporation des retardateurs de flamme spécialement synthétisés pour obtenir un phénomène d'intumescence. C'est notamment le cas pour Zhan et al. qui présentent un produit synthétisé à partir du « SPDPM » (pour « spirocyclic pentaerythritol biphosphate diphosphoryl chloride) et de la mélamine [98]. C'est également le cas pour Xuan et al. qui ont synthétisé un retardateur de flamme intumescent à partir de pentaerythritol et de trichlorure de phosphore [99]. Dans chacun des cas, l'intumescence présente de très bons résultats pour l'amélioration de la réaction au feu des matériaux : tant en termes de réduction d'inflammabilité qu'en termes de réduction du flux de chaleur dégagé lors de la dégradation thermique dans des conditions d'incendie.

III.A)4) Synergies entre les nanoparticules et les retardateurs de flamme conventionnels

Certains nanocomposites présentent une réaction au feu améliorée. Le mécanisme de protection s'exerce le plus souvent par la formation d'une couche réduisant les transferts de matière depuis la phase condensée jusque la phase gazeuse et/ou réduisant les transferts de chaleur. Toutefois, ces mêmes nanocomposites présentent de moins bons résultats lors des tests d'inflammabilité. De ce fait, certains travaux ont été consacrés à la combinaison de nanoparticules avec des retardateurs de flamme conventionnels pour améliorer la réaction au feu en termes de dégagement de flux de chaleur et en termes d'inflammabilité [85].

Or, la combinaison d'agents intumescents conventionnels et de nanoparticules conduit dans certains cas à un effet de synergie. Cet effet de synergie conduit à une réaction au feu du

matériau encore plus élevée que celle attendue pour la combinaison des nanoparticules et des retardateurs de flamme conventionnels.

Cet effet a notamment été observé dans le cadre de travaux portant sur la combinaison de l'anhydrite II (AII) avec des silicates multifeuillets organomodifiés (ou OMLS pour « Organo-Modified Layered Silicates »). L'AII provient de la déshydratation du gypse qui est un sous-produit issu de la fabrication de l'acide lactique qui est lui-même le précurseur du L-lactide. La combinaison de l'AII et des OMLS dans le polylactide conduit à la formation d'un nanocomposite présentant une bonne dispersion et une bonne stabilité thermique. Ce matériau présente une réaction au feu grandement améliorée, avec notamment une forte diminution du flux de chaleur dégagé et une inflammabilité réduite [100].

IV. Conclusion

Pour des applications durables, le polylactide est un polymère qui nécessite d'être renforcé afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques, notamment thermiques, de même que ses propriétés de retard au feu. La réalisation de stéréocomplexes est un axe de travail prometteur pour l'obtention de polylactides possédant des propriétés physico-chimiques améliorées par rapport aux polylactides classiques.

Par ailleurs, l'élaboration de nanocomposites à base de PLA, stéréocomplexés ou non, se révèle être un choix prometteur en matière d'amélioration des propriétés de retard au feu. Parmi les nanocharges, les montmorillonites et les nanocharges à base de carbone ont montré, lors de plusieurs études, des propriétés intéressantes qu'ils pourraient conférer à des matrices polylactides. La réalisation de nanocomposites chargés en nanoparticules actives (par exemple des nanotubes de carbone fonctionnalisés) pourrait donner des éléments de compréhension intéressants, notamment dans le cadre des mécanismes de dégradation thermique du PLA.

En outre, l'emploi de composés destinés à obtenir un système intumescent au sein d'un polylactide pourrait également être une solution intéressante pour l'amélioration des propriétés de retard au feu, notamment par la recherche de synergies avec les nanoparticules.

Chapitre II - Techniques expérimentales

<u>I.</u>	<u>MATERIAUX, ADDITIFS ET NANOCHARGES</u>	<u>49</u>
I.A)	L-lactide, D-lactide et polylactide commercial.....	50
I.B)	Nanoparticules	50
I.C)	Agents intumescents	51
<u>II.</u>	<u>MISE EN ŒUVRE ET PREPARATION DES MATERIAUX.....</u>	<u>52</u>
II.A)	Extrusion réactive	52
II.B)	Purification des matériaux par élimination du lactide résiduel et du catalyseur actif	53
II.C)	Malaxage en voie fondue (melt blending)	54
II.D)	Thermoformage.....	55
<u>III.</u>	<u>TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE.....</u>	<u>55</u>
III.A)	Chromatographie par perméation de gel (GPC).....	55
III.B)	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	56
III.C)	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	58
III.D)	Diffraction des rayons X (DRX).....	58
III.E)	Microscopie électronique en transmission (TEM).....	59
III.F)	Mesure du taux de conversion par résonance magnétique nucléaire (RMN) du liquide du ^1H	59
III.G)	Analyse de la distribution des motifs L et D par RMN du ^{13}C	60
III.H)	Analyse de la phase condensée par RMN du solide du ^{13}C , du ^{31}P et du ^{27}Al	60
<u>IV.</u>	<u>REACTION AU FEU.....</u>	<u>61</u>
IV.A)	Inflammabilité.....	61
IV.A)1)	Mesure de l'indice limite d'oxygène	62
IV.A)2)	UL-94.....	62
IV.B)	Calorimétrie conique	63
IV.B)1)	Mesure de la cinétique de gonflement	64
IV.B)2)	Mesure du gradient thermique au sein du char	64

IV.C) Microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse..... 65

V. CONCLUSION..... 66

Le présent chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales mises en œuvre pour la formulation des matériaux et leur caractérisation physico-chimique, de même que pour les tests feu réalisés et la compréhension des mécanismes de dégradation thermique.

Dans un premier temps, les travaux se sont orientés vers l'extrusion réactive du lactide pour former les matrices polylactides utilisées dans le cadre de cette étude. Le protocole d'extrusion réactive choisi fait intervenir une réaction de polymérisation par ouverture de cycle du lactide telle que présentée dans le chapitre I. En vue d'obtenir des nanocomposites, les travaux réalisés ont également porté sur l'adaptation du protocole expérimental pour incorporer des nanoparticules dans les matrices polylactides. Par la suite, l'étude s'est orientée vers la formulation d'un polylactide intumescent à l'aide de la combinaison d'additifs incorporée dans le polylactide par voie fondue. Enfin, des synergies faisant intervenir des nanoparticules au sein du système intumescent ont été recherchées.

Les premiers paragraphes de ce chapitre présentent l'ensemble des matériaux et composés chimiques utilisés dans le cadre de ces travaux. Ensuite, le protocole d'extrusion réactive et la formulation des polylactides intumescents, ainsi que les techniques d'élaboration employées, sont présentés. Les paragraphes suivants traitent des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique de l'ensemble des matériaux extrudés et formulés. Enfin, ce chapitre s'achève par la présentation des tests employés pour l'évaluation de la réaction au feu des matériaux dans le cadre de scénarios donnés.

I. Matériaux, additifs et nanocharges

Cette partie regroupe et présente l'ensemble des matériaux, additifs et nanocharges employés dans le cadre de cette étude. Les chapitres III et IV concernent des matrices polylactides obtenues par extrusion réactive de L-lactide et de D-lactide. Le chapitre V concerne la formulation de polylactides intumescents réalisés à partir d'un polylactide commercial. Les nanoparticules incorporées dans les matrices obtenues par extrusion réactives sont les nanotubes de carbone. La recherche de synergie pour les polylactides intumescents a été réalisée à l'aide de nanotubes de carbone et d'argile combinés à une formulation intumescente.

I.A) L-lactide, D-lactide et polylactide commercial

Il est important de choisir avec soin le L-lactide et le D-lactide (Figure 3) qui sont les monomères employés dans le procédé d'extrusion réactive (chapitres III et IV). Afin d'obtenir un taux de conversion optimal, il est nécessaire d'utiliser des produits d'une très grande pureté et comportant un taux très faible d'eau. Il est aussi important de les préserver de toute pollution et humidité à l'aide d'un stockage adapté.

Le L-lactide et le D-lactide proviennent de la société Purac. Ils sont composés respectivement de plus de 99% de L-lactide et de D-lactide et contiennent moins de 100ppm d'eau. Dans la mesure où le lactide est fortement hygroscopique et s'hydrolyse rapidement en acide lactoyl lactique, il a été stocké dans des sacs opaques thermo soudés triple épaisseur à usage unique. La constitution de ces sacs a été réalisée dans une boîte à gants, sous atmosphère d'azote sec.

Par ailleurs, le polylactide commercial employé (chapitre V) provient de la société Nature Works. Il s'agit du grade 6201D. Il est amorphe et constitué à 98,7% d'unités L-lactide et 1,3% d'unités D-lactide. Sa masse molaire moyenne en nombre est de l'ordre de 58.300 g.mol⁻¹ et son indice de polydispersité est de 1,8.

I.B) Nanoparticules

Les nanoparticules employées dans le cadre de cette étude sont les nanotubes de carbone (chapitres IV et V) et une argile organomodifiée de type montmorillonite (chapitre V). Ces nanoparticules ont été sélectionnées en raison de leur important facteur de forme. Le facteur de forme représente la surface de contact potentielle entre les nanoparticules et la matrice polymère, dans le cas où les nanoparticules sont bien dispersées.

Les nanotubes de carbone sont fournis par la société Nanocyl. Ce sont des nanotubes multifeuillets de grade NanocylTM NC 7000, présentant une pureté de 90%. Les 10% restants étant des impuretés (oxydes métalliques et résidus de catalyseurs) [101]. Le diamètre moyen de ces nanotubes est d'environ 9,5 nm pour une longueur moyenne de 1,5 µm. Leur aire spécifique est de l'ordre de 250 à 300 m².g⁻¹.

L'argile organomodifiée de type montmorillonite est de type cloisite 30BTM. Elle a été fournie par la société Southern Clay Products. L'organomodifiant utilisé pour traiter cette

argile est l'ammonium de méthyltallow-bis-2-hydroxyéthyl. Il représente 20% de la masse totale de la C30B.

I.C) Agents intumescents

Le phénomène d'intumescence a été décrit dans le chapitre I. Son application aux poly lactides est étudiée et discutée dans le chapitre V.

Le polyphosphate d'ammonium employé est un produit commercialisé comme agent retardateur de flamme sous le nom d' Exolit AP422™ par la société Clariant. Il est composé de 31,5% en masse de phosphore et 14,5% d'azote (Figure 14). Il joue le rôle de source acide dans le processus d'intumescence mis en œuvre dans cette étude.

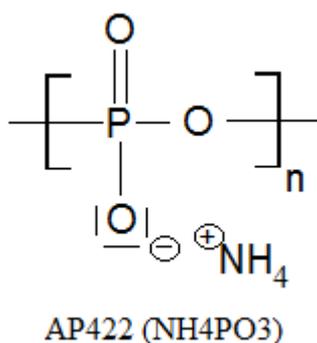


Figure 14 : Formule du polyphosphate d'ammonium (AP422)

La mélamine, de formule C₃N₆H₆, est fournie par Sigma Aldrich et présente une pureté de 99%. Dans le cadre de la formulation intumescence, elle joue le rôle d'agent gonflant (Figure 15).

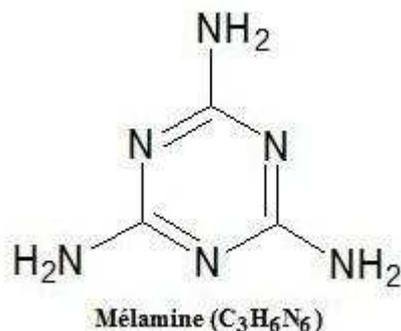


Figure 15 : Formule de la mélamine

II. Mise en œuvre et préparation des matériaux

La mise en œuvre des matériaux peut être décomposée en deux parties distinctes. D'une part, le protocole d'extrusion réactive permettant d'obtenir les matrices polylactides caractérisées et utilisées dans les chapitres III et IV et, d'autre part, le procédé en voie fondue aboutissant aux polylactides intumescents étudiés dans le chapitre V. Chacune de ces parties fait intervenir du matériel spécifiquement sélectionné pour les besoins de ces travaux.

II.A) Extrusion réactive

L'extrusion réactive a été réalisée à l'échelle du laboratoire. Par oppositions aux échelles pilotes et industrielles nécessitant des moyens matériels et temporels trop importants, l'échelle du laboratoire offre l'avantage de requérir des moyens limités permettant la réalisation de nombreux échantillons différents (chapitres III et IV).

Les extrusions sont réalisées à l'aide d'une micro extrudeuse de type DSM MICRO 15. La connexion au logiciel MidiExtruder permet, outre de régler et contrôler précisément les consignes des conditions expérimentales, d'effectuer un relevé précis en temps réel de la force de couple imprimée aux vis corotatives qui extrudent le milieu réactionnel au sein de l'enceinte chauffée.

Dans un premier temps, l'extrudeuse est chauffée à 185°C, sous atmosphère d'azote et la vitesse de rotation des bi-vis corotatives est fixée à 100 rpm. Ensuite, le mélange réactionnel est introduit dans l'extrudeuse. Il est constitué de 20 g de monomère auquel est ajouté, dans un rapport molaire de 1 pour 5000, un mélange d'octanoate d'étain (le catalyseur) et de triphénylphosphine (destiné à limiter les réactions de recyclisation du monomère). Les deux produits sont fournis par Sigma-Aldrich. L'octanoate d'étain a une masse molaire de 405,11 g.mol⁻¹, une densité de 1,251 et une pureté de 95%. La triphénylphosphine, de masse molaire 269,29 g.mol⁻¹, a une pureté de 99%. Le mélange catalyseur/triphénylphosphine est équimolaire (Figure 16). En fin d'extrusion, le matériau est récupéré sous forme de jonc et refroidi à l'air libre sur une feuille de téflon. L'exemple présenté concerne le protocole d'extrusion réactive du L-lactide pour l'obtention de PLLA.

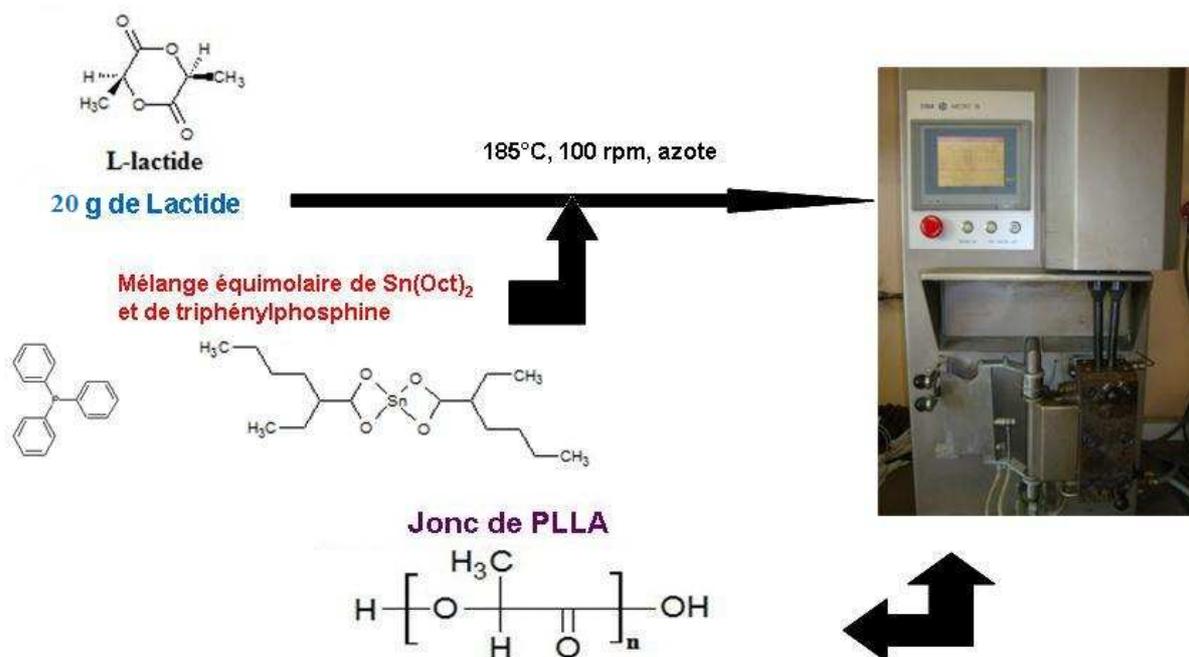


Figure 16 : Protocole d'extrusion réactive du L-lactide

Ce protocole est identique pour l'extrusion du D-lactide en vue de former le PDLA. Il a été modifié pour l'extrusion de polylactides stéréocomplexés et des polylactides nanochargés. Ces modifications sont abordées et décrites respectivement dans les chapitres III et IV.

II.B) Purification des matériaux par élimination du lactide résiduel et du catalyseur actif

Les matériaux obtenus par extrusion réactive contiennent une fraction non négligeable de lactide résiduel, ainsi que le catalyseur. Afin d'éliminer ces produits, dans le but de réaliser certaines caractérisation, un protocole de purification a été mis en place.

Il comprend trois étapes : la solubilisation du matériau, l'élimination du catalyseur et la séparation du lactide résiduel. Dans un premier temps, 5 g d'échantillon sont solubilisés dans 100 mL de tétrahydrofurane (THF) à température ambiante. Puis, la solution obtenue a été lavée avec 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M afin d'éliminer le catalyseur. Après séparation des phases, la phase organique de THF contenant le PLLA et le lactide a été versée dans 500 mL d'heptane. Le PLLA précipite, tandis que le lactide résiduel reste en solution. Après filtration et lavage, le PLLA purifié a été récupéré et séché dans une étuve sous vide.

II.C) Malaxage en voie fondue (melt blending)

L'étude portant sur les polylactides intumescents a nécessité des quantités plus importantes de matériau. La micro extrudeuse est adaptée pour réaliser de nombreuses expériences différentes, mais ne convient pas pour traiter de grandes quantités de matière (de 150 mg à 50 g). De ce fait, il a été décidé de réaliser les formulations intumescents par un procédé de malaxage. Ce protocole expérimental a été mis en œuvre à l'aide d'un malaxeur de type BRABENDER EH50E plasti corder PL2000.

Dans un premier temps, 25 g de PLA ont été fondus et malaxés à une vitesse de 50 rpm pour une durée de 15 minutes. Ce PLA vierge constitue la référence employée dans le cadre de cette étude. Dans un second temps, les échantillons intumescents ont été préparés en malaxant 17,5 g de PLA durant 3 minutes. Puis les additifs, constitués de 6,25 g d'AP422 et 1,25 g de mélamine, ont été incorporés.

Le tout a été malaxé pendant 12 minutes supplémentaires (pour atteindre un temps de mise en œuvre total de 15 minutes, comme pour la référence de PLA vierge). Cet échantillon est noté « PLA-Mel-AP422 » et correspond à des proportions de 70% de PLA, 25% d'AP422 et 5% de mélamine. Dans un troisième temps, un protocole expérimental similaire a été réalisé, mais avec un taux de charge comprenant 6,05 g d'AP422, 1,20 g de mélamine et 0,25 g de C30B pour obtenir l'échantillon « PLA-Mel-AP422-C30B1% » (70% de PLA, 24,2% d'AP422, 4,8% de mélamine et 1% de C30B). Enfin, dans un quatrième temps, un mélange faisant intervenir une combinaison de charge comprenant 6,05 g d'AP422, 1,20 g de mélamine et 0,25 g de NTC a permis d'obtenir l'échantillon « PLA-Mel-AP422-NTC1% » (70% de PLA, 24,2% d'AP422, 4,8% de Mélamine et 1% de NTC). L'ensemble de ces échantillons est présenté dans le Tableau 5.

Échantillon	Pourcentage massique				
	PLA	Mélamine	AP422	C30B	NTC
PLA	70	0	0	0	0
PLA-Mel-AP	70	5	25	0	0
PLA-Mel-AP-C30B1%	70	4,8	24,2	1	0
PLA-Mel-AP-NTC1%	70	4,8	24,2	0	1

Tableau 5 : Formulations

II.D) Thermoformage

L'un des scénarios employés pour tester les propriétés de retard au feu des polylactides intumescents est la calorimétrie conique (qui sera décrite dans la suite de ce chapitre). Le test au feu par calorimétrie conique requiert l'emploi de plaques de dimensions 10 x 10 x 0,3 cm³. La préparation de ces plaques a été réalisée à l'aide d'une presse de type DARRAGON. Pour chaque formulation, 35 g de matière ont été ramollis à 185°C sous une force de 20 kN pendant 2 min dans un moule aux dimensions adéquates. Ensuite, la force a été augmentée jusque 40 kN durant 8 min. Une fois ce traitement achevé, le moule a été refroidi à 40°C en maintenant la pression.

III. Techniques de caractérisation physico-chimique

Les propriétés de retard au feu des matériaux polymères dépendent en grande partie des propriétés physico-chimiques de ces derniers. Les températures caractéristiques (telles que la transition vitreuse, la cristallisation froide ou la fusion), de même que la cristallinité (type de phase et taux de cristallinité) et la masse molaire ont une grande influence sur les aptitudes et propriétés citées précédemment. En plus des procédés de mise en œuvre employés, l'ensemble de ces propriétés physico-chimique peut également influencer la dispersion des nanocharges ou des additifs au sein des matrices polylactides, ce qui peut avoir un impact sur les propriétés finales des matériaux.

Dans le but de caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus par extrusion réactive et par malaxage, différentes techniques de caractérisation ont été employées.

III.A) Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Afin de mesurer et déterminer la masse molaire des polylactides obtenus par extrusion réactive, les échantillons ont été caractérisés par chromatographie par perméation de gel (ou GPC pour Gel Permeation Chromatography). Pour cela, ils ont été purifiés selon le protocole décrit précédemment. Après filtration et séchage, le PLA est dissous dans du tétrahydrofurane (THF), à raison de 10 mg de PLA pour 5 mL de solvant.

La masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité ont été déterminés à 35°C par une GPC Polymer Laboratories équipée d'un dégazeur PL-DG802, d'une pompe HPLC LC1120 (débit de 1 mL/min), d'un passeur d'échantillon automatique Basic-Marathon (injection de 200 µL de la solution de 10 mg de PLA dissous dans 5 mL de THF préalablement filtrée à 0,2 µm avec un filtre Acrodisc), d'un détecteur d'indice de réfraction PL-RI et de quatre colonnes : une colonne de garde PL gel de 10 µm (50x7,5mm²) et trois colonnes PL gel mixed-B de 10 µm (300 x 7,5 mm²).

Les masses molaires et l'indice de polydispersité ont été calculés à l'aide d'une référence de calibration universelle, relative à un standard de polystyrène, faisant intervenir l'équation suivante de Kuhn-Mark-Houwink pour le PLA dissous dans le THF (Équation 1).

$$(1) M_{n(\text{PLA})} = 0,4055 \times M_{n(\text{PS})}^{1,0486}$$

Équation 1 : Équation de Kuhn-Mark-Houwink

Compte tenu de la précision de l'appareillage et des multiples étapes de purification et de dissolution des composés, la marge d'erreur est estimée à 15%.

III.B) Analyses thermogravimétriques (ATG)

La stabilité thermique des échantillons a été analysée par thermogravimétrie. Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de mesurer la perte de masse d'un composé en fonction d'une montée en température sous une atmosphère choisie.

Les ATG ont été réalisées avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹, depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C et sous un flux d'air ou d'azote (100 mL/min) dans des creusets ouverts en alumine, sur un appareil de type TA QSeries – SDT Q600 (TA Instruments).

Pour les polylactides obtenus par extrusion réactive, les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous atmosphère d'azote, à partir de 10 mg d'échantillon, avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹, dans une gamme de températures de 50 à 1000°C, après une isotherme de deux heures à 50°C dans un creuset en alumine (purge avec un flux d'azote pour éviter la contamination par l'oxygène résiduel de l'air).

Pour les formulations de PLA intumescent, les analyses ont été effectuées par thermogravimétrie sur des échantillons de 10 mg, sous atmosphère d'air, à une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, dans une gamme de températures de 50 à 1000°C , après une isotherme de 30 min à 50°C dans un creuset en alumine garni d'une feuille d'or. La feuille d'or permet d'éviter toute interaction éventuelle entre les composés phosphorés et l'alumine du creuset (la réaction d'un phosphate sur de l'alumine peut former des aluminophosphates à haute température).

Les ATG ont également été employées afin de rechercher et mettre en évidence d'éventuels effets de synergie entre les agents intumescents et les nanocharges utilisés dans les formulations étudiées. À partir des données obtenues par la thermogravimétrie, il a été possible de réaliser une combinaison linéaire des différentes dégradations thermiques de produits purs en fonction de la vitesse de chauffe (Équation 2).

$$m_{\text{théorique}} = h * m_{\text{PLA}} + i * m_{\text{mélamine}} + j * m_{\text{AP422}} + k * m_{\text{C30B}} + l * m_{\text{NTC}}$$

Équation 2 : Combinaison linéaire des courbes de dégradation des produits purs

Cette combinaison linéaire a été effectuée avec h, i, j, k et l correspondants aux fractions massiques respectives du PLA, de la mélamine, de l'AP422, de la Cloisite 30B et des NTC (avec $h + i + j + k + l = 1$). Cela a permis d'obtenir une courbe calculée de dégradation thermique pour chaque formulation grâce à une méthode d'interpolation des courbes expérimentales. L'Équation 3 donne la méthode d'interpolation pour obtenir la masse « x » correspondante à une température « x » lorsque seuls les points expérimentaux « a » et « b » sont connus et très proches, avec $T_a < T_x < T_b$, en considérant que l'évolution de la masse est linéaire entre a et b.

$$m_x = (m_a + m_b) * T_x / (T_a + T_b)$$

Équation 3 : Méthode d'interpolation

La seconde étape a consisté à analyser par thermogravimétrie le matériau intumescent, puis à comparer les données obtenues expérimentalement avec les données théoriques issues de la combinaison linéaire des produits purs préalablement obtenus. Une courbe de perte de masse expérimentale inférieure à la courbe de perte de masse théorique signifie que l'interaction entre les charges au sein de la matrice induit une baisse de la stabilité thermique

du matériau. En revanche, une courbe expérimentale de perte de masse supérieure à la courbe théorique de perte de masse indique une amélioration de la stabilité thermique.

III.C) Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les propriétés thermiques et les températures caractéristiques, telles que la transition vitreuse, la cristallisation froide ou la fusion, ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry) sont effectuées sur un appareil de type TA-QSeries – DSC Q100 (TA Instruments).

Les échantillons, d'une masse de 10 mg et sous forme de poudre, ont été placés dans une capsule d'aluminium sertie. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'azote, avec des vitesses de chauffe ou de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Suivant les échantillons analysés et les expériences conduites, la température maximale a varié entre 185°C et 250°C , tandis que la température minimale est toujours restée fixée à 20°C . Dans le cas où plusieurs cycles de chauffe et de refroidissement ont été étudiés pour un même échantillon, un palier isotherme de 3 min a été respecté entre chaque rampe de chauffe ou de refroidissement.

III.D) Diffraction des rayons X (DRX)

Comme présenté dans l'état de l'art, le ratio et la répartition des motifs L et D au sein des chaînes de polylactide ont une très forte influence dans la formation des phases cristallines. Celles-ci ont un impact sur les propriétés finales du matériau, notamment dans le cadre des aptitudes au filage et dans la dispersion des nanoparticules, ce qui peut potentiellement influencer les propriétés de retard au feu. La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode pour déterminer les différentes phases cristallines obtenues pour les matériaux issus de l'extrusion réactive des L-lactide et D-lactide.

Cependant, certains polylactides tels que le PLLA ou le PDLA par exemple sont presque totalement amorphes en sortie d'extrudeuse. Afin d'augmenter le taux de cristallinité, un recuit de 8h sous air à une température de 100°C (supérieure à la température de transition vitreuse et à la température de cristallisation froide de l'ensemble des matériaux traités) a été réalisé pour les polylactides présentant un faible taux de cristallinité.

L'appareil utilisé pour les caractérisations par DRX est un D8 Bruker Advance (AXS) en configuration θ - 2θ , pour une gamme d'angles de 2° à 80° , avec un pas de $0,02^\circ$ et un intervalle de temps 2s. La radiation utilisée est la $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 0,15406$ nm) et la $K_{\alpha 2}$ a été soustraite. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudre.

III.E) Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet d'évaluer qualitativement la dispersion des charges dans une matrice polymère. Cette méthode d'analyse a été employée afin de déterminer l'état de dispersion des nanocharges au sein des matrices polylactides.

Tous les échantillons ont été sectionnés sous forme de lame mince (70 nm d'épaisseur), à température ambiante, avec un ultra microtome de type Leica ultracut UCT. Les lames minces ont été transférées sur une grille en cuivre de mesh 200. Les images TEM des nanocomposites ont été obtenues à 200 kV selon des conditions de faibles doses (faible temps d'expositions de la zone analysée) avec un TEM de type FEI Technai G2 20. Des images de faibles et forts grossissements ont été réalisées sur 2 ou 3 lames minces par grille afin d'obtenir des résultats représentatifs de l'échantillon.

III.F) Mesure du taux de conversion par résonance magnétique nucléaire (RMN) du liquide du 1H

Afin de connaître le taux de conversion du monomère en polymère à la fin du protocole d'extrusion réactive et de déterminer le taux de lactide résiduel, les échantillons ont été analysés par résonance magnétique nucléaire (RMN) liquide du 1H .

Les mesures de RMN ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance 300, sous un champ magnétique de 300MHz (7T) dont la référence est le tétraméthylsilane (TMS). L'impulsion est donnée selon un angle de 90° . Le délai entre chaque scan est de 3s et 128 scans sont réalisés.

Les échantillons ont été solubilisés dans du chloroforme deutéré. Le taux de conversion a été calculé par le rapport des aires entre le quadruplet caractéristique du polylactide et le quadruplet du lactide. Il s'agit du quadruplet correspondant au groupement du proton sur le carbone asymétrique qui apparaît à un déplacement chimique de $\delta_{CH_PLLA} = 5,16$ ppm pour le PLLA et $\delta_{CH_L-lactide} = 5,02$ ppm pour le L-lactide [102]. Une marge d'erreur

de 0,5% a été calculée en fonction de l'écart type mesuré pour un échantillon dont l'analyse a été répétée trois fois.

III.G) Analyse de la distribution des motifs L et D par RMN du ^{13}C

Le protocole d'extrusion réactive a été adapté pour la réalisation de polylactides stéréocomplexés et notamment de polylactides stéréocomplexés multiblocs (chapitre III). Comme indiqué dans l'état de l'art, les caractéristiques cristallines des polylactides multiblocs dépendent essentiellement de la répartition des motifs L et D au sein des chaînes polymères [5,15,29].

L'analyse de la distribution des motifs L et D est donc déterminante pour la caractérisation des matériaux multiblocs obtenus par extrusion réactive. De plus, cette méthode est adaptée pour la mise en évidence des réactions de transestérification qui se produisent au sein des polylactides chauffés.

À l'instar de la mesure du taux de conversion par RMN ^1H , les mesures de RMN ^{13}C ont également été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance 300, sous un champ magnétique de 300MHz (7T). La référence est le TMS. L'impulsion est donnée selon un angle de 90° , avec un délai de 5s entre chaque scan, pour un total de 4096 scans. Les échantillons ont également été solubilisés dans du chloroforme deutéré. Une marge d'erreur de 0,5% a été calculée en fonction de l'écart type mesuré pour un échantillon dont l'analyse a été répétée trois fois.

III.H) Analyse de la phase condensée par RMN du solide du ^{13}C , du ^{31}P et du ^{27}Al

À la suite des tests au feu réalisés par calorimétrie conique, la phase condensée résiduelle (char) des échantillons a été analysée par RMN solide du ^{13}C , du ^{31}P et du ^{27}Al . L'analyse de cette barrière thermique formée lors du test et des résidus de la phase condensée doit permettre d'obtenir des informations concernant les mécanismes réactionnels qui se sont produits au sein des matériaux intumescents soumis au test par calorimétrie conique.

Les mesures de RMN ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance II 400, sous un champ magnétique de 400,5MHz (9,4T), à l'aide d'une sonde de 4 mm de diamètre.

Les références employées sont l'acide orthophosphorique à 85% dans l'eau pour la RMN ^{31}P et le TMS (les réglages sont en fait effectués sur la glycine) pour la RMN ^{13}C .

Les mesures de RMN du ^{31}P ont été faites en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) à 10 kHz avec un découplage dipolaire (DD). Les spectres résultent de l'accumulation de 32 scans pour l'ensemble des échantillons analysés, avec un délai de 120s entre chaque scan.

Les mesures de RMN du ^{13}C ont également été réalisées avec une rotation à l'angle magique, mais dans le cadre d'une expérience de polarisation croisée (CP : Cross Polarisation) en plus du découplage dipolaire. Le nombre de scans accumulés nécessaires à l'obtention d'un spectre varie entre 256 et 10240 selon les échantillons (les échantillons les plus dégradés nécessitent une accumulation de scans plus importante). Le temps de contact est de 1 s, avec 5 s de délai entre chaque scan.

Les mesures de RMN du ^{27}Al ont elles aussi été faites en MAS, mais avec un délai de 1 s entre chaque scan car les noyaux quadripolaires relaxent rapidement. Un nombre de 512 scans permet d'atténuer suffisamment le bruit pour obtenir un signal d'une résolution satisfaisante.

IV. Réaction au feu

Dans le but d'évaluer les propriétés feu des matériaux étudiés, quatre tests au feu apportant des informations complémentaires ont été employés : la mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI), l'UL-94, la calorimétrie conique et la microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse (PCFC).

IV.A) Inflammabilité

La mesure de l'indice limite d'oxygène et l'UL-94 sont deux scénarios feu permettant de quantifier l'inflammabilité des matériaux qui est une propriété importante dans l'évaluation des propriétés feu.

IV.A)1) Mesure de l'indice limite d'oxygène

La mesure de l'indice limite d'oxygène (ou LOI pour « Limiting Oxygen Index ») est définie dans le cadre de la norme ISO 4589 [103]. Au cours de ce test, un échantillon (sous la forme d'un barreau aux dimensions $10 \times 1 \times 0,3 \text{ cm}^3$) est placé dans une colonne de verre parcourue d'un flux constitué d'un mélange de dioxygène et de diazote. La composition de ce mélange évolue en fonction du comportement de l'échantillon au cours du test. Celui-ci est placé en position verticale au niveau du socle de la colonne de verre. Une flamme est mise au contact du sommet de l'échantillon jusqu'à ce qu'il s'enflamme ou bien pour une durée maximale de dix secondes s'il ne s'enflamme pas.

Trois solutions existent. Premièrement, si l'échantillon ne s'enflamme pas, alors la quantité d'oxygène dans le mélange est augmentée. Deuxièmement, s'il se consume sur une hauteur de moins de 5cm depuis son sommet et s'il s'éteint spontanément moins de 3min après son ignition, alors la quantité d'oxygène dans le mélange est également augmentée. En revanche, dans le troisième cas de figure, s'il se consume sur plus de 5 cm ou s'il brûle plus de 3 min, alors la quantité d'oxygène est diminuée.

Le LOI est défini comme étant la valeur maximale du pourcentage de dioxygène dans le mélange gazeux où l'échantillon n'a pas brûlé ou bien a brûlé sur moins de 5 cm et moins de 3 min.

IV.A)2) UL-94

L'UL-94 est un test d'inflammabilité qui permet d'évaluer l'aptitude d'un matériau à propager une flamme ou bien à s'éteindre spontanément [104]. Un barreau de dimensions $12,7 \times 1,27 \times 0,3 \text{ cm}^3$ est suspendu en position verticale au dessus d'un bec benzène. La flamme est retirée dès que l'échantillon est enflammé, puis repositionnée dès qu'il s'éteint pour l'enflammer à nouveau. Le temps de flamme et d'incandescence est mesuré à chaque fois. Cinq barreaux sont testés pour chaque formulation. Un témoin en coton est placé en dessous de l'échantillon afin d'évaluer la propagation des flammes en cas de chute de gouttes enflammées. Le classement est effectué en fonction des critères présentés dans le Tableau 6.

Critères	V0	V1	V2
Temps de flamme 1 ^{ère} ignition (s)	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Temps de flamme et d'incandescence 2 ^{nde} ignition (s)	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Temps de flamme pour 5 échantillons (s)	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Coton témoin enflammé par les chutes de gouttes	Non	Non	Oui
Flamme ou incandescence atteint le sommet de l'échantillon	Non	Non	Non

Tableau 6 : Classifications du test UL-94 en position verticale

IV.B) Calorimétrie conique

La calorimétrie conique consiste à soumettre un matériau sous forme de plaque massive à un flux constant de chaleur radiative émise par une résistance chauffante. Le matériau se dégrade thermiquement à l'air libre et dégage des gaz de dégradation. Une étincelle placée au-dessus du matériau force l'ignition des gaz. Dans le cas où les gaz s'enflamment, la combustion peut se propager à la surface du matériau et accentuer sa dégradation thermique. L'ensemble des gaz, brûlés ou non, est aspiré en aval à travers une cheminée et leur température est mesurée à l'aide de thermocouples. La température mesurée est convertie en flux de chaleur dégagé (RHR exprimé en kW/m²) en fonction du temps après une calibration de l'appareil à l'aide d'une flamme de méthane. Ce scénario feu est adapté pour évaluer l'efficacité de la barrière thermique créée par le phénomène d'intumescence qui se produit lors de la dégradation thermique des polylactides formulés. Le rôle de la barrière thermique consiste à isoler thermiquement le matériau non dégradé du flux d'irradiance provenant de la résistance.

Dans le cadre de cette étude, des plaques de 10 x 10 x 0,3 cm³ sont utilisées. Les propriétés d'un matériau ignifugé doivent être un retard à l'ignition et un pic de RHR d'intensité la plus faible possible. Dans cette étude, la référence utilisée a été l'échantillon de PLA. Les tests ont été réalisés avec une irradiance calibrée à 35kW.m⁻². Cette irradiance est corrélée à celle émise par un feu développée.

Les expériences sont réalisées plusieurs fois chacune afin de s'assurer qu'elles sont répétibles. La marge d'erreur de la mesure est estimée à 10%.

IV.B)1) Mesure de la cinétique de gonflement

Pour mesurer la cinétique de gonflement des systèmes intumescents, avec et sans nanocharges, des expériences de calorimétrie conique combinée avec une caméra thermique (FLIR SYSTEMS Thermovision A40) ont été réalisées. Cependant, pour que l'intégralité du char soit dans le champ de la caméra, le porte échantillon a été abaissé par rapport à la résistance électrique (Figure 17).

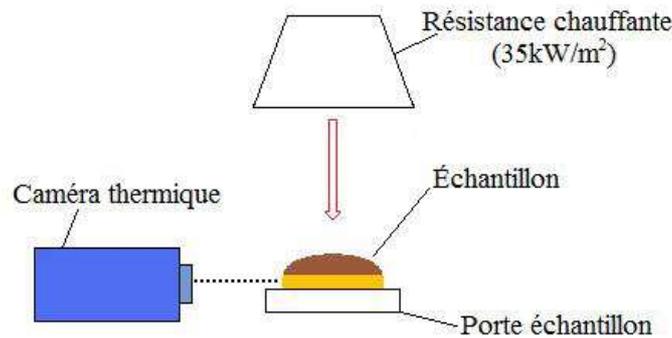


Figure 17 : Mesure de la cinétique de gonflement à l'aide d'une caméra thermique

L'irradiance à la surface de l'échantillon a été maintenue constante à 35 kW.m^{-2} en augmentant la température de la résistance chauffante. Néanmoins, une grande partie des gaz de dégradation n'a pas traversé la cheminée (le RHR n'a pas été mesuré pour cette expérience). Par ailleurs, l'ignition n'a pas eu lieu lors de ces expériences.

IV.B)2) Mesure du gradient thermique au sein du char

L'efficacité de la barrière thermique a également été évaluée par une mesure du gradient thermique. Celle-ci a été réalisée en positionnant trois thermocouples à des distances de 0 mm, 5 mm et 10 mm à partir de la surface de la plaque. Au début de l'expérience, les thermocouples positionnés à 5 mm et 10 mm sont à l'air libre. Puis, au fil de l'expérience, ces thermocouples se retrouvent recouverts par le char. L'évolution de la température de chacun des thermocouples est mesurée en fonction du temps (Figure 18).

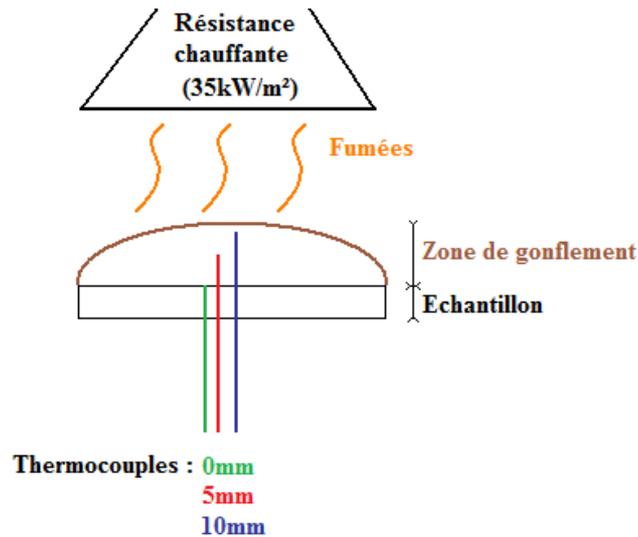


Figure 18 : Mesure du gradient thermique

IV.C) Microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse

La microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse (PCFC) permet de mesurer le flux de chaleur dégagé par la combustion des gaz de dégradation d'un échantillon de 2 mg sous forme de poudre dans des conditions de pyrolyse sous flux d'azote. Le paramètre mesuré est le flux de chaleur en fonction de la masse (RHR exprimé en $W.g^{-1}$). L'intérêt de ce scénario est double. Premièrement, il ne requiert que des quantités très faibles d'échantillon, ce qui permet de s'affranchir des effets de masse. Deuxièmement, il teste le matériau dans des conditions de pyrolyse, sous une rampe de température contrôlée au sein d'un four. Contrairement à la calorimétrie conique où seule la surface du matériau est soumise au flux de chaleur, l'échantillon testé au PCFC est chauffé de façon uniforme. Ce scénario ne prend en compte uniquement la combustion des gaz de dégradation dans la mesure du flux de chaleur dégagé.

Dans un premier temps, l'échantillon est introduit dans le four inférieur, balayé par un flux d'azote, dont la température varie de 75°C à 750°C à raison de $1^{\circ}C.s^{-1}$. Dans ces conditions, le matériau se dégrade et dégage des gaz de pyrolyse qui montent dans le four supérieur. Celui-ci est maintenu à une température constante de 900°C et est alimenté d'une part par le flux d'azote, accompagné des gaz de pyrolyse, et d'autre part par un flux d'oxygène. L'azote et l'oxygène se combinent dans un ratio de 4:1 similaire à celui de l'air. En présence d'oxygène et à une température de 900°C, les gaz de pyrolyse se dégradent et s'oxydent.

Il en résulte une consommation d'oxygène et une diminution du pourcentage d'oxygène dans son rapport avec l'azote. L'ensemble des gaz est ensuite évacué. À l'aide d'une cellule spécifique, la concentration d'oxygène dans les gaz d'évacuation est mesurée. Le flux de chaleur dégagé en fonction de la masse est mesuré par la consommation d'oxygène au cours de l'expérience. L'incertitude sur les mesures de l'appareil est de 10%.

V. Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentées l'ensemble des techniques expérimentales de mise en œuvre et de caractérisation employées pour l'obtention, la caractérisation physico-chimique et les tests au feu des polylactides étudiés. Au cours des chapitres suivants, les précisions seront indiquées et détaillées dans le cas où une technique expérimentale aurait été modifiée ou adaptée pour réaliser un échantillon ou une caractérisation particulière.

Le chapitre suivant présente l'étude réalisée sur l'obtention par extrusion réactive, la caractérisation et la réaction au feu de polylactides.

Chapitre III - Polymères à base d'acide lactique : Élaboration par extrusion réactive, caractérisations et propriétés

<u>I.</u>	<u>ELABORATION DU PLLA PAR EXTRUSION REACTIVE.....</u>	<u>68</u>
<u>II.</u>	<u>ÉLABORATION DE MATRICES PLA STEREOCOMPLEXEES.....</u>	<u>70</u>
II.A)	Stéréocomplexation du PLLA et du PDLA : matrice PLLA/PDLA.....	70
II.B)	Stéréocomplexation du PLLA et du PDLA : matrice PDLLA.....	71
<u>III.</u>	<u>CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DES MATRICES POLYLACTIDES</u>	<u>73</u>
III.A)	Caractérisation chimique des matériaux.....	73
III.B)	Caractérisation de la morphologie des matériaux.....	76
III.C)	Conclusion.....	88
<u>IV.</u>	<u>STABILITE THERMIQUE ET REACTION AU FEU DES POLYMERES A BASE POLYLACTIDE.....</u>	<u>89</u>
IV.A)	Étude de la stabilité thermique.....	89
IV.A)1)	Influence du lactide résiduel et du catalyseur sur la stabilité thermique	89
IV.A)2)	Impact de la structure du polylactide et de la répartition des motifs L et D sur la stabilité thermique	93
IV.A)3)	Conclusion.....	94
IV.B)	Étude de la réaction au feu.....	95
IV.B)1)	Effet du lactide résiduel et du catalyseur actif sur les propriétés feu du polylactide ...	95
IV.B)2)	Impact de la structure du polylactide et de la répartition des motifs L et D sur les propriétés feu évaluées par PCFC	98
IV.B)3)	Conclusion.....	100
<u>V.</u>	<u>CONCLUSION.....</u>	<u>100</u>

Comme cela a été présenté au chapitre I, il existe différents protocoles de synthèse du polylactide qui présentent leurs avantages et inconvénients. Ce chapitre propose une étude de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide en utilisant un procédé par extrusion réactive. Ce type de polymérisation s'effectue en absence totale de solvant.

Dans un premier temps, ce chapitre traitera de la polymérisation et de la formation de polylactides et de polyolactides stéréocomplexés par extrusion réactive. L'étude bibliographique présentée au chapitre I indique que les propriétés physico-chimiques des polylactides dépendent de plusieurs facteurs, tels que le taux de lactide résiduel, la masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité [5,23,24]. Le rapport entre la quantité de L-lactide et de D-lactide, ainsi que la répartition de ces unités stéréo-isomères au sein des chaînes polymères exerce également une très forte influence sur les propriétés physico-chimiques des polyolactides, notamment en termes de cristallinité [5,12,13,14,15,29]. De ce fait, la structure des différents polyolactides obtenus sera ensuite caractérisée à l'aide de techniques appropriées. Par la suite, les propriétés thermiques seront analysées, de même que la réaction au feu. L'ensemble de ce travail permettra de relier la structure des polyolactides formés par extrusion réactive avec leurs propriétés physico-chimiques, leur stabilité thermique et leur réaction au feu.

I. Élaboration du PLLA par extrusion réactive

Un procédé de polymérisation par extrusion réactive est un protocole expérimental permettant de réaliser une réaction de polymérisation au sein d'une extrudeuse. Dans le cas de cette étude, la réaction chimique se fera en absence de solvant et à l'aide d'un catalyseur, comme cela a été décrit en détails dans le chapitre II. Dans le cadre de ces travaux, l'extrusion réactive du L-lactide est réalisée en vue d'obtenir du PLLA.

La réaction de polymérisation est suivie par le relevé continu de la force de couple imprimée aux vis corotatives qui extrudent le milieu réactionnel (Figure 19). Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré de façon indiscutable le lien existant entre l'augmentation de la force de couple et l'augmentation de la viscosité dans le milieu réactionnel lors de l'extrusion réactive du L-lactide pour obtenir du polylactide [9]. L'augmentation de la viscosité est reliée à l'augmentation de la masse molaire moyenne en nombre et la diminution du taux de lactide.

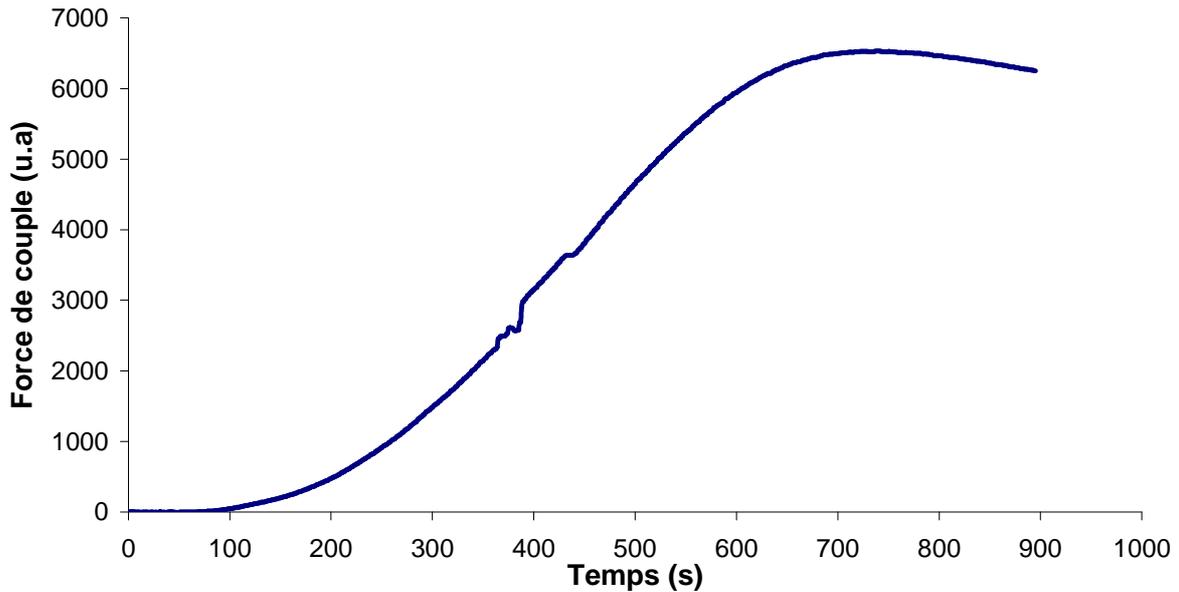


Figure 19 : Suivi de l'avancement de la polymérisation par extrusion réactive par la mesure de la force de couple

Des mesures de masse molaire ont été effectuées par chromatographie par perméation de gel (GPC), sur plusieurs prélèvements à des temps de séjour différents. Le taux de conversion est mesuré par résonance magnétique nucléaire (RMN) du liquide du ^1H . Au cours des 100 premières secondes, la viscosité du milieu est très basse et le couple apporté aux vis est très faible. Le milieu réactionnel s'homogénéise et la réaction de polymérisation s'amorce à l'aide du catalyseur. Au-delà de 100 secondes, lorsque les chaînes de PLLA s'allongent, la viscosité du milieu augmente. Des travaux réalisés au laboratoire ont montré que la réaction de polymérisation du lactide en polylactide entraînait une autocatalyse accélérant la cinétique de polymérisation [9]. Cela indique que la réaction va en s'accéléralant au fur et à mesure que des chaînes de polylactide se forment dans le milieu réactionnel. À 500 secondes, plus de 90% du monomère est converti en polymère et la masse molaire moyenne en nombre (M_n) des chaînes est de $77.500 \text{ g.mol}^{-1}$. Par la suite, la viscosité du milieu continue d'augmenter ainsi que la M_n . Le taux de conversion atteint un palier à 94% après 750 secondes. La M_n atteint $106.300 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui est plus élevé que la masse molaire du polylactide commercial qui sert de référence à l'ensemble de l'étude ($M_n = 58.300 \text{ g.mol}^{-1}$).

Ces données confirment la corrélation entre l'évolution de la force de couple et celle de la masse molaire moyenne en nombre du polymère synthétisé. Cette méthode permet d'assurer facilement en temps réel le suivi de la réaction de polymérisation. Lorsque la réaction est achevée, le polymère est extrait de l'extrudeuse sous forme d'un jonc. Ce

protocole permet d'obtenir des matériaux dont la qualité est constante d'une extrusion à l'autre et de manière répétable.

II. Élaboration de matrices PLA stéréocomplexées

Comme cela a été présenté dans le chapitre I, plusieurs types de stéréocomplexes peuvent être obtenus par complexation des stéréoisomères L et D du lactide. Les polylactides stéréocomplexés ont des phases cristallines plus stables thermiquement que les polylactides classiques. Leur température de fusion est comprise entre 195°C et 240°C pour les stéréocomplexes contre 170°C environ pour le polylactide classique. L'emploi de polylactides stéréocomplexés pourrait donc améliorer les propriétés thermiques et les propriétés feu des matériaux obtenus par extrusion réactive. Les méthodes de stéréocomplexation par mélange de PLLA et de PDLA (pour former le stéréocomplexe PLLA/PDLA), ainsi que par polymérisation en deux temps des L-lactide et D-lactide (pour former le stéréocomplexe PDLLA) sont étudiées dans cette partie.

II.A) Stéréocomplexation du PLLA et du PDLA : matrice PLLA/PDLA

Pour réaliser la stéréocomplexation PLLA/PDLA, il convient de mélanger en voie fondue du PLLA et du PDLA. Le PLLA et le PDLA sont donc préparés séparément, par extrusion réactive du L-lactide (PLLA) et du D-lactide (PDLA). Les chaînes de PLLA entrent en contact avec les chaînes de PDLA. Au contact des motifs « D », les motifs « L » forment des complexes très stables grâce à des liaisons de type hydrogène. En raison de la quantité de matière disponible, il a été décidé de réaliser la synthèse du matériau en voie fondue par microextrusion. La température de fusion attendue pour le stéréocomplexe est entre 220°C et 240°C [29].

Afin de préserver les phases cristallines stéréocomplexes d'une dégradation thermique irréversible (phénomène présenté dans le chapitre I), la température de la matière fondue doit être comprise entre la température de fusion des phases cristallines homochirales propres au PLLA et au PDLA et la température de fusion des phases cristallines stéréocomplexes. Masaki et al. ont obtenu des résultats très intéressants pour une température de 200°C [105].

Lors du mélange du PLLA et du PDLA, la force de couple des vis rotatives augmente très fortement, ce qui indique que la viscosité dans le milieu augmente également. Cette augmentation de la viscosité est due à la formation très rapide des cristallites de type stéréocomplexe lorsque les chaînes de PLLA et de PDLA entrent en contact. Malheureusement, dans le cadre de ces travaux, le mélange de PLLA et de PDLA se fige et bloque totalement l'extrudeuse lorsque la température est fixée à 200°C. En augmentant la température au-delà de 200°C, la viscosité diminue suffisamment pour permettre aux vis de continuer à tourner et ainsi empêcher que le milieu se fige. Toutefois, en augmentant trop la température, les phases cristallines de type stéréocomplexe ne se forment plus. Afin d'obtenir un compromis satisfaisant, la température d'extrusion doit être fixée à 215°C.

II.B) Stéréocomplexation du PLLA et du PDLA : matrice PDLA

La stéréocomplexation des isomères L et D du polylactide est également réalisable par la polymérisation d'un PDLA multibloc. Des études ont montré que des chaînes polymères contenant une succession de motifs L, puis une succession de motifs D, permettaient la réalisation de stéréocomplexes [29]. Le protocole de polymérisation a beaucoup d'influence sur la répartition des motifs L et D au sein des chaînes. Les propriétés des polylactides sont étroitement liées au ratio et à la répartition des motifs L et D [12,15,18] et, afin d'évaluer cette répartition, il a été décidé de faire varier le temps d'introduction des monomères au cours de l'expérience. Dans la première expérience, le but est de réaliser la polymérisation du L-lactide et du D-lactide en une seule étape, à partir d'un mélange équimolaire des deux stéréoisomères. Cet échantillon sera noté « PDLA 1 étape ». Le protocole d'extrusion réactive employé lors de la polymérisation du PLLA a été repris en intégralité. Par contre, au lieu d'utiliser 20 g (100%) de L-lactide, c'est un mélange constitué de 10 g (50%) de L-lactide et de 10 g (50%) de D-lactide qui a été employé (soit $7,94 \cdot 10^{-2}$ mol pour chacun des monomères). L'extrusion réactive a été menée en une seule étape et directement à partir d'un mélange de L et de D-lactide.

L'évolution de la force de couple est représentée sur la Figure 20. Cette courbe indique que l'évolution de la viscosité est semblable à celle de la polymérisation du L-lactide en PLLA. La viscosité augmente à partir de 50 s et se stabilise à un palier atteint à 6000 u.a à 700 s. Compte tenu de la marge d'erreur, l'ensemble de ces valeurs est considérée comme comparable à celles obtenues pour le PLLA.

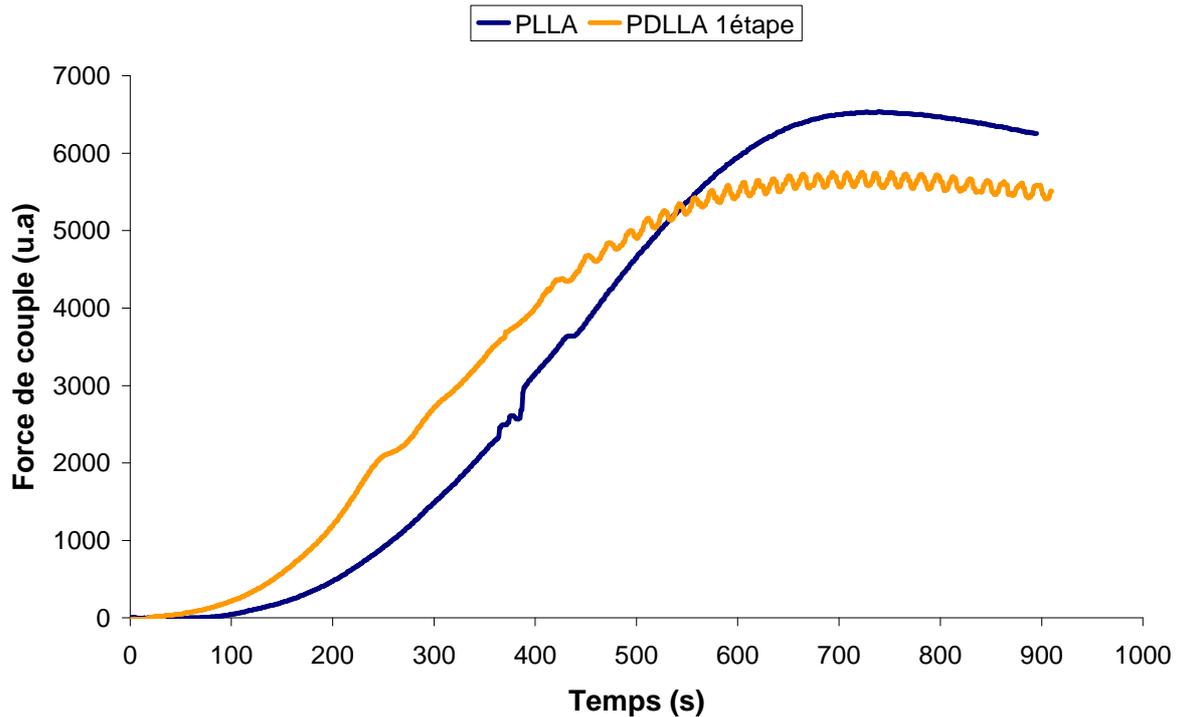


Figure 20 : Évolution de la force de couple au cours de l'extrusion réactive d'un mélange L-lactide/D-lactide 1:1

Dans la seconde expérience, le but est de réaliser la polymérisation du L-lactide et du D-lactide en deux étapes (l'échantillon sera alors nommé « PDLLA 2 étapes »). C'est-à-dire que l'on réalise dans un premier temps la polymérisation de 20 g (100%) de L-lactide. Puis, après avoir enlevé la moitié du PLLA formé, 10 g (50%) de D-lactide sont introduits. L'évolution de la force de couple au cours de l'extrusion réactive est représentée sur la Figure 21. Dans un premier temps, vers 1500 s environ, une fois le PLLA formé, la moitié de la matière est prélevée (chute du couple à une valeur proche de zéro à cause de la trop faible quantité de matière dans l'extrudeuse). Puis, dans un deuxième temps, à 2000 s, le D-lactide est introduit avec une dose adaptée de catalyseur et de triphénylphosphine. L'extrudeuse contient du PLLA et du D-lactide. La polymérisation de ce dernier est suivie par l'augmentation de la force de couple (Figure 21).

La réaction se termine aux environs de 3500 s (stabilisation du couple à 5000 u.a). Le matériau final est récupéré sous forme de jonc, ce qui engendre une chute de la force de couple.

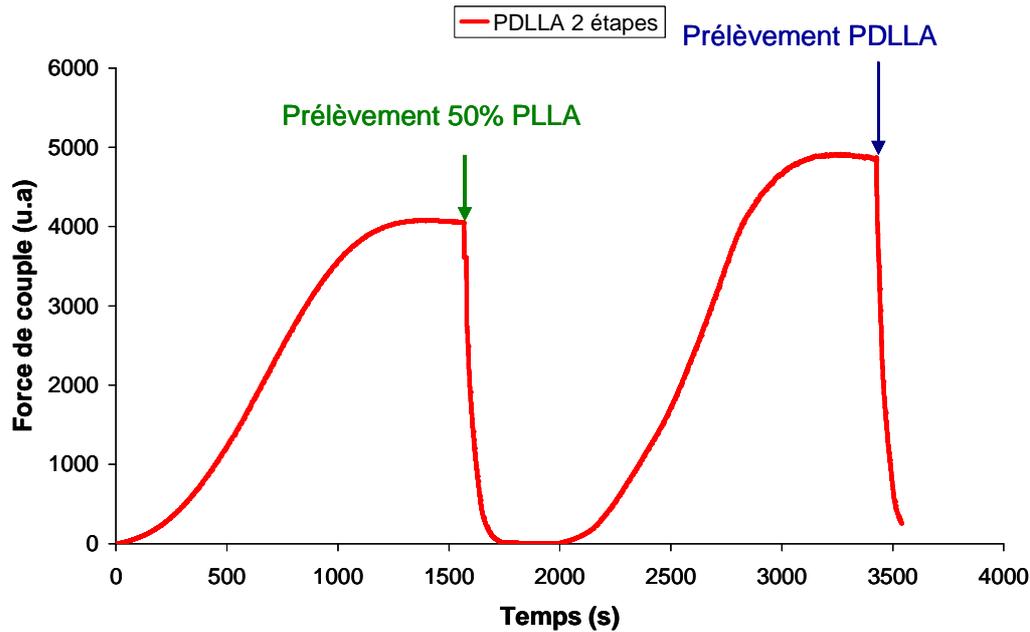


Figure 21 : Évolution de la force de couple au cours de l'extrusion réactive en deux étapes du L-lactide et du D-lactide

III. Caractérisation de la structure des matrices polyactides

L'étude de la structure des matériaux obtenus par extrusion réactive a été réalisée. Les différentes méthodes d'analyse, telles que la RMN à l'état liquide et solide sur les noyaux de ^1H et de ^{13}C , la Chromatographie par Perméation de Gel (GPC), la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et la Diffraction des Rayons X (DRX), ont été employées de façon complémentaire dans le but d'étudier l'influence du protocole d'extrusion réactive sur la structure du matériau.

III.A) Caractérisation chimique des matériaux

Dans le but d'évaluer précisément la qualité des matériaux obtenus par extrusion réactive, ainsi que pour déterminer l'impact des protocoles sur l'avancement de la polymérisation, des mesures du taux de monomère résiduel dans le polymère et de masses molaires ont été réalisées respectivement par RMN du liquide du noyau ^1H et par GPC. Les spectres de RMN ^1H pour le PLLA sont présentés sur la Figure 22 et la Figure 23. Les

résultats pour l’ensemble des échantillons analysés sont regroupés dans le Tableau 7. Le PLA commercial présenté dans la partie expérimentale est employé comme référence.

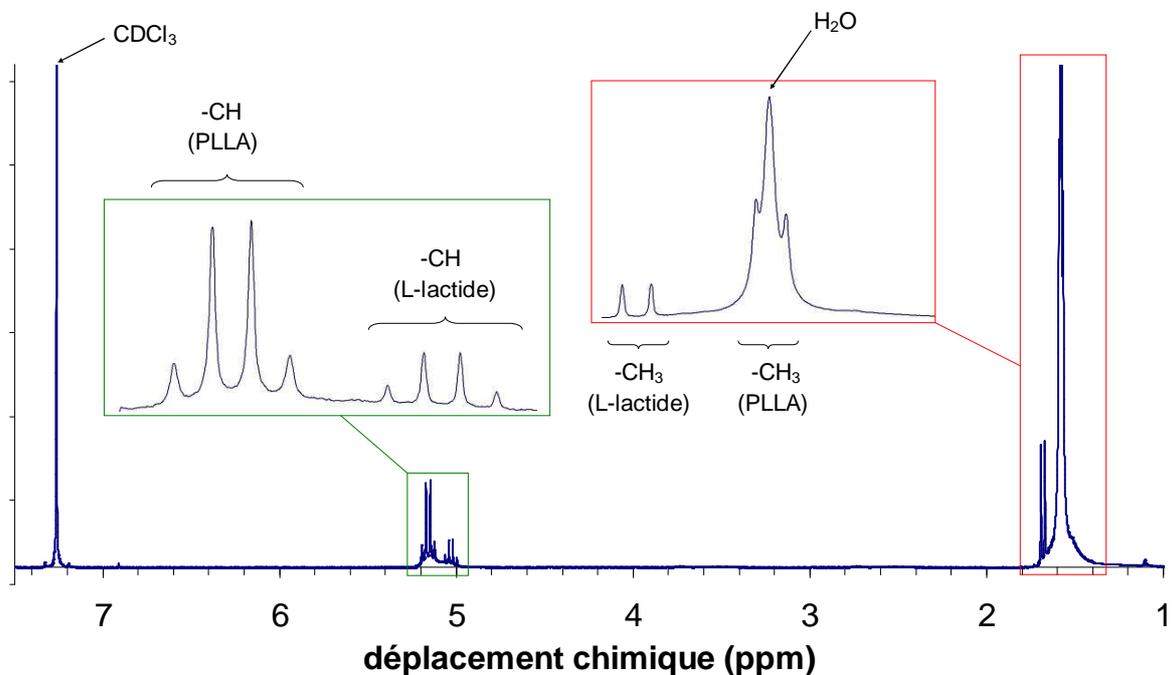


Figure 22 : Spectre de RMN liquide de l’élément ^1H du PLLA

Le spectre RMN liquide du ^1H du PLLA montre de nombreux signaux caractéristiques qui sont attribués à partir de la littérature [102]. On y retrouve le solvant employé (chloroforme deutéré) à 7,23 ppm. Le quadruplet à 5,16 ppm est attribué à l’hydrogène du carbone asymétrique dans le motif du PLLA et le doublet à 1,58 ppm correspond aux trois hydrogènes du groupement méthyle. Le quadruplet à 5,02 ppm est attribuable à l’hydrogène de chaque carbone asymétrique du L-lactide. Le doublet à 1,67 ppm correspond aux hydrogènes de chacune des fonctions méthyle du L-lactide.

Ces attributions montrent que la synthèse du PLLA a été effectivement réalisée [102]. Le pic à 1,57 ppm qui se superpose au doublet du polylactide est attribué à la présence d’eau [106]. Le taux de L-lactide résiduel est calculé par le rapport entre l’aire du quadruplet à 5,16 ppm du $-\text{CH}$ du PLLA et l’aire du quadruplet à 5,02 ppm du $-\text{CH}$ du L-lactide (Figure 23 et Équation 4).

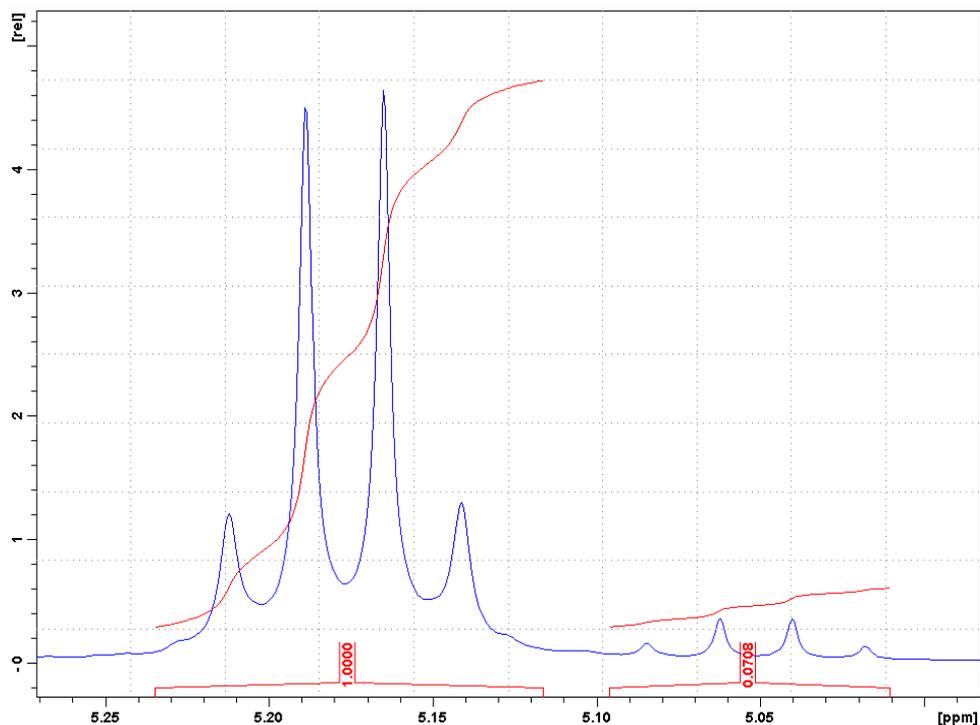


Figure 23 : Spectre RMN liquide du ^1H du L-lactide résiduel et du PLLA (dans du CDCl_3)

$$\%_{\text{lactide}} = \frac{\text{Aire}_{\text{lactide}} * 100}{(\text{Aire}_{\text{lactide}} + \text{Aire}_{\text{polylactide}})}$$

Équation 4 : Calcul du lactide résiduel

Dans le cas présent, le calcul du rapport entre ces deux aires donne un taux de 6% de L-lactide résiduel dans le PLLA. Cette méthode a été appliquée à l'ensemble des échantillons testés (Tableau 7).

Échantillons	M_n (g.mol^{-1})	M_w/M_n	Monomères résiduels (% \pm 0,5)
PLA	58.300	1,80	0
PLLA	106.300	2,20	6
PDLA	85.600	2,00	6
PDLLA 1 étape	95.100	2,54	7
PDLLA 2 étapes	-	-	5

Tableau 7 : Masses molaires et taux de conversion des matériaux extrudés

Contrairement à l'ensemble des autres matériaux étudiés, le stéréocomplexe PLLA/PDLA ne se solubilise pas dans le THF, ni dans le chloroforme. De ce fait, il n'est pas possible d'évaluer sa masse molaire, ni son indice de polydispersité, ni son taux de conversion. Par ailleurs, le PLLA et le PDLA montrent des masses molaires et des indices de polydispersité très proches. Cela n'est guère surprenant compte tenu du fait qu'en dehors d'une configuration optique différente sur les deux carbones asymétriques du lactide, aucune autre propriété structurale ou physicochimique ne diffère entre les deux stéréoisomères L-lactide et D-lactide (contrairement au L,D-lactide, par exemple).

Quant aux « PDLLA 1 étape », il montre une masse molaire de $95.100 \text{ g.mol}^{-1}$ (Tableau 7). L'extrusion réactive d'un mélange racémique de L-lactide et de D-lactide conduit donc à un polylactide possédant une masse molaire comparable au PLLA et au PDLA. Toutefois, son indice de polydispersité est légèrement plus élevé (2,54) que ceux du PLLA et du PDLA (respectivement 2,20 et 2,00).

En ce qui concerne les taux de conversion, ils sont compris entre 93% et 95% pour l'ensemble des échantillons (ce qui correspond respectivement à 7% et 5% de lactide résiduel). Cela indique d'une part que le procédé d'extrusion réactive permet d'aboutir à un taux élevé de conversion du monomère en polymère de façon répétable et, d'autre part, qu'il existe néanmoins une part non négligeable de lactide résiduel dans chacun des matériaux.

III.B) Caractérisation de la morphologie des matériaux

Les propriétés thermiques et mécaniques du polylactide dépendent en grande partie de sa structure constituée de phase amorphes et de phases cristallines. Celles-ci sont elles-mêmes influencées par différents facteurs, tels que le rapport entre les motifs L et D du polylactide.

La répartition des motifs au sein des chaînes polymères est également l'un de ces facteurs. Cette répartition est déterminante pour la formation des stéréocomplexes. Afin de caractériser les phases amorphes et cristallines des différents matériaux obtenus par extrusion réactive et de mettre en évidence la formation de stéréocomplexes, des analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées. La Figure 24 représente le premier cycle de chauffe et de refroidissement de chaque matériau tel qu'il est obtenu après son extrusion. Les températures caractéristiques et les enthalpies sont regroupées dans le Tableau 8. Les aires des pics sont exprimées en enthalpies et non en taux de cristallinité car les différentes phases cristallines potentielles (α , β , γ et stéréocomplexes [2,5,29]) ont des

enthalpies de cristallisation différentes. Dans la mesure où les phases cristallines ne sont pas clairement identifiées ici, il n'est pas possible de relier directement les enthalpies aux taux de cristallinité.

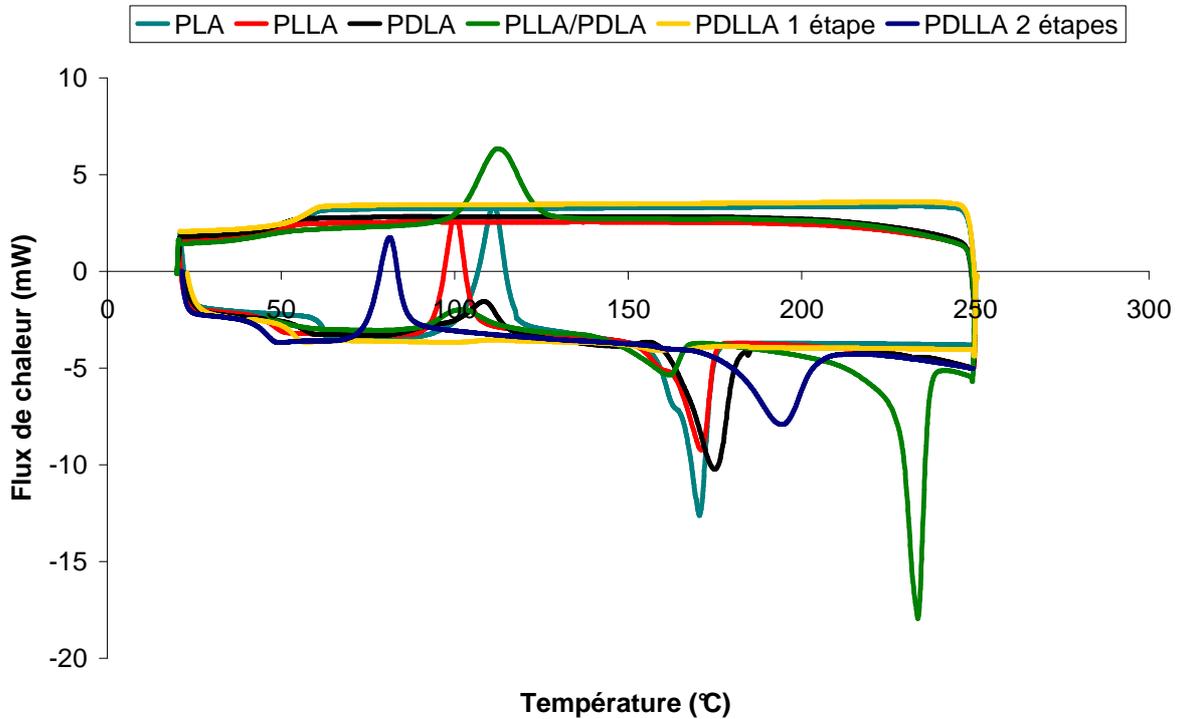


Figure 24 : Caractérisation des phases amorphes et cristallines par DSC (10°C.min⁻¹)

L'ensemble des matériaux possède une température de transition vitreuse (T_g), ce qui indique la présence d'une phase amorphe. La T_g la plus élevée (62°C) est obtenue pour le PLA de référence. Les matériaux issus de l'extrusion réactive présentent une T_g inférieure, comprise entre 46 et 57°C, ce qui peut s'expliquer en partie par la présence de monomère résiduel car le lactide possède des propriétés plastifiantes [107].

Le PDLLA obtenu par extrusion réactive en une seule étape ne montre aucun phénomène de cristallisation ou de fusion. Il est totalement amorphe. En revanche, les autres matériaux possèdent un comportement semi-cristallin, avec une enthalpie de cristallisation froide et une enthalpie de fusion, ce qui révèle la présence d'au moins une phase cristalline.

Le PLA, le PLLA et le PDLA ont des températures de cristallisation froide (T_{cf}) très proches, de l'ordre de 100 à 110°C, et une température de fusion (T_f) comprise entre 162 et 175°C. Cela est caractéristique des phases cristalline homochirales de type α ou β [29]. Cela est tout à fait cohérent avec le fait que le PLA et le PLLA sont constitués à plus de 98%

d'unité L-lactide et le PDLA à plus de 98% d'unités D-lactide, comme cela est indiqué dans le chapitre I.

Échantillons	T _g (°C)	T _{cf} (°C)	ΔH _{cf} (J.g ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)
PLA	62	110	33	170	33	-	-
PLLA	49	100	26	171	39	-	-
PDLA	57	105	19	175	40	-	-
PLLA/PDLA	46	103	10	162 / 235	10 / 40	110	26
PDLLA 1 étape	54	-	-	-	-	-	-
PDLLA 2 étapes	47	82	28	195	32	-	-

Tableau 8 : Températures caractéristiques et enthalpies des polylactides caractérisés par DSC

Le PLLA/PDLA, qui est un mélange constitué à 50% de PLLA et à 50% de PDLA, possède au moins deux types de phases cristallines. Une première dont la fusion est à 162°C et une seconde dont la fusion est à 235°C. L'enthalpie de cristallisation froide est de 10 J.g⁻¹. Les deux enthalpies de fusion sont respectivement de 10 et 40 J.g⁻¹. La première température de fusion est attribuée à une phase cristalline homochirale de type α ou β. La seconde fusion est caractéristique d'une phase cristalline stéréocomplexe (généralement comprise entre 220 et 240°C [29]). Les chaînes de PLLA et de PDLA sont réparties de manière inconnue au sein du matériau et plusieurs cas de figure peuvent exister. Ces différentes possibilités sont représentées sur la Figure 25.

Le schéma A. représente un matériau où les chaînes de PLLA et de PDLA ne sont presque pas mélangées et où l'interface entre le PLLA et le PDLA est très réduite. Le schéma B. représente un matériau très homogène où les deux types de chaînes sont très bien répartis et où l'interface entre le PLLA et le PDLA est très élevée. Le schéma C. représente un matériau où la répartition des chaînes de PLLA et de PDLA est aléatoire, avec une interface élevée entre le PLLA et le PDLA dans certaines zones et une interface faible dans d'autres zones.

Comme cela a été montré à la section II.A de ce chapitre, la viscosité a très fortement augmenté lors de la formation du PLLA/PDLA par extrusion. Cette augmentation de viscosité est reliée à la formation des cristallites de type stéréocomplexe qui se forment dans ce type de conditions, dès que les chaînes de PLLA entrent en contact avec les chaînes de PDLA [105]. La formation des cristallites a entraîné une augmentation très rapide et brutale de la viscosité dans le milieu, ce qui a perturbé le mélange et la répartition des différents types de chaînes au sein du matériau.

Le PDLA obtenu par extrusion réactive en une seule étape est totalement amorphe. Cela n'est donc pas compatible avec la formation de stéréocomplexe. Ce caractère totalement amorphe se retrouve dans le PDLA obtenu à partir de la polymérisation du L,D-lactide (ou meso-Lactide) [15]. Ainsi, la polymérisation d'un mélange racémique de L-lactide et de D-lactide conduit au même type de matériau. Cela peut s'expliquer par une répartition très homogène des motifs L et D au sein des chaînes de PDLA [15,29]. En revanche, le PDLA obtenu par extrusion réactive en deux étapes possède un comportement semi-cristallin. Sa T_{cf} à 82°C est plus basse que les T_{cf} observées pour les phases homochirales du PLLA et du PDLA (T_{cf} de 100°C et 105°C respectivement). Sa T_f à 195°C est également plus élevée que celles des phases cristallines homochirales du PLLA et du PDLA (T_f de 171°C et 175°C respectivement). Elle correspond d'ailleurs à la gamme de températures de fusion observée pour les stéréocomplexes obtenus à partir de PDLA multiblocs qui se situe entre 195°C et 210°C [29]. La répartition des motifs L et D au sein des chaînes polymères serait dans ce cas beaucoup plus hétérogène et correspondrait à un matériau PDLA multibloc. Le temps d'introduction du monomère D-lactide par rapport au monomère L-lactide influence donc considérablement la répartition des motifs L et D au sein des chaînes, ce qui a un impact très significatif sur les propriétés thermiques du matériau. Il est également intéressant de constater qu'il n'y a à priori aucune cristallisation homochirale, ce qui pourrait se traduire par une absence totale de chaînes de PLLA ou de chaînes de PDLA. Il n'y aurait alors que des chaînes de PDLA dont la répartition exacte des motifs L et D est inconnue.

Afin d'identifier très clairement les phases cristallines observées dans les différents matériaux, des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées. Les résultats obtenus pour le PLLA, le PDLA, le PLLA/PDLA et le PDLA 2 étapes sont représentés sur la Figure 26.

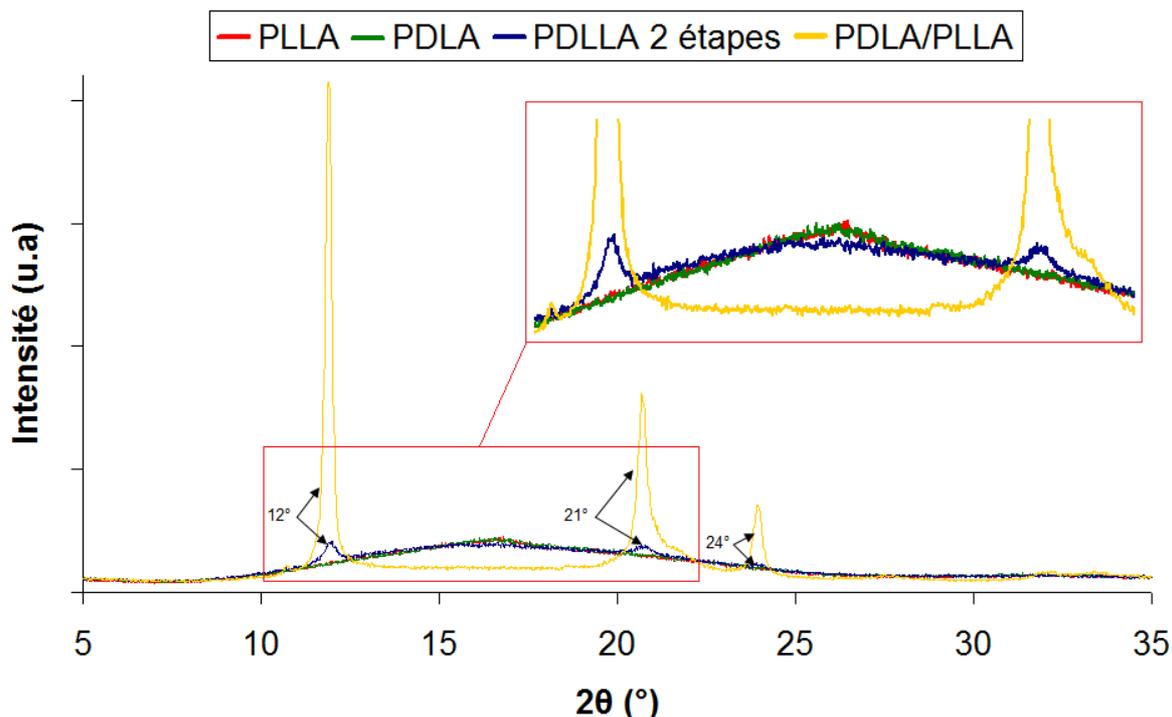


Figure 26 : Diffractogramme des matériaux obtenus par extrusion réactive

Le diffractogramme révèle une absence de pic de diffraction pour le PLA, le PLLA et le PDLA et la présence d'une très large bande entre 10° et 25° pour chacun d'entre eux. Le PLLA/PDLA présente trois pics de diffraction très fins et intenses, situés à 12° , 21° et 24° et une bande d'intensité plus faible entre 13° et 20° . Le PDLLA montre, quant à lui, une très large bande, entre 5° et 25° , sur laquelle trois pics de diffraction situés à 12° , 21° et 24° sont observés.

L'absence de pic de diffraction et la large bande sont caractéristiques d'un matériau amorphe dépourvu de phase cristalline suffisamment importante pour être détectée. Cela est cohérent avec les résultats observés en DSC pour le PLA, le PLLA et le PDLA qui sont des matériaux principalement amorphes en sortie d'extrudeuse (Figure 24 et Tableau 8).

Les pics à 12° , 21° et 24° observés pour le PLLA/PDLA sont caractéristiques d'une phase cristalline stéréocomplexe observée pour le polylactide comme montré par Spasova et al. [108]. Il s'agirait d'une structure très proche d'une maille triclinique dont les paramètres sont $a = b = 0,916$ nm, $c = 0,870$ nm, $\alpha = 109,2^\circ$ et $\gamma = 109,8^\circ$. Dans ce cas, les chaînes de PLLA et de PDLA constituant le matériau PLLA/PDLA seraient placées en parallèle dans une conformation hélicoïdale 3_1 . L'intensité très élevée des pics de diffraction et la bande située

entre 10°C et 25°C, d'intensité plus faible que pour le PLLA et le PDLA, sont cohérents avec la très forte cristallinité de ce matériau relevée par DSC.

Le PDLLA 2 étapes présente à la fois la large bande comprise entre 10° et 25° observée pour le PLA, le PLLA et le PDLA, ainsi que les trois pics de diffraction à 12°, 21° et 24° observés pour le PLLA/PDLA. Selon toute vraisemblance, ce matériau serait donc constitué d'une phase amorphe très importante et d'une phase cristalline stéréocomplexe.

Afin d'identifier la phase cristalline du PLA, du PLLA et du PDLA visible par DSC, ces matériaux ont subi un traitement thermique consistant en un isotherme de 8h à 100°C [108] (Figure 27). Cette température a été choisie car elle se situe au-dessus de la T_g , dans la zone de cristallisation froide des différents matériaux. Elle doit donc favoriser leur cristallisation.

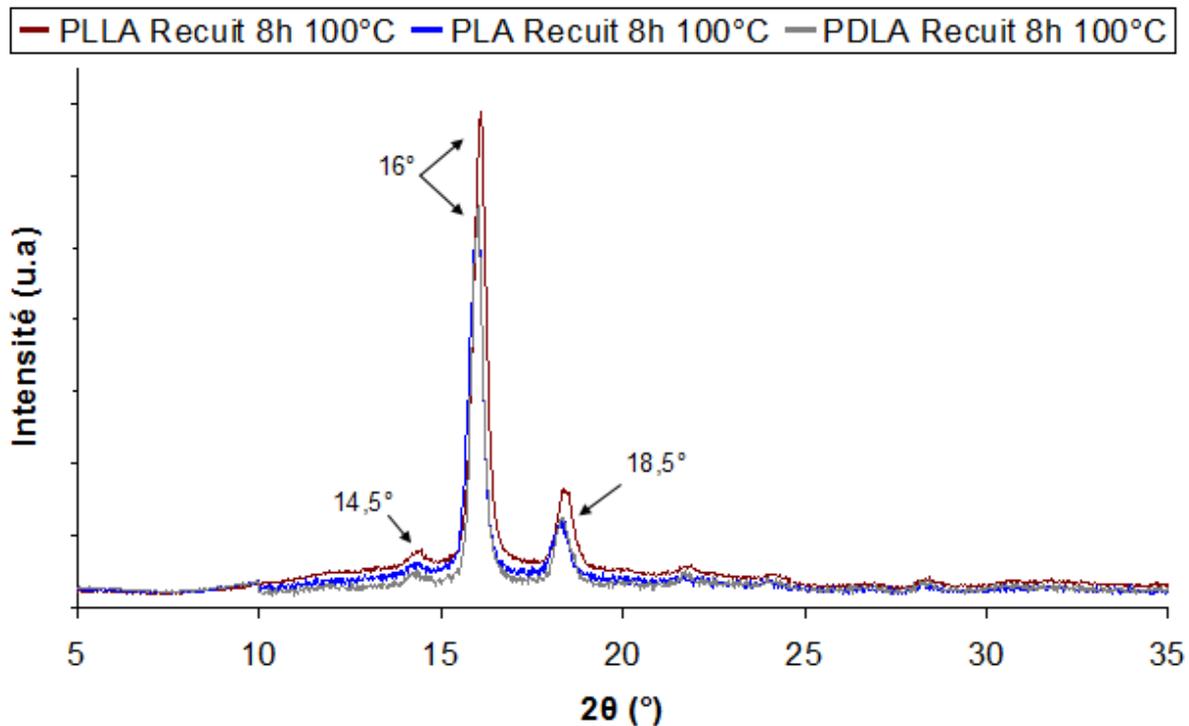


Figure 27 : Diffractogramme des PLA, PLLA et PDLA après traitement thermique

Par ailleurs, dans le but de vérifier que les pics observés à 12°, 21° et 24° pour le PDLLA 2 étapes sont bien significatifs, cet échantillon a également subi le traitement thermique dans le but d'augmenter son taux de cristallinité. Les résultats sont représentés sur la Figure 28. Le PLA, le PLLA et le PDLA présentent le même comportement cristallin après le traitement thermique. Ils montrent trois pics de diffraction situés à 14,5°, 16° et 18,5° caractéristiques de la phase cristalline homochirale de type α . La bande large a diminué

fortement en intensité. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions déduites de l'étude par DSC.

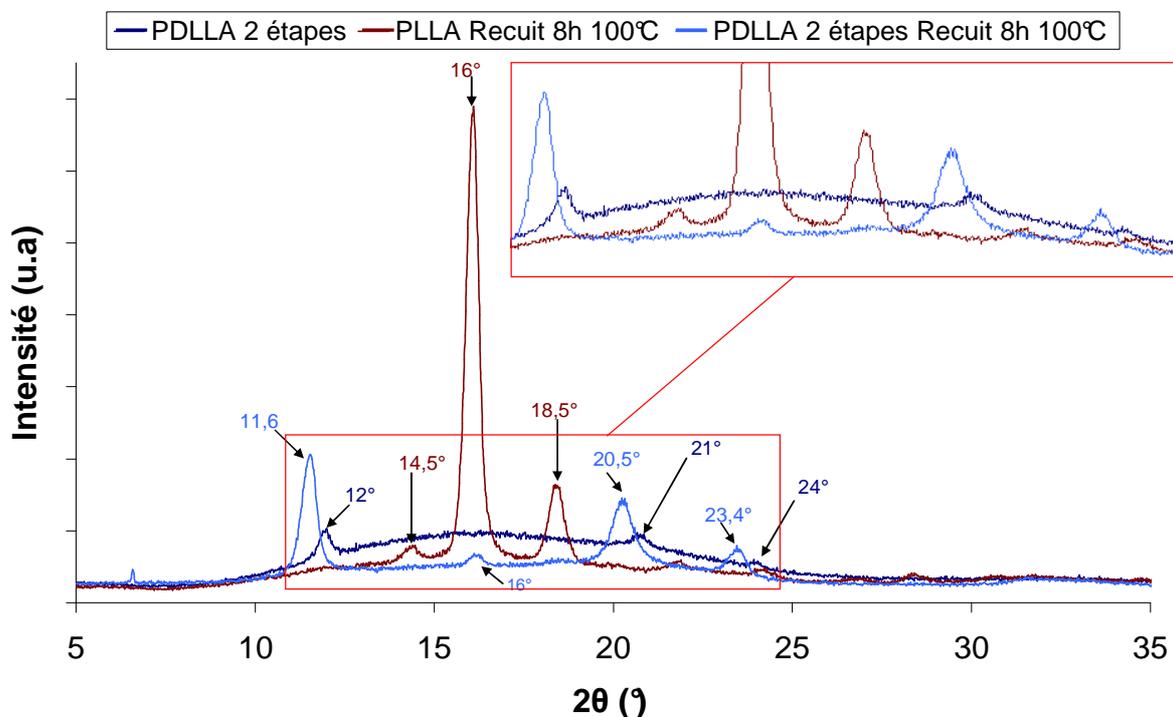


Figure 28 : Diffractogramme du PDLLA 2 étapes et du PLLA avant et après traitement thermique

Le PLLA recuit montre plusieurs pics de diffraction, dont notamment ceux à 15°, 16°, 18,5° et 22,5° qui sont caractéristiques de la phase homochirale α du polylactide [5,108]. Le PDLLA 2 étapes présente trois pics à respectivement 11,6°, 20,5° et 23,4°. Il montre également deux pics de faible intensité à 16° et 18,5°. Les trois pics à 11,6°, 20,5° et 23,4° correspondent à la phase cristalline stéréocomplexe. Les deux pics à 16° et 18,5° peuvent être attribués à l'apparition de phases cristallines homochirales de type α . Cela paraît contradictoire avec les données relevées lors de l'analyse par DSC qui n'indiquait la présence que d'un seul type de cristallinité dans ce PDLLA.

Toutefois, cela peut s'expliquer par le fait que la cinétique de cristallisation des phases homochirales est moins rapide que la cinétique de cristallisation des phases stéréocomplexes [109]. Cela signifierait qu'il existe des zones dans le PDLLA 2 étapes où la cristallisation homochirale est possible. Cela peut être dû à la présence de chaînes de PLLA n'ayant pas réagi avec le D-lactide ou de chaînes de PDLLA contenant des segments d'unités L suffisamment longs pour permettre une cristallisation de type homochirale [29].

Une nouvelle étude par DSC a été réalisée sur le PDLLA 2 étapes et le PLLA après qu'ils aient subi le traitement thermique à 100°C pendant huit heures. Les résultats sont présentés sur la Figure 29 et regroupés dans le Tableau 9.

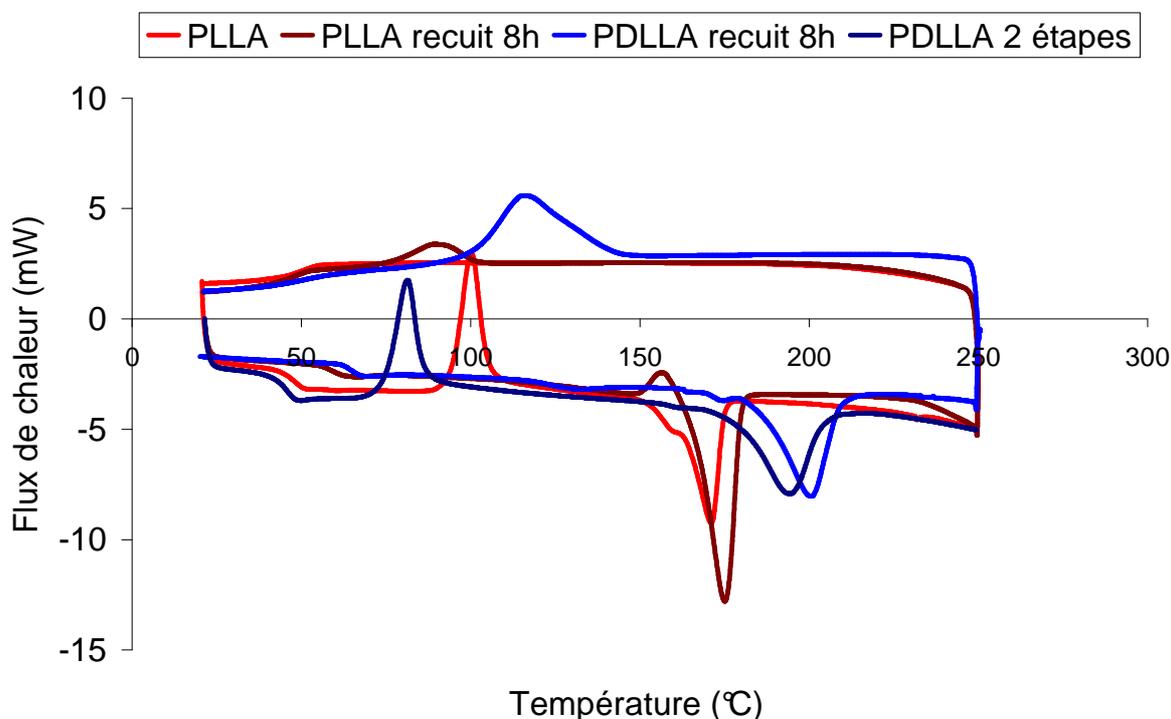


Figure 29 : Caractérisation des phases cristallines du PDLLA 2 étapes par DSC (10°C.min⁻¹)

La DSC montre un pic de fusion à 175°C pour le PDLLA 2 étapes traité thermiquement. Cette température de fusion est du même ordre de grandeur que les températures de fusion observées pour la phase cristalline homochirale de type α qui a été observée par DSC pour le PLA, le PLLA et le PDLA (Tableau 8).

Échantillon	T _g (°C)	T _{cf} (°C)	ΔH_{cf} (J.g ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
PLLA	49	100	26	171	39	-	-
PLLA recuit 8h	60	-	-	175	47	89	8
PDLLA 2 étapes	47	82	28	195	32	-	-
PDLLA 2 étapes recuit 8h	65	-	-	175/200	39	114	36

Tableau 9 : Températures caractéristiques et enthalpies des polylactides thermiquement traités

Afin d'obtenir des indications supplémentaires concernant l'organisation dans les polylactides, des analyses RMN ^{13}C à l'état solide ont été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 30.

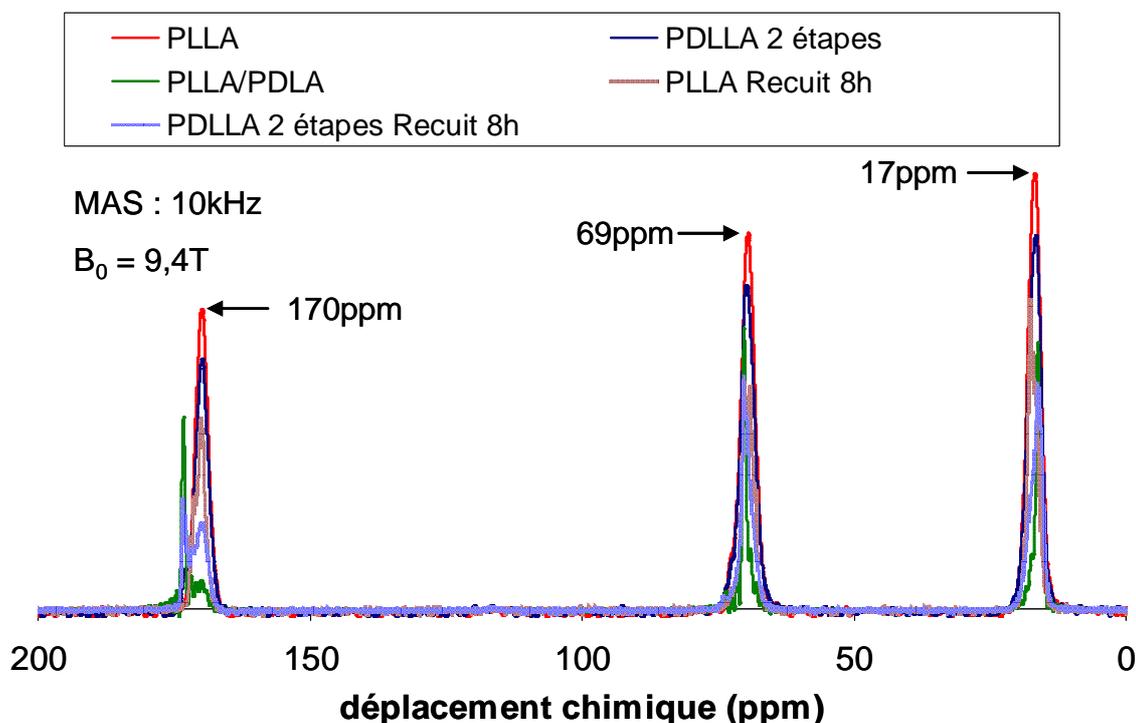


Figure 30 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide des polylactides

Trois résonances situées à 170 ppm, 69 ppm et 17 ppm sont observées. Elles sont attribuées respectivement au carbone de la fonction ester ($\text{C}=\text{O}$), au carbone asymétrique ($\text{C}-\text{H}$) et au carbone lié à trois hydrogènes (CH_3) [110]. Toutefois, il semblerait que les polylactides n'aient pas tous le même déplacement chimique vers 170 ppm.

En effet, la résonance du PLLA/PDLA apparaîtrait plutôt vers 173 ppm. De ce fait, une étude plus approfondie a été réalisée sur la zone comprise entre 166 ppm et 174 ppm (Figure 31). Toutes ces résonances peuvent être attribuées au carbone de la fonction ester ($\text{C}=\text{O}$) [110]. Pour le PLA et le PLLA, un seul pic de résonance est observé à 170 ppm. Ces matériaux ont été caractérisés sans traitement thermique préalable et sont amorphes, comme les études DSC et DRX l'ont montré. Ce pic de résonance unique à 170 ppm peut donc être attribué à la résonance du carbone de la fonction ester dans un environnement amorphe.

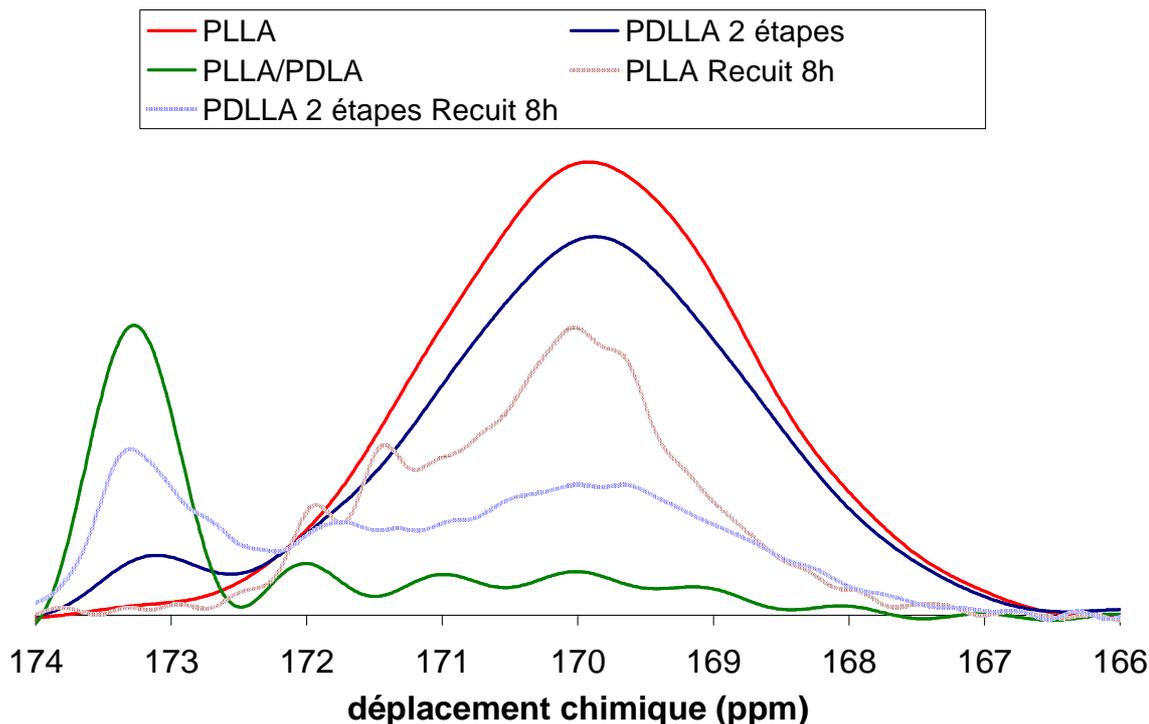


Figure 31 : Spectre RMN ^{13}C à l'état solide des poly lactides (entre 166ppm et 174ppm)

Le PLLA recuit 8h présente quatre pics de résonance situés entre 169 ppm et 172 ppm. Ce massif peut être attribué à la résonance du carbone de la fonction ester au sein de cristallites homochirales [111] et dans la phase amorphe qui est toujours présente (comme le montrent les caractérisations DSC et DRX). Le PLLA/PDLA présente une série de faibles pics de résonance entre 166 ppm et 172 ppm, ainsi qu'un pic de résonance très intense à 173,3 ppm. Les pics de résonance entre 166 ppm et 172 ppm peuvent être attribués à la phase amorphe (qui est faible, compte tenu de la forte cristallinité du PLLA/PDLA, comme cela a été montré par DRX) et à la phase cristalline homochirale (présente également en faible quantité, comme cela a été montré par l'étude DSC). Toutefois, ces pics sont très faibles par rapport au bruit de fond et ils ne peuvent pas être discutés en détails et attribués de manière catégorique. Le pic de résonance intense observé à 173,3 ppm peut donc être attribué à la résonance du carbone de la fonction ester au sein de cristallites de type stéréocomplexes qui constituent la phase cristalline majoritaire. Avant le traitement thermique, le PDLLA 2 étapes présente un pic de résonance à 170 ppm (phase amorphe) et un pic de résonance à 173,3 ppm (phase cristalline stéréocomplexée). Après le traitement thermique, le PDLLA 2 étapes montre plusieurs pics de résonance entre 166 ppm et 172 ppm, ainsi qu'un pic de résonance plus intense à 173,3 ppm. Ces résultats indiquent que la phase cristalline de type

stéréocomplexe (173,3 ppm) est devenue plus importante tandis que la phase amorphe est devenue moins importante, ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'enthalpie de fusion mesurée par DSC pour cette phase cristalline ainsi qu'avec les pics de diffraction plus intenses observés en DRX (qui s'accompagne de la diminution de l'intensité de la bande attribuée à la phase amorphe). Les pics de résonance situés entre 166 ppm et 172 ppm sont très semblables à ceux observés pour le PLLA recuit 8h et le PLLA/PDLA et peuvent donc être attribués à des résonances du carbone de la fonction ester au sein de cristallites homochirales.

Suite au traitement thermique, le PDLLA 2 étapes a montré par DSC un pic de fusion de la phase cristalline stéréocomplexe de 200°C (contre 195°C avant le traitement thermique). Il y a donc une stabilisation thermique de cette phase cristalline. Par ailleurs, l'analyse par DRX montre que l'aire des pics à 11,6°, 20,5° et 23,4° du PDLLA 2 étapes traité thermiquement est plus importante que celle des pics à 12°, 21° et 24° du PDLLA 2 étapes non traité thermiquement. Cela traduit une augmentation du taux de cristallinité. De plus, la largeur à mi-hauteur de ces mêmes pics a diminué suite au traitement thermique, ce qui peut être relié à une augmentation de la taille des cristallites par la relation de Debye-Scherrer [112,113] (Équation 5).

$$d = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

Équation 5 : Relation de Debye-Scherrer

Dans l'Équation 5, « d » correspond à longueur moyenne de la cristallite (perpendiculairement à l'axe du plan diffractant vers 12°), « λ » à la longueur d'onde des rayons X, « β » à la largeur à mi-hauteur du pic et « θ » à l'angle d'incidence des rayons X sur le plan correspondant au pic de diffraction considéré.

Le facteur « k » a été choisi avec une valeur de 0,91 en formulant l'hypothèse que la forme globale des cristallites des phases α-homochirales et des stéréocomplexes est relativement proche. Toutefois, l'objectif de cette démonstration n'est pas de calculer précisément la valeur exacte de la longueur des cristallites mais de comparer les longueurs de cristallites de différents matériaux possédant le même type de phase cristalline. De ce fait, le facteur « k » n'est pas un élément déterminant dans ce raisonnement car il exerce la même influence sur le calcul effectué pour chaque échantillon.

Au pic le plus intense, situé à $11,6^\circ$ pour le PDLLA 2 étapes traité thermiquement et à 12° pour le PDLLA 2 étapes, la relation de Debye-Scherrer donne respectivement une longueur moyenne de 14 nm ($T_f = 200^\circ\text{C}$) et de 11 nm ($T_f = 195^\circ\text{C}$). En appliquant une méthodologie analogue au pic de diffraction à 12° du PLLA/PDLA, dont le diffractogramme est représenté sur la Figure 26, on obtient une longueur de cristallite moyenne de l'ordre de 41 nm ($T_f = 235^\circ\text{C}$). Il en ressort une corrélation entre l'augmentation de la taille des cristallites et l'augmentation de la température de fusion des phases cristallines de type stéréocomplexe. Cela s'explique par le fait que les cristallites sont plus grandes et plus ordonnées, ce qui réduit la distribution de cristallites contenant des défauts qui fondent à plus basse température [114].

III.C) Conclusion

Le procédé par extrusion réactive permet d'obtenir du PLLA ou du PDLA dont les propriétés de cristallinité et de structure sont comparables à celles d'un grade de PLA commercial servant de référence (T_{cf} , T_f et enthalpies respectives dans des gammes de températures très proches). Le taux de conversion du monomère en polymère est répétable suivant les échantillons et relativement élevé (supérieur à 93%). Le lactide résiduel dans le matériau joue un rôle de plastifiant et diminue la T_g . Les masses molaires obtenues en fin d'extrusion réactive sont plus élevées que celle du grade de PLA commercial choisi comme référence. Toutefois, l'ensemble des résultats issus des autres types de caractérisation indiquent que l'extrusion réactive est un protocole adapté pour l'obtention de polylactides dont la structure et les propriétés de cristallinité sont comparables au PLA commercial.

L'association du L-lactide et du D-lactide peut conduire à différentes structures en fonction de la répartition des motifs L et D au sein du polylactide formé par extrusion réactive. Le mélange de chaînes de PLLA et de chaînes de PDLA conduit à la formation d'une phase cristalline de type stéréocomplexe de façon marquée.

Par contre, un matériau dont les chaînes sont constituées de motifs L et D répartis de façon très homogène est totalement amorphe. En revanche, un matériau multibloc dont les chaînes sont constituées de blocs L et de blocs D suffisamment longs présente un caractère cristallin de type stéréocomplexe. En conséquence, ces résultats montrent que l'extrusion réactive est également un protocole adapté pour la réalisation de polylactides stéréocomplexés et notamment de polylactides multiblocs « PDLLA » stéréocomplexés.

Cependant, ces phases cristallines de type stéréocomplexe contiennent des défauts à la sortie de l'extrudeuse, ce qui diminue leur température de fusion moyenne. Un traitement thermique de recristallisation permet d'éliminer les défauts et d'augmenter la température de fusion de ces phases cristallines stéréocomplexes, ce qui augmente la qualité du matériau. Il a également été montré que le PDLLA 2 étapes possédant une phase cristalline stéréocomplexe peut aussi cristalliser pour former une phase cristalline de type homochirale au cours du traitement thermique de recristallisation. Cela indique donc que le matériau PDLLA 2 étapes contient également des chaînes de PLLA (ou de PDLA) ou des chaînes multibloc « PDLLA » contenant des sections d'unités L (ou d'unités D) suffisamment longues pour permettre une cristallisation homochirale [29].

IV. Stabilité thermique et réaction au feu des polymères à base polylactide

Afin de caractériser la stabilité thermique des matériaux obtenus par extrusion réactive, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Le comportement des matériaux dans le cadre du scénario feu de la microcalorimétrie du flux de combustion en pyrolyse a également été étudié.

IV.A) Étude de la stabilité thermique

La stabilité thermique des matériaux obtenus par extrusion réactive a été analysée par thermogravimétrie. Dans un premier temps, la caractérisation se concentre sur l'influence du lactide résiduel et du catalyseur actif sur la stabilité thermique. Dans un second temps, l'impact de la cristallinité sur la stabilité thermique a été analysé.

IV.A)I) Influence du lactide résiduel et du catalyseur sur la stabilité thermique

Les résultats obtenus pour les analyses thermogravimétriques réalisées sur les échantillons de PLA, de PLLA et de PLLA purifié sont représentés sur la Figure 32 et sont

regroupés dans le Tableau 10. Le PLLA purifié a été obtenu en réalisant une purification par une succession de lavages destinés à éliminer le lactide résiduel et le catalyseur.

Le PLA commercial se dégrade en une seule étape à 360°C. L'échantillon noté PLLA se dégrade en deux étapes à 180°C et 300°C, avec des pertes de masse respectives de l'ordre de 6% et 94%. L'échantillon noté PLLA purifié se dégrade également en deux étapes, à 180°C et 360°C, avec des pertes de masse respectives de 2% et 98%.

La première étape de dégradation de l'échantillon noté PLLA pourrait être attribuée à la dégradation du L-lactide résiduel, car la perte de masse de 6% correspond à la masse de lactide résiduel déterminée par RMN ^1H . La seconde étape de dégradation concernerait alors les chaînes de PLLA dont la stabilité thermique est plus basse que celles du PLA commercial. En effet, la seconde étape de dégradation de l'échantillon noté PLLA a lieu à 300°C, tandis que celle du PLA se produit à 360°C.

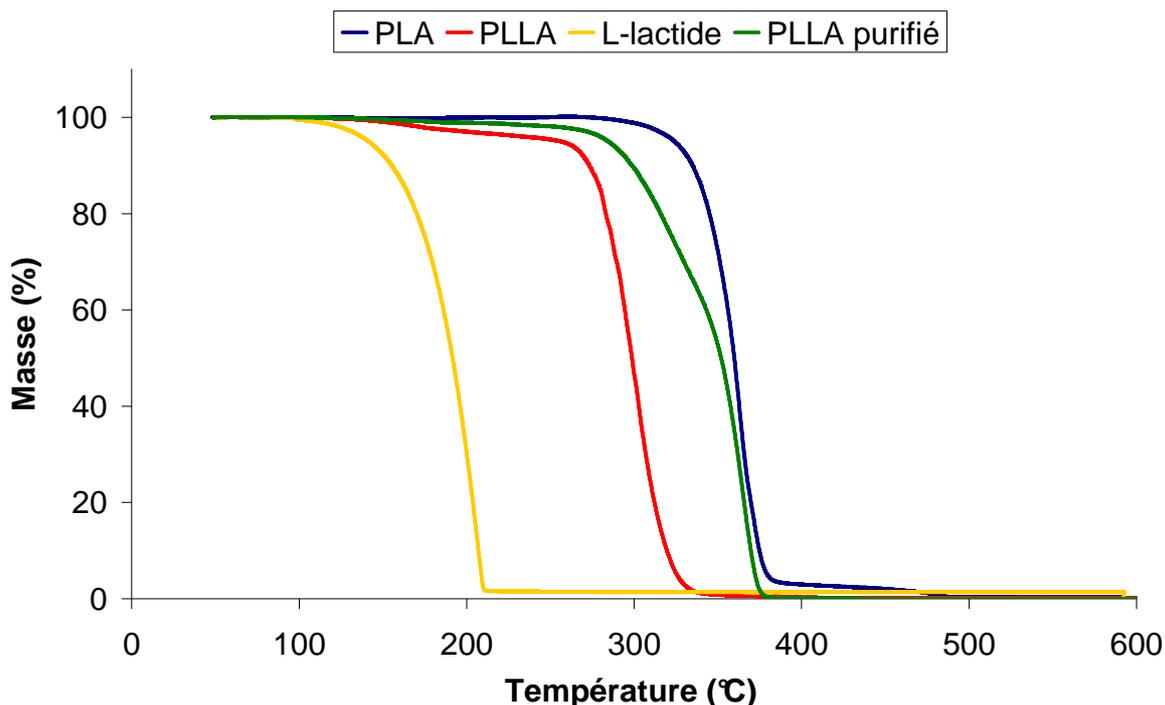


Figure 32 : Analyses thermogravimétriques du PLA, du PLLA et du PLLA purifié (N_2 , $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

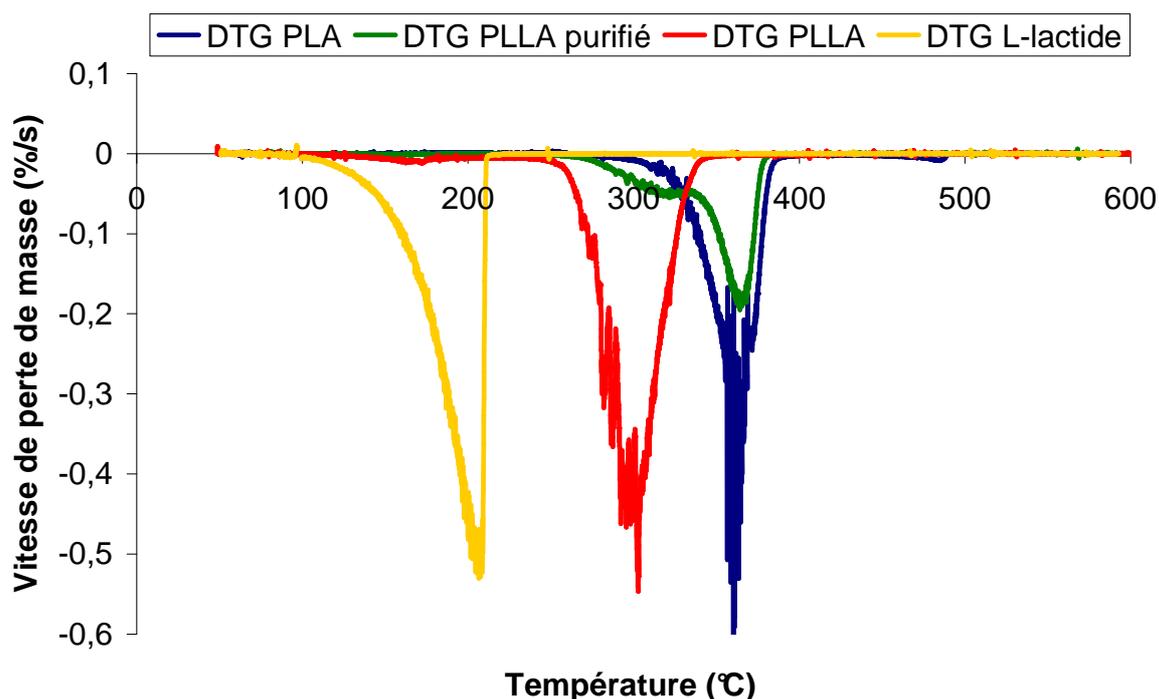


Figure 33 : Dérivées des thermogrammes du PLA, du PLLA et du PLLA purifié (N₂, 10°C.min⁻¹)

Échantillon	Première étape de dégradation		Seconde étape de dégradation	
	Température (°C)	Perte de masse (%)	Température (°C)	Perte de masse (%)
PLA	360	100	-	-
PLLA	180	6	300	94
PLLA purifié	180	2	360	98
L-lactide	190	100	-	-

Tableau 10 : Températures et pertes de masse caractéristiques du PLA, du PLLA et du PLLA purifié

Afin de valider cette hypothèse, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un échantillon constitué uniquement de L-lactide. Le L-lactide se dégrade en une seule étape à une température de 190°C (Figure 32 et Tableau 10). Cette température est très proche de celle obtenue pour la première perte de masse de l'échantillon noté PLLA (180°C).

L'échantillon de PLLA purifié présente également deux étapes de dégradation. La première se situe à une température de 180°C. Ce PLLA ayant subi une purification, son taux de L-lactide est beaucoup plus faible que celui du PLLA sans purification.

Cela est cohérent avec la diminution de la perte de masse (6% pour le PLLA et 2% pour le PLLA purifié). La seconde étape de dégradation du PLLA purifié se produit à la même température que pour le PLA commercial (360°C). Cependant, la cinétique de dégradation du PLLA purifié est plus rapide que celle du PLA, comme le montre la DTG du PLLA purifié qui présente des valeurs plus importantes en valeur absolue que la DTG du PLA pour des températures comprises entre 280°C et 330°C (Figure 32). L'augmentation de la stabilité thermique des chaînes polymères suite à l'étape de purification (300°C pour la PLLA contre 360°C pour le PLLA purifié) pourrait s'expliquer par la suppression d'une grande partie du catalyseur de polymérisation qui est toujours présent sous sa forme active dans le PLLA. Le catalyseur actif peut en effet diminuer la stabilité thermique des matériaux obtenus par extrusion réactive [125]. Comme cela a été montré par Fan et al., le catalyseur actif à base d'étain diminue l'énergie d'activation du processus de dégradation thermique du polylactide (abaissement de 50 kJ.mol⁻¹ de l'énergie d'activation pour environ 470 ppm de catalyseur actif) [115]. De plus, le PLA commercial de référence est l'échantillon présentant la plus haute stabilité thermique dans le cadre de cette étude. Or, c'est le seul qui ne contient pas de catalyseur sous forme active. L'influence du catalyseur sur la stabilité thermique sera étudiée plus en détail au chapitre IV.

Dans ses travaux, Christelle Réti présente la dégradation thermique pour un PLA qui se dégrade en une seule étape apparente en ATG à une température de 350°C, ce qui est très proche du PLA de référence utilisé dans le cadre de cette étude [116]. Le mécanisme qu'elle propose est le suivant. Lors de sa dégradation, le PLA entraîne la formation d'espèces carbonées (lactide, acétaldéhyde, oligomères cycliques), de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'eau. La formation de lactide et d'oligomères cycliques provient des réactions inter et intra moléculaires de transestérification, ainsi que de l'homolyse de la chaîne polymère [117]. Dans le cadre de ces travaux, le PLA employé se comporte en ATG de la même façon que le PLA utilisé dans le cadre de cette étude avec une seule étape de dégradation apparente vers 350°C (360°C dans cette étude). Ce mécanisme a également été largement décrit dans d'autres travaux [118,119,120,121,122,123,124,125,126]. Il y a donc tout lieu de penser que le PLA de référence suit un mécanisme de dégradation identique. Par ailleurs, le PLLA adopte un comportement similaire avec toutefois une stabilité thermique plus faible (300°C). Or, le catalyseur employé (octanoate d'étain) est connu pour favoriser les réactions de recyclisation du polylactide en lactide (chapitre II).

Il est d'ailleurs possible qu'il favorise les réactions de transestérification (ce point sera étudié plus en détails au chapitre IV). De ce fait, le catalyseur favoriserait deux réactions du processus de dégradation. Cela est totalement cohérent avec la diminution de la stabilité thermique dans le cas où le PLLA suit le même type de schéma de dégradation que le PLA de référence.

IV.A)2) Impact de la structure du polylactide et de la répartition des motifs L et D sur la stabilité thermique

Afin d'étudier l'influence de la structure et de la répartition des motifs L et D sur la stabilité thermique des polylactides, des analyses thermogravimétriques ont également été réalisées sur les échantillons de PLLA/PDLA et de PDLLA 2 étapes. Les résultats sont présentés sur la Figure 34 et le Tableau 11.

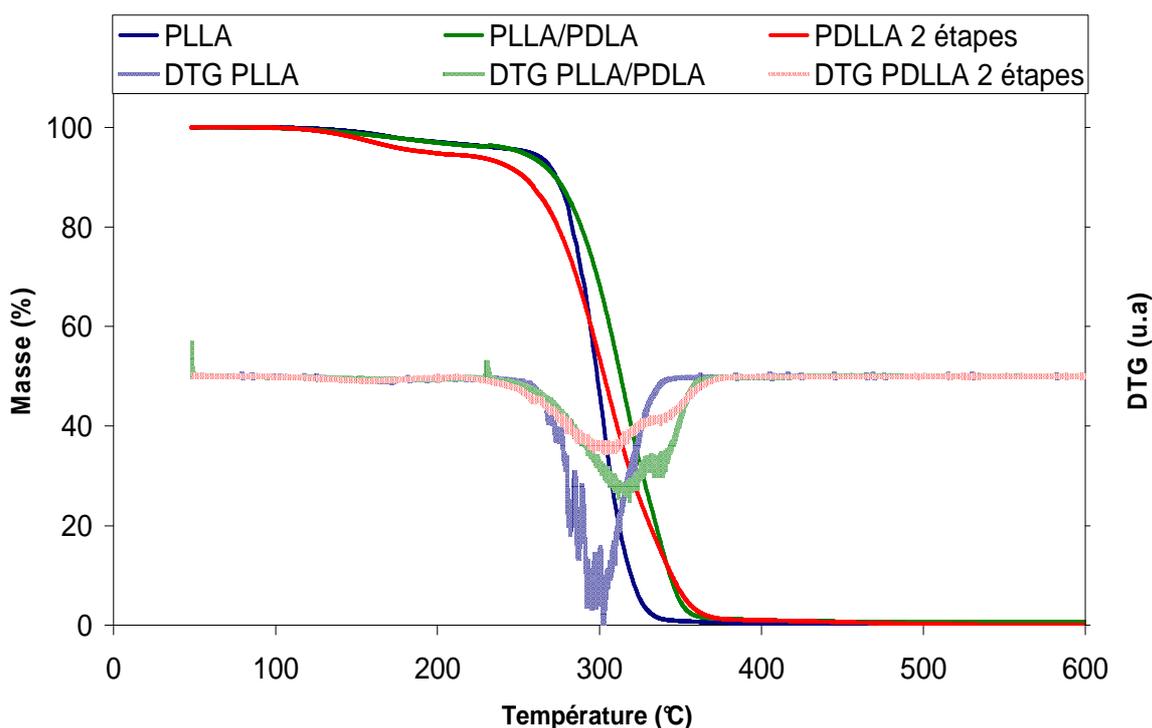


Figure 34 : Analyses thermogravimétriques du PLLA, du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes (N₂, 10°C.min⁻¹)

Le PLLA/PDLA se dégrade en deux étapes. La première, à 180°C (6%), correspond à la dégradation thermique du lactide résiduel. La seconde, à 315°C (94%), correspond à la dégradation thermique de la matrice polymère. Le « PDLLA 2 étapes » se dégrade également

en deux étapes. Le lactide résiduel qu'il contient se dégrade à 170°C (7%), tandis que la matrice polymère se dégrade à 305°C (93%).

Échantillon	Première étape de dégradation		Seconde étape de dégradation	
	Température (°C)	Perte de masse (%)	Température (°C)	Perte de masse (%)
PLLA	180	6	300	94
PLLA/PDLA	180	6	315	94
PDLLA 2 étapes	170	7	305	93

Tableau 11 : Températures et pertes de masse caractéristiques du PLLA, du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes

La DTG du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes montrent que la dégradation thermique des polylactides possédant une structure et une répartition de motifs L et D adéquates pour la formation de stéréocomplexes possède une cinétique de dégradation thermique légèrement plus lente que pour le PLLA. En effet, la valeur absolue du pic de DTG du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes est moins importante que celle de la DTG du PLLA. De plus, la DTG du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes s'étend sur une plage de températures plus élevée (de 250°C à 370°C) que la DTG du PLLA (260°C à 350°C). Toutefois, cet effet est très limité.

IV.A)3) Conclusion

Le lactide résiduel contenu dans les matériaux entraîne une étape de dégradation supplémentaire se produisant à une température plus basse que celle correspondant à la dégradation thermique des chaînes de polylactide. La structure, ainsi que la répartition des motifs L et D, exerce un léger effet de stabilisation thermique sur les polylactides. Il est également possible de supposer que le lactide résiduel exerce une influence sur la stabilité thermique.

Le catalyseur présent sous forme active dans les matériaux obtenus par extrusion réactive diminue la stabilité thermique. Afin d'améliorer la stabilité thermique des polylactides obtenus par extrusion réactive, il est nécessaire de supprimer ou de désactiver le catalyseur. Cependant, le procédé de purification est très lourd à mettre en place et très

coûteux. De ce fait, au chapitre IV, l'étude s'orientera également vers la désactivation du catalyseur à l'aide d'un additif ajouté en fin d'extrusion réactive.

IV.B) Étude de la réaction au feu

Les matériaux ont été testés afin d'évaluer leurs propriétés feu. Néanmoins, en raison de la faible quantité de matière obtenue par extrusion réactive, la réaction au feu des matériaux a été évaluée par microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse (PCFC) qui ne nécessite que quelques milligrammes d'échantillon.

IV.B)1) Effet du lactide résiduel et du catalyseur actif sur les propriétés feu du polylactide

Suite à l'étude concernant la stabilité thermique des polylactides, il a été décidé de quantifier l'impact de la présence du lactide résiduel et du catalyseur actif présents dans le matériau sur les propriétés feu du PLLA. Un échantillon de PLLA purifié, a été analysé par PCFC. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour le PLLA et le PLA également étudiés par PCFC et qui servent de référence. Les résultats sont présentés sur la Figure 35. L'ensemble des données caractéristiques en termes de pic de flux de chaleur dégagé (pRHR) et de flux total de chaleur dégagé (THR pour « Total Heat Released ») sont regroupées dans le Tableau 12.

Le PLA commercial présente le pic de RHR (pRHR) le plus élevé des trois courbes et est de l'ordre de 461 W.g^{-1} . Son aire, correspondant au THR, est quant à elle de $31,1 \text{ kW.g}^{-1}$. Son RHR s'étend de 300°C jusque 410°C . Le PLLA présente une courbe de RHR élargie (de 125°C à 390°C), dont le pic est plus bas (231 W.g^{-1}). Cependant, son THR est très proche de celui du PLA avec une valeur de $30,9 \text{ kW.g}^{-1}$. Le pRHR du PLLA est situé à une hauteur de 366 W.g^{-1} et son THR, le plus élevé des trois échantillons, a une valeur de $31,9 \text{ kW.g}^{-1}$. Son RHR s'étend de 125°C à 400°C . Toutefois, les trois THR peuvent être considérés comme étant identiques du fait de la marge d'erreur expérimentale.

En outre, la température du pRHR est la plus élevée pour le PLA, avec 368°C . Elle est de 357°C pour le PLLA et remonte légèrement à 361°C pour le PLLA purifié. Cet ordre est le même que celui qui a été relevé lors des analyses thermogravimétriques où le PLA présentait

la stabilité thermique la plus élevée par rapport au PLLA purifié, tandis que le PLLA présentait la stabilité thermique la moins élevée des trois échantillons.

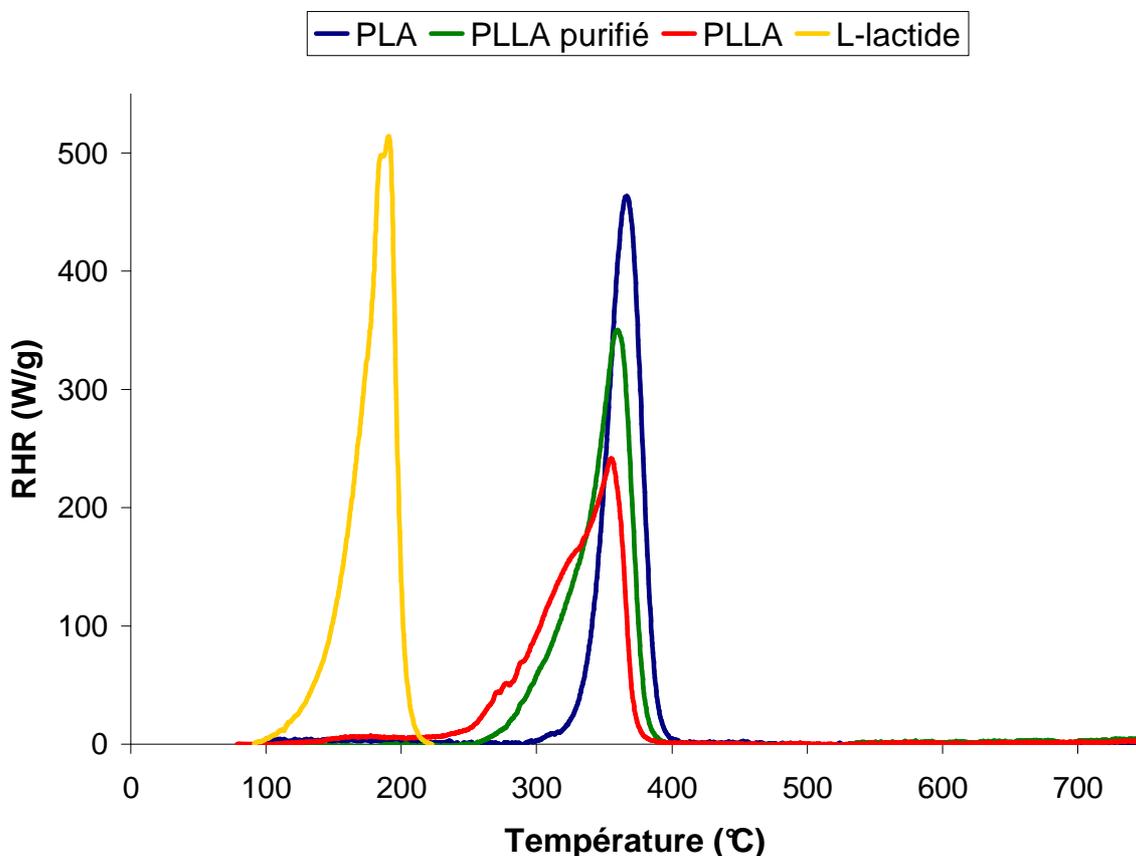


Figure 35 : Évaluation par PCFC des propriétés feu du PLA, du PLLA et du PLLA purifié (1°C.s⁻¹)

Échantillons	pRHR		THR (kW.g ⁻¹)
	Température (°C)	Flux de chaleur (W.g ⁻¹)	
PLA	368	461	31,1
PLLA	357	231 (-50%)	30,9 (-1%)
PLLA purifié	361	366 (-20%)	31,9 (+3%)

Tableau 12 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour le PLA, le PLLA et le PLLA purifié

Cela confirme que la présence de lactide résiduel et du catalyseur actif entraîne une libération de gaz combustibles à une température moins élevée. Par contre, le lactide et le catalyseur n’ont pas ou peu d’influence sur le THR, car la différence entre le THR du PLLA et le THR du PLLA purifié est inférieure à 3%. Le PLLA se dégrade et dégage un flux de chaleur plus tôt. Celui-ci est réparti sur une gamme de température plus importante, mais avec

une intensité moindre. Au lieu d'avoir une dégradation totale sur un intervalle de température restreint, comme dans le cas du PLA et, dans une moindre mesure, du PLLA purifié, le PLLA a une dégradation sur un intervalle de température plus large.

Les ATG ont montré que le PLLA se dégrade en deux étapes. La première correspond à la dégradation du lactide résiduel, tandis que la seconde est attribuée à la dégradation de la matrice polymère. Il est fort probable que le lactide résiduel ait un impact sur le RHR mesuré au PCFC. Dans le but de se rendre compte de l'impact réel du lactide résiduel sur la courbe de RHR du PLLA, du L-lactide a été testé par PCFC (Figure 35). Il apparaît que le L-lactide se dégrade dans une gamme de températures comprise entre 100°C et 230°C, avec un pRHR de 510 W.g⁻¹ à 191°C, pour un THR de 29,4 kW.g⁻¹. Or, le PCFC montre un RHR à partir de 125°C environ pour l'échantillon PLLA, ce qui est concordant avec le RHR du L-lactide. Le RHR du PLLA est donc constitué de plusieurs composantes. La première correspond à la dégradation du lactide résiduel (125°C à 230° environ) et les autres à la dégradation du polylactide (230°C à 390°C). En effet, la dissymétrie du pic entre 230°C et 390°C indique qu'il est constitué de plusieurs composantes. Une conclusion identique peut être avancée pour le PLLA purifié qui contient également un peu de lactide résiduel et qui présente un RHR allant de 125°C à 400°C. En revanche, PLA qui ne contient pas de lactide résiduel, ni de catalyseur actif, se dégrade bien en une seule étape avec un RHR allant de 300°C à 410°C.

Par ailleurs, le PLLA présente une courbe de RHR plus large que le PLA. Une diminution de pRHR de 50% est observée entre le PLLA et le PLA. Cependant, compte tenu de la marge d'erreur expérimentale, le THR peut être considéré comme identique entre ces deux échantillons. Cela indique que la dégradation de la matrice polymère du PLLA et du PLA dégage la même quantité de chaleur totale. Or, une différence de stabilité thermique entre le PLLA et le PLA a été relevée lors des analyses thermogravimétriques et a été attribuée au catalyseur toujours présent dans le PLLA sous sa forme active. Le catalyseur actif entraîne une diminution de la stabilité thermique qui se traduit par une dégradation du polylactide à plus basse température et durant une durée plus longue. De ce fait, la différence relevée au niveau de la forme de la courbe de RHR entre les deux échantillons s'explique par la présence de catalyseur actif. Le PLLA purifié contient moins de catalyseur actif que le PLLA, car la purification en a enlevé une partie. Cela indique que son effet est moins important et donc que sa stabilité thermique est plus élevée et sa dégradation thermique moins rapide. Cela a été confirmé par les analyses thermogravimétriques. Les données obtenues par

PCFC confirment également cette conclusion car le PLLA purifié présente une courbe de RHR intermédiaire entre le PLLA et le PLA.

Les résultats du test feu par PCFC indiquent une baisse de pRHR de l'ordre de 50% pour le PLLA et de 20% pour le PLLA purifié par rapport à la référence qui est le PLA. Cela ne peut pas être considéré comme une amélioration des propriétés feu. En effet, il s'agit d'un aplatissement de la courbe RHR qui correspond à une libération de gaz combustibles à partir de températures plus basses et sur une durée plus longue avec une concentration moins élevée. De plus, le PLLA et le PLLA purifié ont une température de dégradation plus faible que le PLA. Ils ont également un THR identique à celui du PLA. En d'autres termes, dans le cadre de ce scénario feu, le PLLA et le PLLA purifié dégagent de la chaleur plus rapidement, plus longuement, mais de façon moins intense que le PLA avec une quantité totale de chaleur dégagée identique. Cela est dû en petite partie au lactide résiduel et en majorité au catalyseur toujours présent sous sa forme active dans les matériaux obtenus par extrusion réactive.

IV.B)2) Impact de la structure du polylactide et de la répartition des motifs L et D sur les propriétés feu évaluées par PCFC

Dans le but de déterminer si les phases cristallines homochirales ou stéréocomplexes ont une importance au niveau du dégagement de flux de chaleur dans le cadre d'un scénario feu, les échantillons de PLLA/PDLA et de PDLLA 2 étapes ont été testés au PCFC. Les résultats sont présentés sur la Figure 36 et sont comparés aux données recueillies pour le PLLA (le PDLA n'a pas été ajouté sur la figure car il présente une courbe identique au PLLA). Les données sont regroupées dans le Tableau 13.

Le PLLA/PDLA et le PDLLA 2 étapes ont un profil de RHR similaire à celui du PLLA. Ils ont tous un profil de RHR large et peu intense en comparaison avec le PLA. Le RHR des trois échantillons présente une composante liée à la dégradation du lactide résiduel, entre 125°C et 230°C. De la même manière que pour le PLLA, le catalyseur actif entraîne également une diminution de la température de dégradation et un élargissement de la courbe de RHR sur une plage de températures plus grande. Il est intéressant de noter que le PLLA/PDLA montre deux pRHR distincts et aucun épaulement, tandis que le PLLA et le PDLLA 2 étapes ont un seul pRHR et un épaulement à 315°C et 325°C respectivement.

L'ensemble de ces trois échantillons montre un RHR à partir de 125°C jusque 400°C. Le PLLA montre un pRHR de 231 W.g⁻¹ à 357°C et le PDLLA 2 étapes un pRHR de 217 W.g⁻¹ à 360°C.

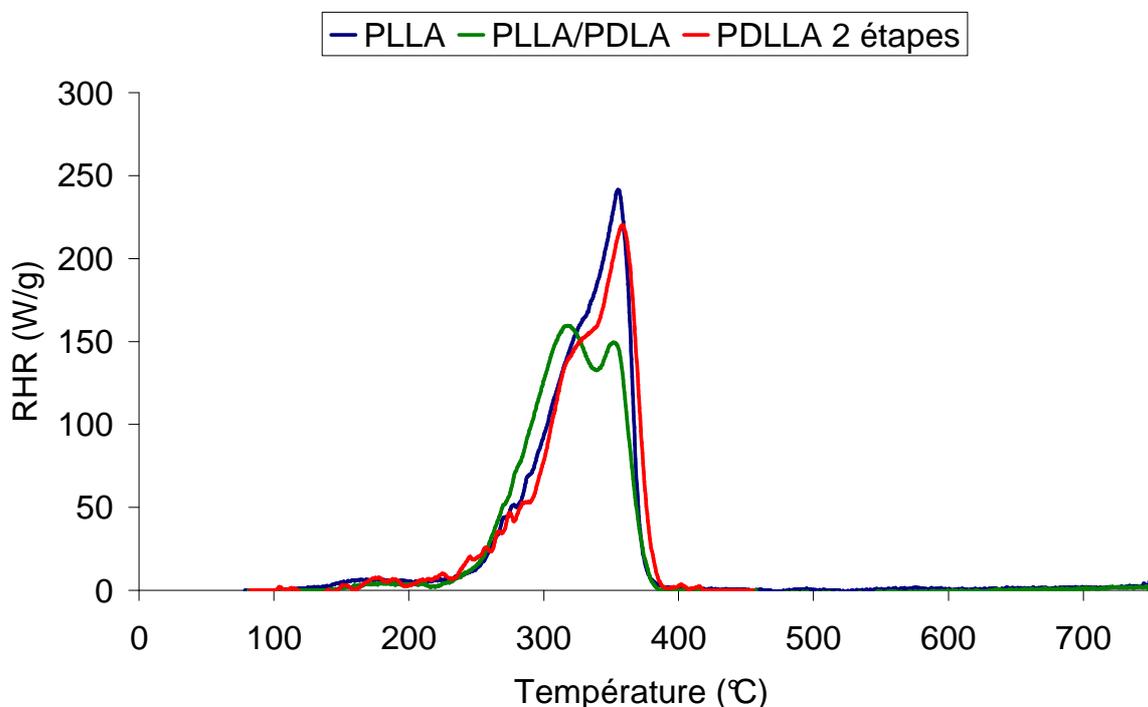


Figure 36 : Évaluation par PCFC des propriétés feu du PLLA, du PLLA/PDLA et du PDLLA 2 étapes (1°C.s⁻¹)

Le PLLA/PDLA, quant à lui, a un pRHR de 159 W.g⁻¹ à 320°C et un pRHR de 147 W.g⁻¹ à 355°C. Par rapport au PLLA, cela se traduit par une diminution du pRHR de l'ordre de 6% pour le PDLLA 2 étapes (ce qui n'est pas significatif car dans la marge d'erreur de l'appareillage) et une diminution du pRHR du PLLA/PDLA de 32% et de 36% en fonction du pRHR considéré.

Échantillons	pRHR		THR (kW.g ⁻¹)
	Température (°C)	Flux de chaleur (W.g ⁻¹)	
PLLA	357	231	30,9
PLLA/PDLA	320 / 355	159 (-32%) / 147 (-36%)	28,0 (-9%)
PDLLA 2 étapes	360	217 (-6%)	28,9 (-6%)

Tableau 13 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour le PLLA, le PLLA/PDLA et le PDLLA 2 étapes

Le THR de chacun de ces trois polymères est compris entre 28,0 kW.g⁻¹ et 30,9 kW.g⁻¹. Ils sont tous les trois considérés comme similaires étant donné que la différence observée n'est pas significative.

IV.B)3) Conclusion

Les échantillons obtenus par extrusion réactive ont un RHR sur une gamme de température plus grande et un pRHR plus bas que le PLA commercial. Le catalyseur actif est la cause de cet étalement conduisant à des valeurs maximales plus faibles, notamment en diminuant la stabilité thermique des polylactides obtenus par extrusion réactive. De plus, un débit calorifique correspondant au lactide résiduel est enregistré au PCFC. Par ailleurs, la stéréocomplexation n'améliore pas la stabilité thermique, ni la réaction au feu du polylactide.

V. Conclusion

L'extrusion réactive est un procédé efficace et adapté pour la polymérisation du lactide en polylactide. Le suivi de la réaction de polymérisation par la mesure de la force de rotation des vis reliée à la viscosité du milieu réactionnel et à la masse molaire du polymère assurent un protocole d'extrusion fiable et répétable. La combinaison d'unités L-lactide et D-lactide à différentes étapes du procédé d'extrusion réactive permet de réaliser la stéréocomplexation du polylactide et d'augmenter la cristallinité du matériau. Néanmoins, la stéréocomplexation apporte peu d'amélioration du point de vue de la stabilité thermique ou de la réaction au feu. Par ailleurs, la présence du catalyseur sous sa forme active a un impact significatif sur la stabilité thermique. Celle-ci est diminuée par rapport au polylactide commercial de référence. L'emploi d'un protocole de purification destiné à supprimer une grande partie du monomère résiduel, ainsi que du catalyseur, entraîne une hausse de la stabilité thermique des matériaux obtenus par extrusion réactive. Toutefois, cette étape de purification est très lourde à mettre en place et ne permet pas de supprimer la totalité du catalyseur.

De ce fait, dans le chapitre IV, les solutions pour résoudre ces deux problèmes seront étudiées. D'une part, des nanocharges seront employées pour la formation de nanocomposites en vue d'améliorer les propriétés feu des polylactides. D'autre part, le catalyseur sera désactivé par l'ajout d'un additif, en vue d'améliorer la stabilité thermique des polylactides.

Chapitre IV - Nanocomposites à base d'acide lactique : Élaboration et propriétés

<u>I.</u>	<u>ÉLABORATION DE POLYLACTIDES NANOCOMPOSITES</u>	104
I.A)	Élaboration de PLLA nanocomposites	104
	<i>I.A)1)</i> PLLA nanochargés.....	104
	<i>I.A)2)</i> PLLA : stabilisation par l' α -tropolone	108
	<i>I.A)3)</i> PLLA nanochargé : stabilisation par l' α -tropolone.....	109
I.B)	Élaboration de polyactides stéréocomplexés nanocomposites	110
I.C)	Conclusion	111
<u>II.</u>	<u>CARACTERISATION DES POLYLACTIDES NANOCOMPOSITES</u>	112
II.A)	Caractérisation de la dispersion des nanocharges	112
II.B)	Mesure du taux de conversion	114
II.C)	Étude de la stabilité thermique	115
	<i>II.C)1)</i> Influence des nanotubes de carbone	116
	<i>II.C)2)</i> Influence du catalyseur	118
	<i>II.C)3)</i> Influence des nanotubes et du catalyseur.....	119
II.D)	Étude de la cristallinité des polyactides nanocomposites	121
	<i>II.D)1)</i> Influence des nanotubes de carbone	122
	<i>II.D)2)</i> Influence de l' α -tropolone	131
	<i>II.D)3)</i> Influence des nanotubes de carbone et de l' α -tropolone	134
	<i>II.D)4)</i> Influence des températures de cycle.....	137
	<i>II.D)5)</i> Conclusion.....	138
II.E)	Étude de la répartition des motifs L et D dans les polyactides multiblocs	139
	<i>II.E)1)</i> Caractérisation par RMN ^{13}C	140
	<i>II.E)2)</i> Caractérisation par RMN ^{13}C de la transestérification.....	143
<u>III.</u>	<u>REACTION AU FEU DES POLYLACTIDES NANOCOMPOSITES</u>	146
	<i>III.A)1)</i> Réaction au feu de polyactides nanocomposites	147
	<i>III.A)2)</i> Réaction au feu des polyactides stabilisés par l' α -tropolone.....	148

<i>III.A)3) Réaction au feu de polylactides nanocomposites stabilisés par l'α-tropolone</i>	150
III.B) Conclusion	152
<u>IV. CONCLUSION</u>	<u>153</u>

Dans le chapitre précédent, il a été montré que l'extrusion réactive est un procédé adapté à la polymérisation du L-lactide pour une production continue de polylactide. Toutefois, les propriétés de résistance au feu de ces polylactides ne sont pas satisfaisantes. Or, le but final de ces travaux est d'améliorer la résistance au feu des polylactides. Des travaux ont montré que les argiles organomodifiées, telles que la cloisite [82], améliorent les propriétés de retard au feu du PLA. Cependant, des tests réalisés au laboratoire ont montré que l'introduction de Cloisite 30B au cours d'une expérience de polymérisation par extrusion réactive avait pour effet de stopper complètement la réaction de polymérisation. Les matériaux obtenus en sortie d'extrudeuse avaient des masses molaires beaucoup trop faibles. Par ailleurs, une étude conduite au laboratoire a montré que des nanotubes de carbone fonctionnalisés, incorporés par mélange en voie fondue à hauteur de 1% en masse dans du PLA, améliorent les propriétés feu du PLA lors du test au feu par calorimétrie conique [66]. Il a été montré que dans ce cas l'amélioration des propriétés feu était due à une bonne dispersion des nanotubes de carbone sur lesquels étaient greffées des fonctions amines. Les nanotubes de carbone bruts, moins bien dispersés, n'avaient pas cet effet sur la matrice PLA. Par ailleurs, le chapitre III a également mis en évidence un problème de stabilité thermique dont le catalyseur, qui est toujours présent sous forme active dans la matrice polymère, est la cause. Or, une faible stabilité thermique peut exercer une influence sur la résistance au feu d'un matériau.

Ce chapitre traite de l'adaptation de ce protocole réactionnel pour l'incorporation des nanotubes de carbones au cours de la réaction d'extrusion. Le premier objectif visé est de réaliser des nanocomposites à matrice polylactide au cours d'un procédé en une seule étape. Le second objectif est de combiner l'extrusion réactive d'un polylactide stéréocomplexe avec l'incorporation de nanocharges. Les nanocharges sont incorporées dans les matrices polylactides en vue d'améliorer leurs propriétés thermiques ainsi que leurs propriétés de retard au feu. Le troisième objectif est de désactiver le catalyseur en incorporant un ligand destiné à le complexer dans le but de stabiliser thermiquement la matrice polylactide. De ce fait, ce chapitre s'oriente vers la réalisation de nanocomposites à matrice polylactide (stéréocomplexée ou non) et de nanocomposites à matrice polylactide stabilisée (stéréocomplexée ou non).

Les propriétés physico-chimiques et le comportement au feu des différents matériaux obtenus sont caractérisés de manière analogue à ceux présentés au chapitre précédent.

I. Élaboration de polylactides nanocomposites

Afin de déterminer si le protocole d'extrusion réactive est adapté à la formation de nanocomposites, des expériences où les nanocharges ont été introduites dans le milieu réactionnel au cours de la réaction de polymérisation du lactide ont été menées.

Dans un premier temps, les nanocharges ont été incorporées dans une matrice PLLA. Le chapitre précédent a montré que le PLLA et le PDLA, lorsqu'ils sont purs à plus de 98%, présentent des caractéristiques physico-chimiques quasiment identiques. Pour cette raison, la présente étude n'a été réalisée qu'avec le PLLA.

Dans un second temps, les nanocharges ont été incorporées dans une matrice polylactide stéréocomplexée de type PDLLA multibloc. Ce type de stéréocomplexe a été privilégié pour cette étude car il permet par la suite d'exploiter le matériau obtenu pour des applications de filage ou d'injection (applications que ne permet pas le stéréocomplexe de type PLLA/PDLA car sa viscosité est trop élevée et bloque l'extrudeuse).

Le précédent chapitre a montré que le catalyseur présent sous forme active dans le matériau diminuait la stabilité thermique. Afin de stabiliser thermiquement les différentes matrices polylactides, une série d'échantillons a été traitée par l' α -tropolone afin de bloquer la réactivité du catalyseur restant dans le polymère. Wachsen et al. ont montré que cette molécule permet la désactivation de l'octanoate d'étain et la stabilisation thermique du polylactide formé par extrusion réactive [127]. Ces échantillons stabilisés par l' α -tropolone ont également été chargés avec des nanotubes de carbone bruts afin d'être comparés aux polylactides nanochargés non stabilisés.

I.A) Élaboration de PLLA nanocomposites

Cette section traite des PLLA dans lesquels ont été incorporés des nanotubes de carbone.

I.A)1) PLLA nanochargés

Des nanotubes de carbone bruts et fonctionnalisés ont été introduits dans le milieu réactionnel au cours de la polymérisation du L-lactide par extrusion réactive. Les nanotubes de carbone organomodifiés ont été préparés en suivant le même protocole mis en œuvre lors

de l'étude sur les PLA nanochargés par melt blending [66] (Figure 37). Les nanotubes de carbone fonctionnalisés seront utilisés dans le but d'étudier l'influence de la fonctionnalisation sur la dispersion des nanotubes au cours de l'extrusion réactive afin de la comparer aux résultats obtenus par melt blending.

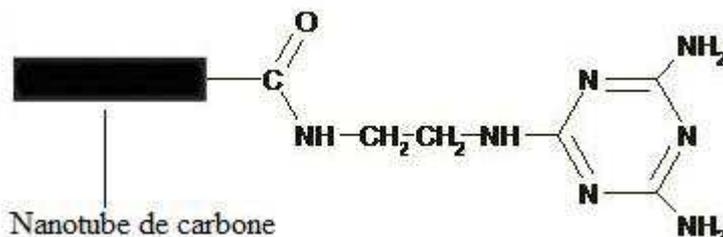


Figure 37 : Nanotube de carbone fonctionnalisé

Le pourcentage massique de nanotubes de carbone est le même que celui employé dans l'étude portant sur le PLA nanochargé par mélange en voie fondue (1%) [66]. Ce taux de nanotubes de carbone a également donné des résultats intéressants pour l'amélioration de propriétés feu de polylactides obtenus par extrusion réactive [9]. Dans chacun des cas, l'introduction des nanocharges a été réalisée lorsque la force de couple est comprise entre 1000 et 1500 u.a. Dans le chapitre précédent, il a été montré que la force de couple est directement reliée à la viscosité du milieu et à l'avancement de la réaction de polymérisation. En conséquence, il s'agit d'un indicateur pour définir le moment adéquat pour l'ajout des nanocharges. Ce temps a été choisi car il correspond au moment où la cinétique de polymérisation s'accélère avant d'atteindre son maximum. Au temps d'introduction, la viscosité est très faible, ce qui favoriserait la dispersion des nanotubes dans le milieu réactionnel. Puis, la très rapide montée en viscosité permettrait de « figer » suffisamment le milieu pour empêcher les nanotubes de s'agglomérer.

La Figure 38 présente l'évolution de la force de couple des vis de l'extrudeuse en fonction du temps. La courbe bleue représente la réaction de polymérisation du L-lactide en PLLA qui sert de référence. La courbe rouge correspond à la formation du PLLA en présence de 1% en masse de nanotubes de carbone bruts (PLLA-NTC 1%). La pente de la courbe est plus faible que celle de la référence indiquant que la cinétique de polymérisation du PLA est ralentie. Le palier indiquant la fin de la polymérisation est atteint plus tard (environ 900 secondes contre 700 pour le PLLA seul) et pour une force de couple plus faible (environ 5500 u.a contre 6500).

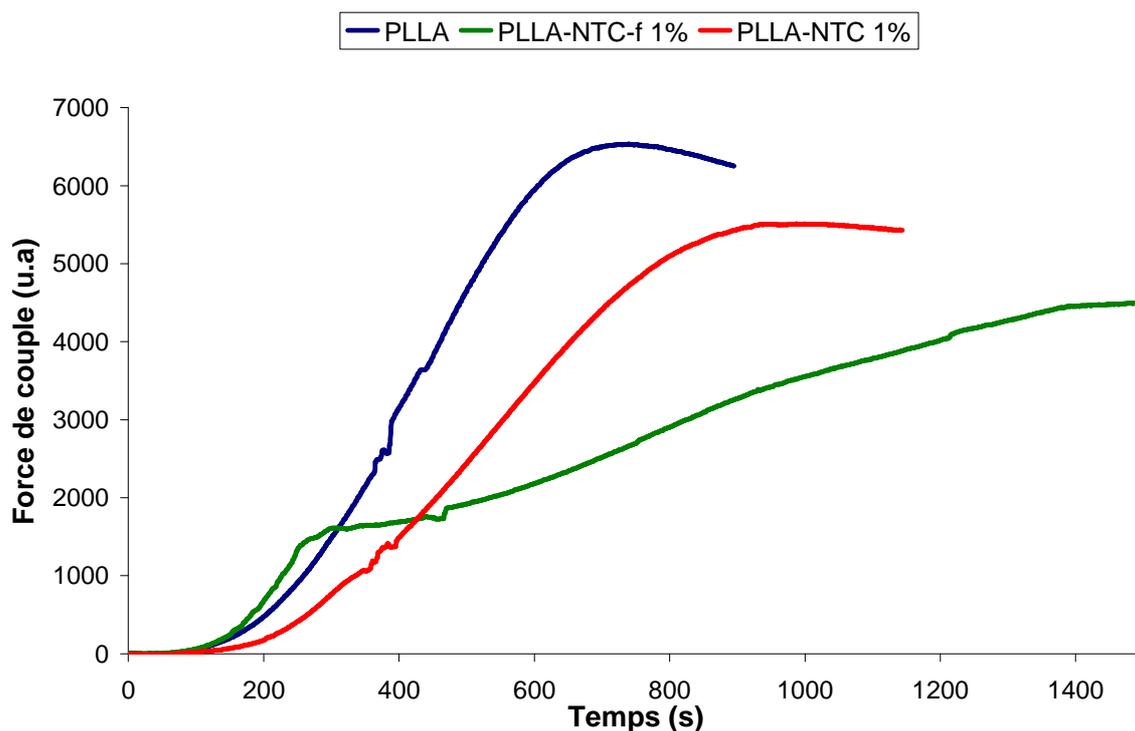


Figure 38 : Évolution de la force de couple lors de l'élaboration de nanocomposites de PLLA chargés en nanotubes de carbone

La courbe verte correspond à la formation du PLLA en présence de nanotubes de carbone fonctionnalisés (PLLA-NTC-f 1%). L'évolution de la force de couple pour cette formulation est très similaire à la référence au cours des 250 premières secondes. Cependant, l'introduction des nanotubes de carbone fonctionnalisés laisse apparaître une nette rupture de pente sur la courbe de l'évolution de la force de couple. La cinétique de polymérisation semble fortement ralentie comparativement aux deux autres PLLA. Le palier de fin de polymérisation n'est atteint qu'aux alentours de 1400 secondes (deux fois plus que pour le PLLA de référence) et pour une force de couple de seulement 4500 u.a.

Lors de l'introduction de nanotubes de carbone brut à hauteur de 1% en masse, la viscosité augmente moins vite, ce qui correspond à une diminution de la cinétique de polymérisation. De plus, un palier de fin apparaissant à une force de couple plus basse indique une viscosité plus faible, ce qui peut signifier une M_n plus basse et/ou un taux de conversion du lactide en polylactide moins élevé comme cela était le cas dans le chapitre III.

Par ailleurs, un phénomène analogue mais bien plus marqué se produit lorsque l'on introduit des nanotubes de carbone fonctionnalisés. Ces nanotubes de carbone fonctionnalisés

possèdent à leur surface des motifs similaires à la mélamine et présentent donc des fonctions amine.

Ces fonctions chimiques sont susceptibles de gêner la polymérisation par l'intermédiaire de réactions d'aminolyse sur les esters du PLLA (Figure 39) [128,129].

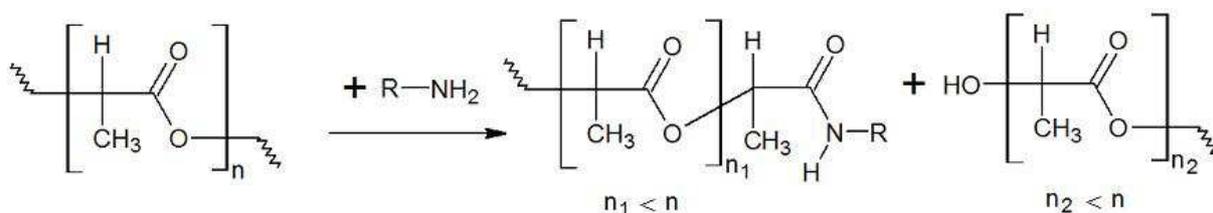


Figure 39 : Réaction d'aminolyse du PLA

Pour vérifier cette hypothèse, un test visant à incorporer 10% de mélamine dans du PLA a été réalisé (échantillon noté PLA-Mel10%). Les mesures de masse molaire moyenne en nombre et de l'indice de polydispersité de ce matériau ont été réalisées. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14.

Échantillon	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
PLA	58.300	1,80
PLA-Mel10%	33.200	2,20

Tableau 14 : Mesures de masse molaire et de l'indice de polydispersité du PLA et du PLA-Mel10%

Le PLA chargé à 10% en mélamine montre une M_n plus faible (33.200g.mol⁻¹) que le PLA (58.300 g.mol⁻¹), ainsi qu'un indice de polydispersité plus grand (2,20 pour le PLA-Mel10% contre 1,80 pour le PLA). Cela démontre que l'incorporation de mélamine dans du polylactide entraîne une réaction d'aminolyse qui coupe les chaînes polymères au niveau des fonctions ester. Par ailleurs, des travaux réalisés sur l'extrusion réactive de polylactide ont montré que des argiles organomodifiées (possédant notamment des ions ammonium à leur surface), telles que la Cloisite 30B par exemple, empêchaient la réaction de polymérisation de se produire [130].

Ces résultats indiquent donc que l'emploi de nanotubes de carbone organomodifiés de cette façon n'est pas approprié pour la réalisation de nanocomposites par un protocole d'extrusion réactive. Ces nanotubes fonctionnalisés ne seront donc pas utilisés pour la

réalisation de matériaux à matrice polylactide (notamment les polylactides stéréocomplexés et les polylactides stabilisés par l' α -tropolone).

I.A)2) PLLA : stabilisation par l' α -tropolone

Dans cette partie, le même mode opératoire que celui décrit pour la réalisation de PLLA est employé pour introduire l' α -tropolone dans le matériau en fin de polymérisation dans le but de désactiver le catalyseur (octanoate d'étain) et donc d'augmenter la stabilité du polymère. Elle est employée à un taux de charge de 0,75%. Le rapport α -tropolone/octanoate d'étain utilisé dans les travaux de Wachsen et al. est quarante fois moins élevé [127] que celui utilisé ici. Cela est dû à des contraintes techniques. Il est très difficile du point de vue expérimental d'introduire des quantités de matière inférieures à 0,15 g à l'aide de la trémie. Les courbes représentant l'évolution de la force de couple lors de cette expérience sont représentées sur la Figure 40. Le PLLA, représenté par la courbe bleue, sert de référence et correspond à l'extrusion réactive classique du L-lactide pour la formation du PLLA. La courbe verte représente le PLLA auquel 0,75% d' α -tropolone a été ajouté. L'introduction a été réalisée en fin de polymérisation, une fois le palier de fin de réaction de polymérisation atteint. Dans cet exemple précis, l'introduction a eu lieu à 800s.

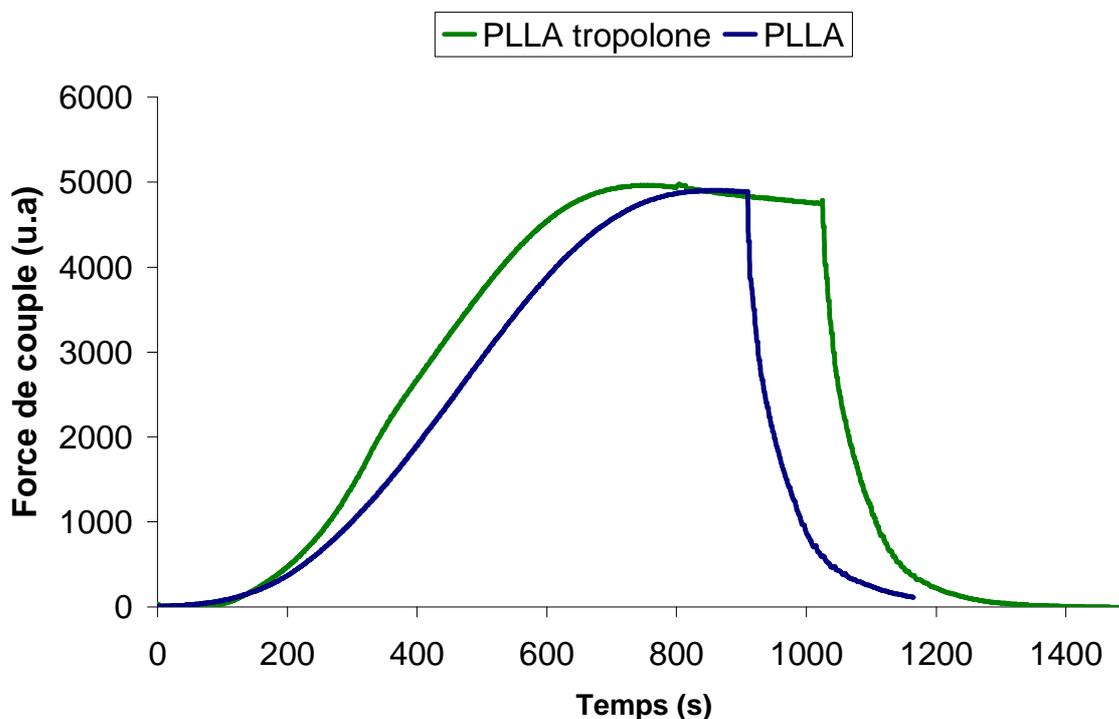


Figure 40 : Évolution de la force de couple lors de l'élaboration de PLLA stabilisé ou non avec l' α -tropolone

L'incorporation de α -tropolone semble légèrement diminuer la viscosité du milieu, ce qui s'est traduit par une très faible diminution de la force de couple. Cette dernière passe de 4950 à 4780 u.a, puis se stabilise rapidement. Ce nouveau palier sert de référence pour déterminer le temps de récupération du matériau. Le matériau obtenu est noté PLLA- α

I.A)3) PLLA nanochargé : stabilisation par l' α -tropolone

Un polylactide nanocomposite stabilisé a été obtenu en incorporant des nanotubes de carbone au cours de l'extrusion réactive, puis de l' α -tropolone à la fin de la réaction de polymérisation. Ce matériau est noté PLLA- α -NTC 1%bis. L'évolution de la force de couple lors de l'extrusion de ce matériau est représentée sur la Figure 41.

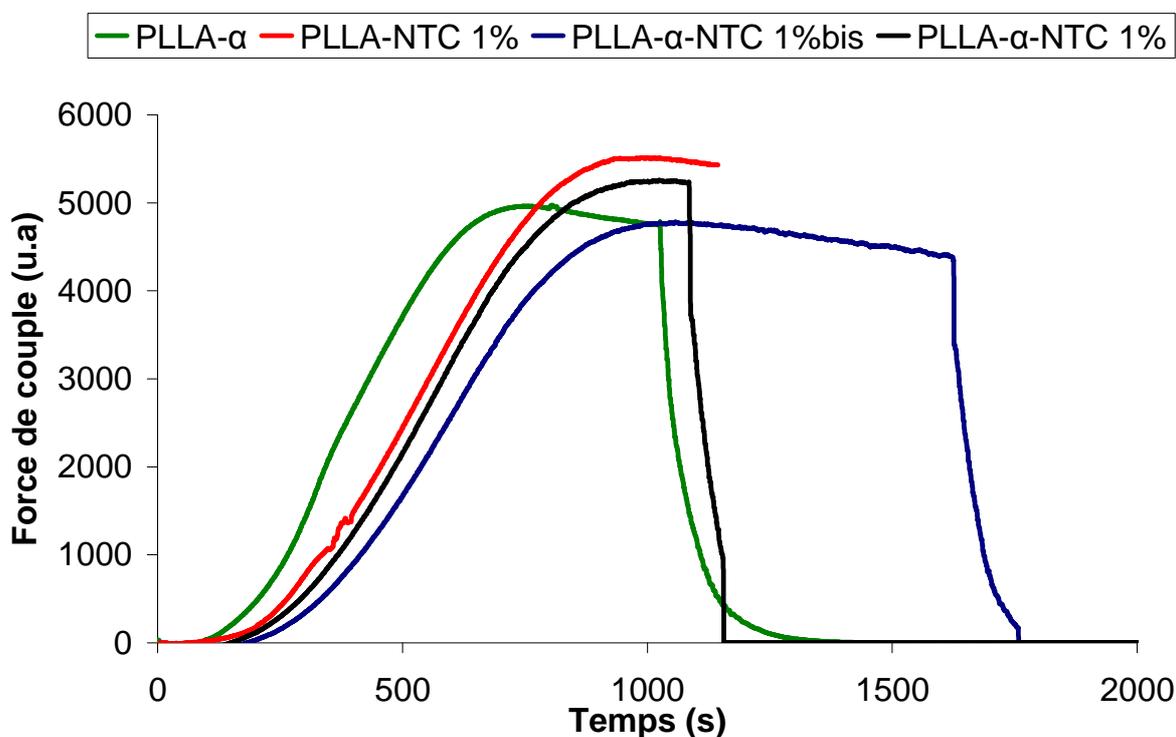


Figure 41 : Évolution de la force de couple lors de l'élaboration de nanocomposite de PLLA- α , de PLLA-NTC 1%, de PLLA- α -NTC 1%bis et de PLLA- α -NTC 1%.

Au cours de cette expérience, le couple évolue de manière analogue à celui du PLLA-NTC1% (Figure 38). Toutefois, après l'incorporation de l' α -tropolone, lorsque le palier de fin de polymérisation est atteint vers 5250 u.a, le couple diminue mais ne stabilise pas sur un nouveau palier comme le faisait le couple mesuré lors de la polymérisation du PLLA- α (Figure 40). Ce temps plus long passé dans l'extrudeuse pourrait avoir dégradé la

matrice polymère. Afin d'obtenir un matériau ayant subi des conditions expérimentales comparables aux autres matériaux, un nouvel échantillon (PLLA- α -NTC1%) a été réalisé (Figure 41).

1.B) Élaboration de poly lactides stéréocomplexés nanocomposites

Au cours du chapitre précédent, il a été montré que la formation d'un PDLLA multibloc entraînait la formation d'une forme cristalline de type stéréocomplexe au sein de la matrice polymère. Dans le but d'obtenir des stéréocomplexes PDLLA multiblocs nanochargés, le protocole d'extrusion réactive en deux temps a été adapté. L'introduction des nanocharges a été réalisée au cours de la seconde étape de polymérisation (celle du D-lactide sur le PLLA), lorsque la force de couple est comprise entre 1000 et 1500 u.a. Ce matériau est noté PDLLA-NTC 1%.

D'une manière analogue à la réalisation du PLLA- α , le PDLLA- α a été stabilisé en désactivant le catalyseur par l'ajout de l' α -tropolone en fin d'extrusion réactive, lorsque le palier indiquant la fin de la réaction de polymérisation est atteint. De la même façon que pour le PLLA- α , il s'ensuit une légère diminution de la force de couple qui permet d'atteindre un nouveau palier (Figure 42).

Toujours d'une manière analogue à celle employée pour la réalisation du PLLA- α -NTC 1%, les techniques d'extrusion réactive employées pour l'incorporation des nanotubes de carbone pendant la formation du PDLLA et pour la stabilisation du PDLLA par l' α -tropolone ont été combinées pour obtenir un poly lactide multibloc stéréocomplexé nanochargé stabilisé. Ce matériau est noté PDLLA- α -NTC 1%. La Figure 42 représente l'évolution de la force de couple mesurée pendant les extrusions réactives conduisant à la formation du PDLLA- α (courbe bleue) et du PDLLA- α -NTC 1% (courbe rouge). Comme cela a été indiqué précédemment, l'ajout de l' α -tropolone en fin d'extrusion réactive conduit à une diminution de la force de couple et à la stabilisation de celle-ci sur un nouveau palier. Par ailleurs, lors de l'introduction des nanotubes de carbone en même temps que le D-lactide (à 1500 s sur la courbe rouge), la réaction de polymérisation et de formation du PDLLA multibloc présente une cinétique ralentie. Ce phénomène avait également été observé lors de l'incorporation de nanotubes de carbone pendant la formation du PLLA-NTC 1% (Figure 38). Le palier indiquant la fin de la polymérisation est également plus bas pour le PDLLA- α -NTC

1% que pour le PDLLA- α . Ceci a également été observé entre le PLLA et le PLLA-NTC 1% (Figure 38).

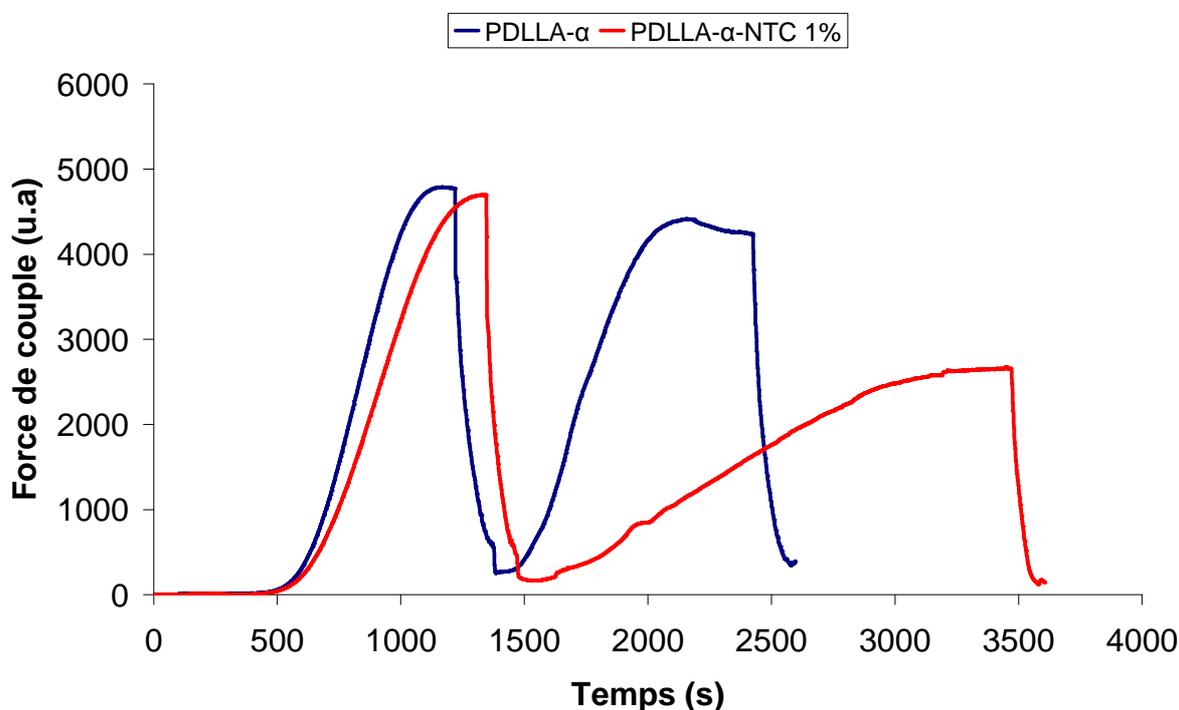


Figure 42 : Évolution de la force de couple pour le PDLLA- α et le PDLLA- α -NTC 1%

I.C) Conclusion

Les différentes expériences mises en œuvre ont montré que le protocole d'extrusion réactive est adapté non seulement pour l'obtention de PLLA et de PDLLA multibloc stéréocomplexé, mais qu'il est également adapté pour la réalisation de matériaux plus complexes tels que des nanocomposites ou des matériaux stabilisés.

En effet, le suivi de l'évolution de la réaction de polymérisation en temps réel permet de définir le temps d'introduction des nanocharges ou des additifs. Dans le cadre de cette étude, les nanocharges employées ont été des nanotubes de carbone (fonctionnalisés ou non). L'additif employé a été l' α -tropolone destinée à désactiver le catalyseur en vue de stabiliser thermiquement le matériau.

La suite de ce chapitre présentera la caractérisation de la structure et des propriétés physico-chimiques des matériaux, ainsi que l'étude de leur stabilité thermique et leurs propriétés de retard au feu.

II. Caractérisation des polyactides nanocomposites

L'incorporation de nanocharges dans différentes matrices polyactides a été réalisée en vue de développer des propriétés de retard au feu. Cependant, les nanocharges sont susceptibles de modifier significativement les propriétés de la matrice hôte (cristallinité, morphologie, dynamique moléculaire, etc...). Il en est de même pour l' α -tropolone qui, en désactivant le catalyseur, peut également avoir une influence sur les propriétés et la structure des matériaux obtenus par extrusion réactive. De ce fait, les paragraphes suivants présenteront l'étude de ces différents paramètres.

II.A) Caractérisation de la dispersion des nanocharges

Il est important de connaître l'état de dispersion des nanotubes de carbone incorporés dans les différents polyactides au cours de l'extrusion réactive. Dans ce but, les échantillons de PLLA-NTC 1%, PLLA-NTC-f 1% et PDLA-NTC 1% ont été analysés par microscopie électronique en transmission (TEM). Dans la mesure où l'ajout de l' α -tropolone est effectué en fin d'extrusion réactive, elle n'interfère à priori que très peu dans la dispersion des nanotubes de carbone au sein des différents polyactides et aucune étude TEM spécifique n'a été réalisée. L'analyse de la dispersion des échantillons PLLA-NTC 1%, PLLA-NTC-f 1% et PDLA-NTC 1% est présentée respectivement sur la Figure 43, la Figure 44 et la Figure 45.

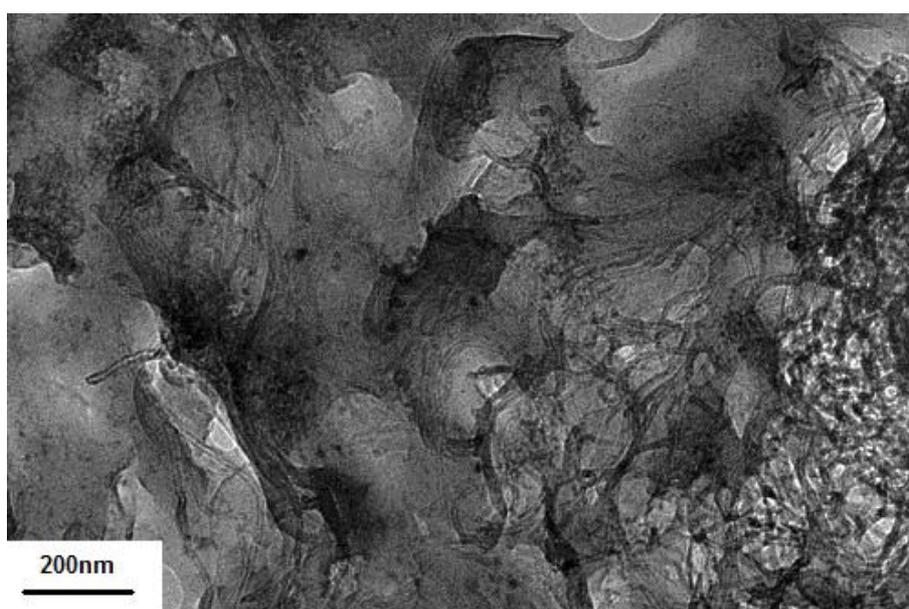


Figure 43 : Image TEM du PLLA-NTC 1%

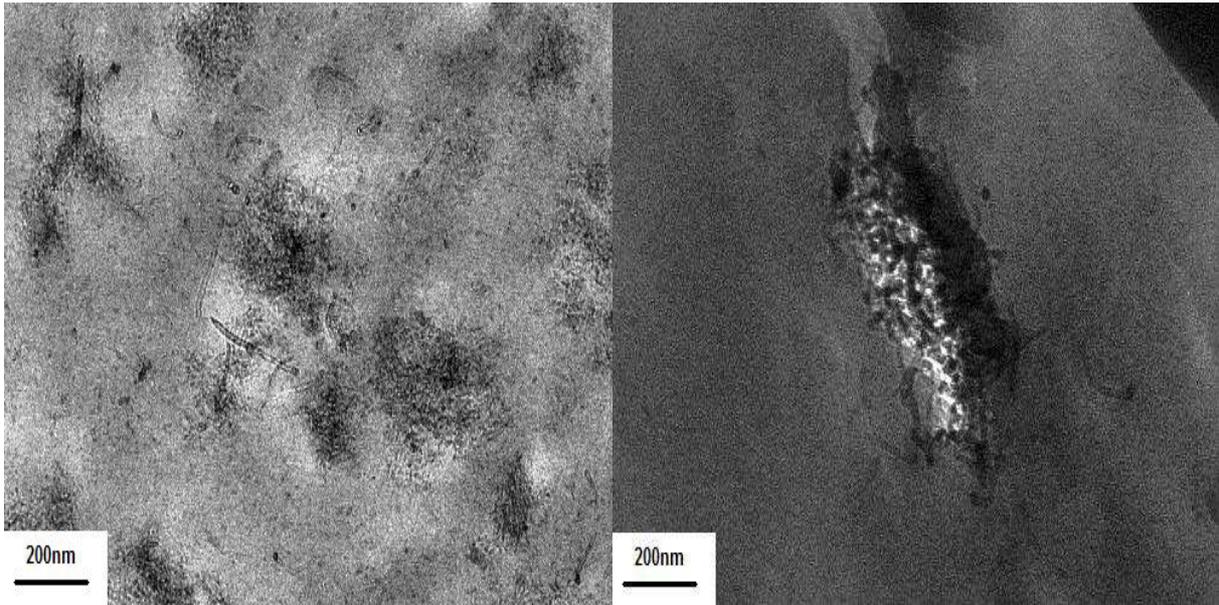


Figure 44 : Images TEM du PLLA-NTC-f 1%

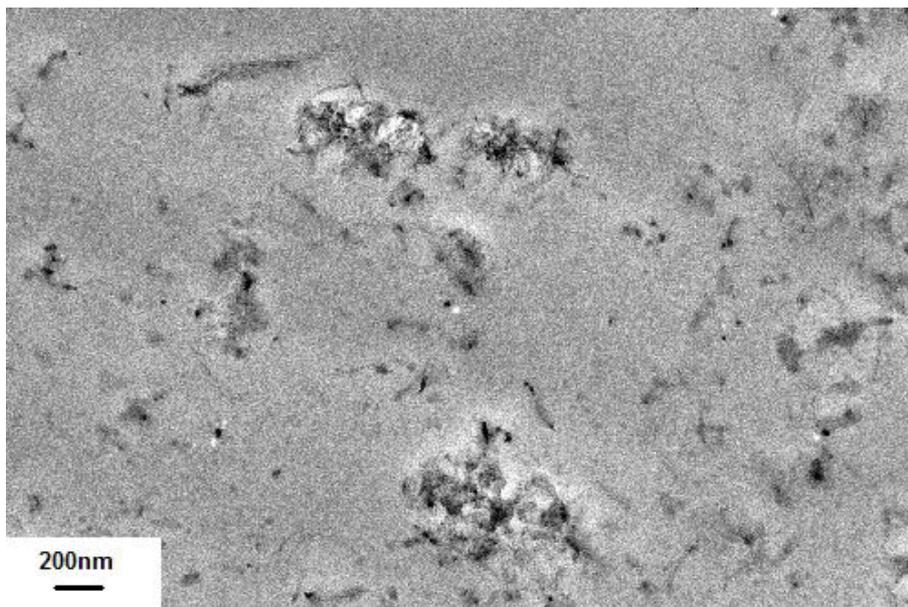


Figure 45 : Image TEM du PDLA-NTC 1%

Pour l'ensemble des échantillons, la dispersion des nanotubes de carbone est relativement similaire. Des nanotubes isolés et des agglomérats sont clairement visibles. Cela témoigne d'une dispersion inhomogène des nanocharges au sein des différentes matrices polylactides. Ce type de dispersion avait également été observé lors de l'étude portant sur l'incorporation de nanotubes de carbone dans du PLA commercial par un procédé de mélange en voie fondue [66].

De ce fait, il est possible de dire que l'incorporation de nanotubes de carbone au cours de la polymérisation du polylactide par extrusion réactive ne permet pas d'améliorer la dispersion par rapport à un procédé de mélange en voie fondue classique. Par ailleurs, l'emploi de nanotubes de carbone organomodifiés ne permet pas non plus d'améliorer la dispersion des nanocharges. Or, dans le cas du mélange en voie fondue, une amélioration de la dispersion des nanotubes de carbone fonctionnalisés avait été observée [66].

II.B) Mesure du taux de conversion

Le suivi de l'évolution de la force de couple des vis corotatives au cours des réactions de polymérisation par extrusion réactive a montré des différences significatives entre les différents échantillons lors de l'introduction des nanotubes de carbone. Ces différences se traduisent par une élévation moins rapide de la viscosité et, dans certains cas, par un palier atteint à une valeur de couple plus faible par rapport aux références de PLLA et de PDLA vierges. L'augmentation plus lente de la viscosité au sein du milieu réactionnel peut se traduire par une diminution de la cinétique de polymérisation. Un palier de fin de polymérisation se produisant à une valeur de couple plus faible (et donc à une viscosité finale du milieu plus faible) peut signifier deux choses. Premièrement, que le taux de conversion du lactide en polylactide est plus faible lorsque l'on ajoute des nanotubes de carbone. Auquel cas, le lactide résiduel jouerait un rôle de plastifiant (comme cela a été décrit dans le chapitre III), ce qui diminuerait la viscosité dans le milieu réactionnel. Deuxièmement, que la masse molaire moyenne en nombre finale est plus faible lorsque l'on ajoute des nanotubes de carbone. Auquel cas, des chaînes polymères plus courtes entraînent la formation d'un milieu moins visqueux que dans le cas de chaînes plus longues. Dans un cas comme dans l'autre, l'incorporation de nanotubes de carbone au cours de l'extrusion réactive exerce une influence sur la réaction de polymérisation du lactide en polylactide.

Malheureusement, le protocole de purification décrit dans la partie expérimentale ne permet pas de s'affranchir de la totalité des nanotubes de carbone présent dans la matrice. Or, pour réaliser des mesures de masse molaire moyenne en nombre par chromatographie par perméation de gel, il est impératif d'éliminer l'intégralité des nanotubes de carbone pour éviter tout risque d'endommager l'appareil et/ou de fausser les mesures. De ce fait, il n'a pas été possible de réaliser des mesures de masse molaire moyenne en nombre sur l'ensemble des matériaux contenant des nanotubes de carbone. Néanmoins, il a été possible de réaliser des

mesures de taux de conversion du lactide en polylactide à l'aide de la RMN du ^1H à l'état liquide. L'ensemble des résultats de ces mesures sont regroupés et présentés dans le Tableau 15. À titre de comparaison, les références de PLLA et de PDLLA vierges étudiées par RMN ^1H sont également présentées dans ce tableau.

Échantillon	Taux de lactide résiduel (% \pm 0,5)
PLLA	6
PLLA-NTC 1%	7
PLLA-NTC-f 1%	11
PLLA- α	7
PLLA- α -NTC 1%	9
PDLLA	5
PDLLA-NTC 1%	8
PDLLA- α	6
PDLLA- α -NTC 1%	8

Tableau 15 : Taux de conversion du lactide en polylactide pour les matériaux nanochargés et/ou stabilisés

Le Tableau 15 indique que le taux de lactide résiduel passe de 6% à 8% lorsque l'on ajoute des NTC dans le PLLA et passe de 5% à 6% lorsque l'on ajoute des NTC dans le PDLLA. La stabilisation par l' α -tropolone n'influe pas de manière significative sur le taux de lactide résiduel qui est de 7% pour le PLLA- α et de 5% pour le PDLLA- α . Les PLLA- α -NTC 1% et PDLLA- α -NTC 1% présentent respectivement un taux de 9% et de 7% de lactide résiduel. L'incorporation de NTC augmente légèrement le taux de lactide résiduel. Toutefois, cette augmentation est trop faible pour expliquer à elle seule la diminution de la viscosité dans le milieu réactionnel. Il est donc possible de soupçonner qu'en plus d'une augmentation du taux de lactide résiduel, les NTC entraînent également une diminution de la M_n finale des matériaux.

II.C) Étude de la stabilité thermique

L'étude de la stabilité thermique a été réalisée en trois étapes qui ont permis d'analyser trois paramètres qui sont : l'influence des NTC seuls, l'influence de la désactivation du catalyseur et enfin la combinaison des NTC et de l' α -tropolone.

Afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus pour les polylactides non chargés et dont le catalyseur est toujours présent sous forme active, les conditions expérimentales de chaque analyse ATG sont les mêmes que celles ayant servi dans l'étude de la stabilité thermique conduite au chapitre III et décrites dans la partie expérimentale. Le Tableau 16 regroupe les données caractéristiques obtenues pour l'ensemble des polylactides caractérisés par ATG.

Échantillon	Première étape de dégradation		Seconde étape de dégradation	
	Température (°C)	Perte de masse (%)	Température (°C)	Perte de masse (%)
PLA	360	100	-	-
PLLA	200	6	300	94
PLLA-NTC 1%	204	6	310	94
PLLA- α	202	6	340	94
PLLA- α -NTC 1%	207	7	340	93
PDLLA	170	7	310	93
PDLLA-NTC 1%	209	6	327	94
PDLLA- α	202	6	336	94
PDLLA- α -NTC 1%	193	6	325	94

Tableau 16 : Données caractéristiques correspondants aux ATG de l'ensemble des polylactides caractérisés

II.C)1) Influence des nanotubes de carbone

Dans le but d'évaluer l'influence des nanotubes de carbone sur la stabilité thermique du PLLA et du PDLLA, les ATG ont été réalisées sur les échantillons de PLLA-NTC 1% et de PDLLA-NTC 1% et sont comparées à celles des échantillons sans NTC. Les résultats sont présentés sur la Figure 46 et les données caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 16.

Le PLLA-NTC 1%, représenté en jaune sur la Figure 46, se dégrade en deux étapes. La première étape se produit à 204°C et donne une perte de masse de 6%. La seconde, qui représente une perte de masse de 94%, a lieu à 310°C. Le PDLLA-NTC 1%, représenté en vert, se dégrade également en deux étapes dont les températures de dégradation respectives sont de 209°C et 327°C (avec des pertes de masse respectives de 6% et 94%).

Les étapes de dégradation thermique observées pour le PLLA-NTC 1% et le PDLLA-NTC 1% sont les mêmes que celles observées pour le PLLA et le PDLLA et qui ont été discutées au chapitre III. La première étape correspond à la dégradation du lactide résiduel, tandis que la seconde est attribuée au polylactide. Dans le cas du PLLA et du PLLA-NTC 1%, les températures de dégradation de la première et de la seconde étape sont augmentées de 4°C et 10°C respectivement. Dans le cas du PDLLA et du PDLLA-NTC 1%, les températures correspondant aux étapes de dégradation sont augmentées de 39°C et 17°C respectivement. La quantification de l'effet de charge indique que cette augmentation de stabilité thermique est bien due à un effet des nanotubes de carbone.

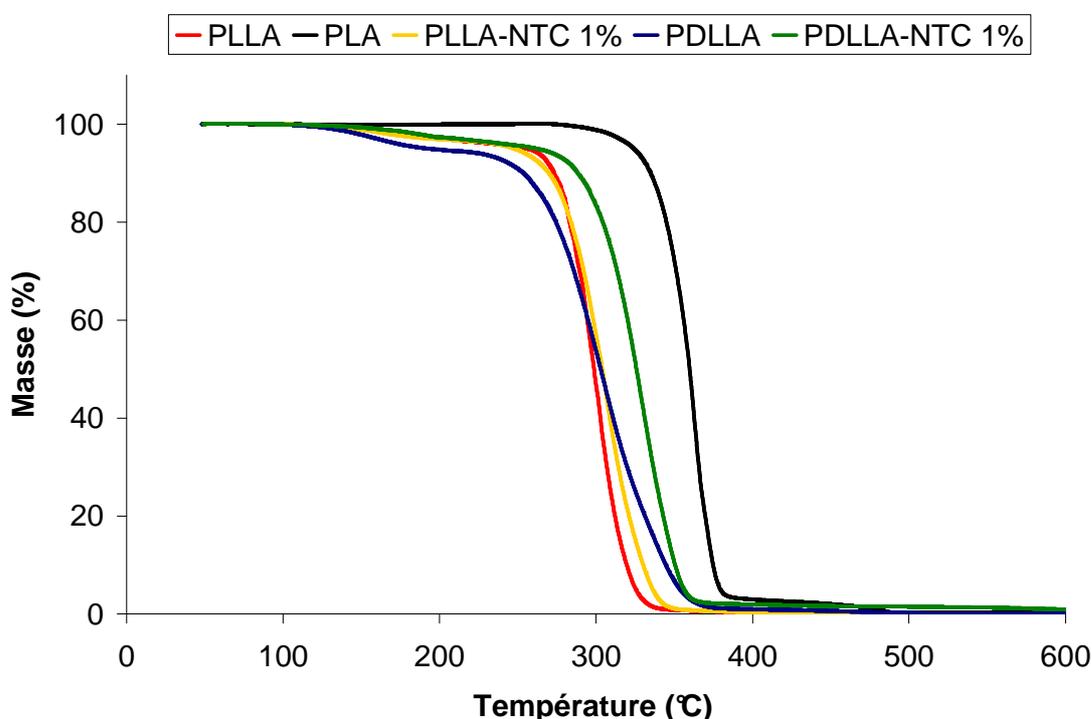


Figure 46 : ATG du PLLA-NTC 1% et du PDLLA-NTC 1% comparées aux ATG des polylactides de référence (N_2 , $10^\circ C \cdot min^{-1}$)

Dans les deux cas, l'incorporation de nanotubes de carbone provoque un effet de stabilisation thermique. Néanmoins, dans le cas du PLLA-NTC 1%, cette stabilisation est relativement restreinte, alors que pour le PDLLA-NTC 1%, la stabilisation est très nette. Ce phénomène de stabilisation thermique par les nanotubes de carbone a déjà été montré plusieurs fois, notamment par Kashiwagi et al. dans le polypropylène [131]. Kashiwagi évoque une hypothèse mettant en avant le rôle des particules de fer contenues dans ses nanotubes et qui se transformeraient en oxydes de fer et formeraient des pièges à radicaux, ce qui aurait pour effet d'augmenter la stabilité thermique du polypropylène.

Toutefois, les nanotubes employés dans la présente étude contiennent 10% d'oxydes métalliques indéterminés [101]. Il est possible qu'une partie de ces oxydes métalliques exerce un rôle de piège à radicaux susceptible d'augmenter la stabilité thermique du polylactide.

II.C)2) Influence du catalyseur

L'influence du catalyseur sur la stabilité thermique a également été évaluée. À cette fin, des ATG ont été réalisées sur les échantillons de PLLA- α et de PDLLA- α et ont été comparées aux échantillons de PLLA et de PDLLA. Les résultats sont présentés sur la Figure 47 et les données caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 16.

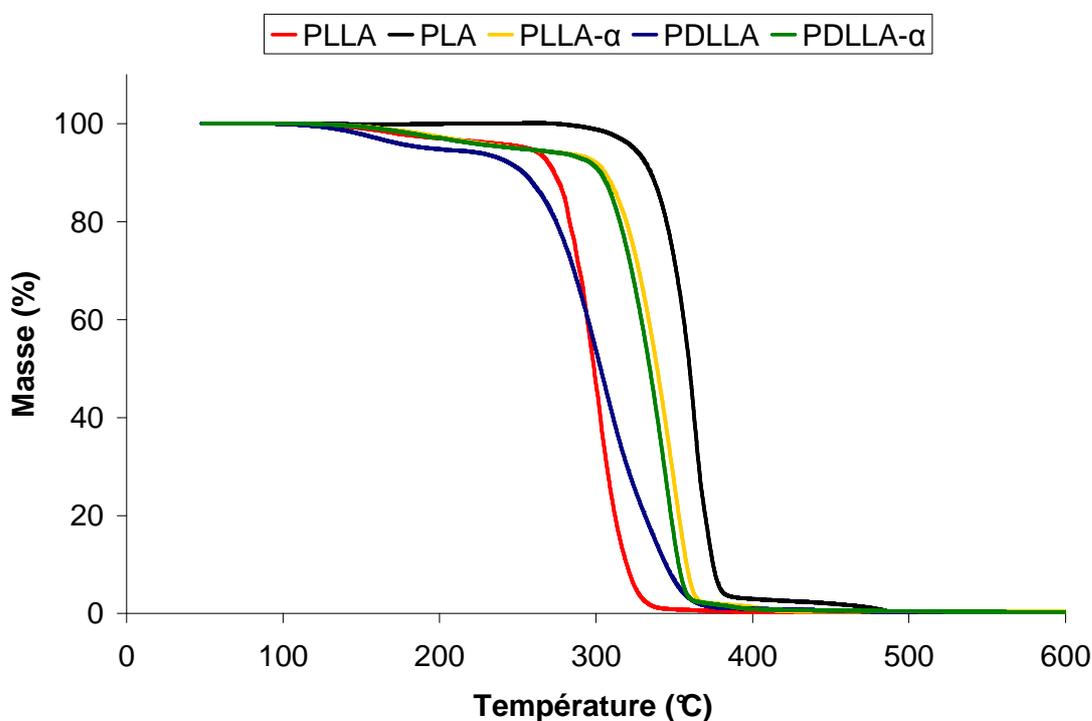


Figure 47 : ATG du PLLA- α et du PDLLA- α comparées aux ATG des polylactides de référence (N₂, 10°C.min⁻¹)

Comme pour le PLLA et le PDLLA, les échantillons de PLLA- α et de PDLLA- α se dégradent en deux étapes, dont les pertes de masse respectives sont identiques pour les deux échantillons. Elles sont de 6% pour la première étape et 94% pour la seconde. Pour le PLLA- α , en jaune, les températures de dégradation sont de 202°C et de 340°C. Pour le PDLLA- α , ces températures sont de 202°C et 336°C. Les études thermogravimétriques réalisées au chapitre III ont montré que cette étape de dégradation est celle du polylactide.

C'est donc à cette étape que la désactivation du catalyseur augmente la stabilité thermique (40°C pour le PLLA- α et 26°C pour le PDLLA- α). Par comparaison avec le PLLA et le PDLLA, les échantillons de PLLA- α et de PDLLA- α montrent une augmentation de la stabilité thermique. De ce fait, cela indique clairement qu'une désactivation du catalyseur entraîne une stabilisation thermique du matériau et corrobore les hypothèses précédemment proposées.

II.C)3) Influence des nanotubes et du catalyseur

La stabilité thermique d'échantillons comportant des NTC et dont le catalyseur a été désactivé par l' α -tropolone a été comparée à celles des PLLA et PDLLA. Les ATG réalisées, dont les résultats sont présentés sur la Figure 48 et les données caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 16, concernent les échantillons de PLLA- α -NTC 1% et de PDLLA- α -NTC 1%.

Le PLLA- α -NTC 1% se dégrade en deux étapes successives se produisant à 207°C (6% de perte de masse) et 340°C (94% de perte de masse). Par rapport au PLLA, cela correspond à une augmentation de la température de dégradation de 7°C pour l'étape correspondant à la dégradation thermique du lactide résiduel et de 40°C pour celle du polylactide. Le PDLLA- α -NTC 1% se dégrade également en deux étapes successives ayant lieu à 193°C et 325°C. Les pertes de masse correspondantes sont de 6% et 94%. Par comparaison avec le PDLLA, cela représente une augmentation de la température de dégradation de 23°C pour l'étape correspondant à la dégradation thermique du lactide résiduel et de 15°C pour celle correspondant à la dégradation thermique du polylactide.

Le PLLA- α -NTC 1% a une stabilité thermique identique à celle observée pour le PLLA- α et dont la température de dégradation de la deuxième étape est de 340°C. En revanche, dans le cas du PDLLA- α -NTC 1%, les résultats sont plus nuancés. En premier lieu, par rapport à la référence de PDLLA, il y a bien une stabilisation thermique de la matrice polylactide (deuxième étape de dégradation) dont la température de dégradation augmente de 15°C, passant de 310°C à 325°C. Néanmoins, cette stabilisation thermique est plus faible que celle observée dans le cas du PDLLA- α où la température de dégradation était de 336°C. Toutefois, la stabilité thermique du PDLLA- α -NTC 1% est quasiment identique à celle du PDLLA-NTC 1%. Dans le cas des échantillons de PDLLA, premièrement l'incorporation de nanotubes de carbone augmente la stabilité thermique de façon modérée.

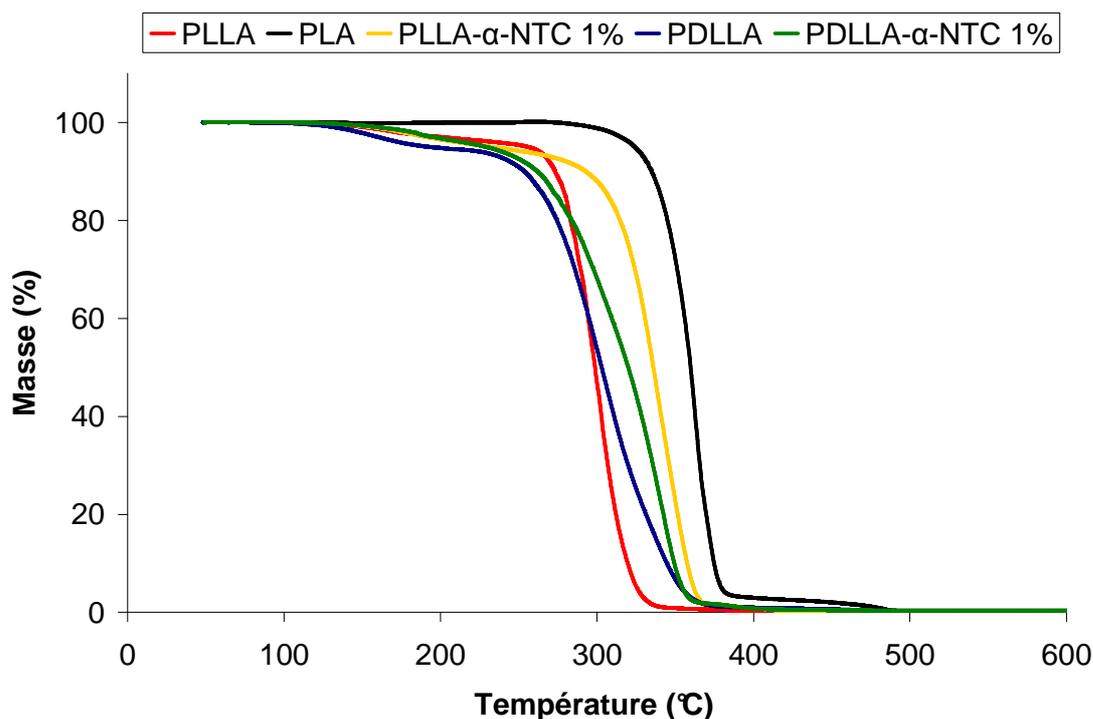


Figure 48 : ATG du PLLA- α -NTC 1% et du PDLLA- α -NTC 1% comparées aux ATG des poly lactides de référence (N_2 , $10^\circ C.min^{-1}$)

Deuxièmement, la désactivation du catalyseur augmente fortement la stabilité thermique. Troisièmement, l'incorporation de nanotubes de carbone combinée avec la désactivation du catalyseur donne un effet de stabilisation thermique équivalent à celui obtenu pour l'incorporation de nanotube de carbone, mais inférieur à celui obtenu pour la désactivation du catalyseur.

En revanche, dans le cas des échantillons de PLLA obtenus par extrusion réactive, premièrement l'incorporation de nanotubes de carbone augmente la stabilité thermique de façon limitée. Deuxièmement, la désactivation du catalyseur augmente fortement la stabilité thermique. Troisièmement, l'incorporation de nanotubes de carbone combinée avec la désactivation du catalyseur donne un effet de stabilisation thermique équivalent à celui obtenu pour la désactivation du catalyseur. Mais cet effet est toutefois plus faible que celui attendu (correspondant à la somme des deux effets séparés). De ce fait, l'hypothèse la plus logique serait que l'incorporation de nanotubes de carbone au cours de l'extrusion réactive diminuerait l'effet de stabilisation thermique apportée par l' α -tropolone. Cela pourrait indiquer qu'en présence de nanotubes de carbone, l' α -tropolone n'est plus en mesure de désactiver en totalité le catalyseur. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'impuretés présentes dans les nanotubes de carbone. Ces impuretés sont constituées d'oxydes métalliques à hauteur de 10% en masse [101].

Il est possible de penser que l' α -tropolone forme des complexes avec ces résidus métalliques, ce qui l'empêche d'en former avec l'octanoate d'étain et donc l'empêche de désactiver ce dernier. L' α -tropolone est un ligand connu pour former aisément des complexes avec la plupart des métaux par l'intermédiaire de ses deux atomes d'oxygènes [132]. La Figure 49 présente un exemple de complexe formé par l' α -tropolone pour des métaux de degré d'oxydation II. Il existe également de nombreux autres types de complexes avec différents degrés d'oxydations et différentes configurations spatiales [132].

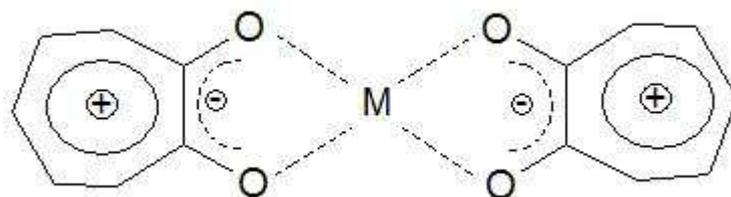


Figure 49 : Complexe trans-[M(tropolone)₂] avec M = Sn²⁺, Cu²⁺, Pa²⁺, Rh²⁺, etc...

Des essais réalisés avec une quantité plus élevée d' α -tropolone (3% en masse contre 0,75% initialement) et une quantité réduite de NTC (0,25% en masse contre 1% initialement) n'ont malheureusement pas permis d'obtenir un matériau de type « PLLA- α -NTC » possédant une stabilité thermique améliorée. Cependant, il est possible qu'une partie de l' α -tropolone s'évapore du milieu réactionnel avant de se complexer (sa température d'ébullition est de 84°C, alors que celle du milieu réactionnel est de 185°C) et/ou qu'elle forme préférentiellement des complexes avec les métaux provenant des impuretés des NTC plutôt qu'avec l'étain du catalyseur.

II.D) Étude de la cristallinité des poly lactides nanocomposites

La cristallinité joue un rôle important dans les propriétés finales des matériaux. L'étude de cristallinité conduite dans le chapitre III avait mis en avant les différents types de cristallinités, et les propriétés thermiques qui y étaient associées, en fonction des différents types de poly lactides synthétisés par extrusion réactive. Cependant, ces propriétés cristallines sont susceptibles d'être modifiées par la présence de nanocharges telles que des nanotubes de carbone, de même que par la désactivation du catalyseur par l' α -tropolone.

De ce fait, il est important de réaliser une étude de cristallinité sur les nouveaux échantillons obtenus par extrusion réactive.

II.D)1) Influence des nanotubes de carbone

Dans un premier temps, l'étude de cristallinité est réalisée sur l'influence des nanotubes de carbone sur les matrices polylactides. Les échantillons de PLLA-NTC 1% et de PDLLA-NTC 1% ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans les mêmes conditions que celles mises en œuvre lors du chapitre III pour la caractérisation des PLLA et PDLLA. L'échantillon de PLLA-NTC-f 1% ne présentant pas de dispersion significativement améliorée des nanotubes par rapport au PLLA-NTC 1%, sa cristallinité ne sera pas étudiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 50 et les températures et données caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 17.

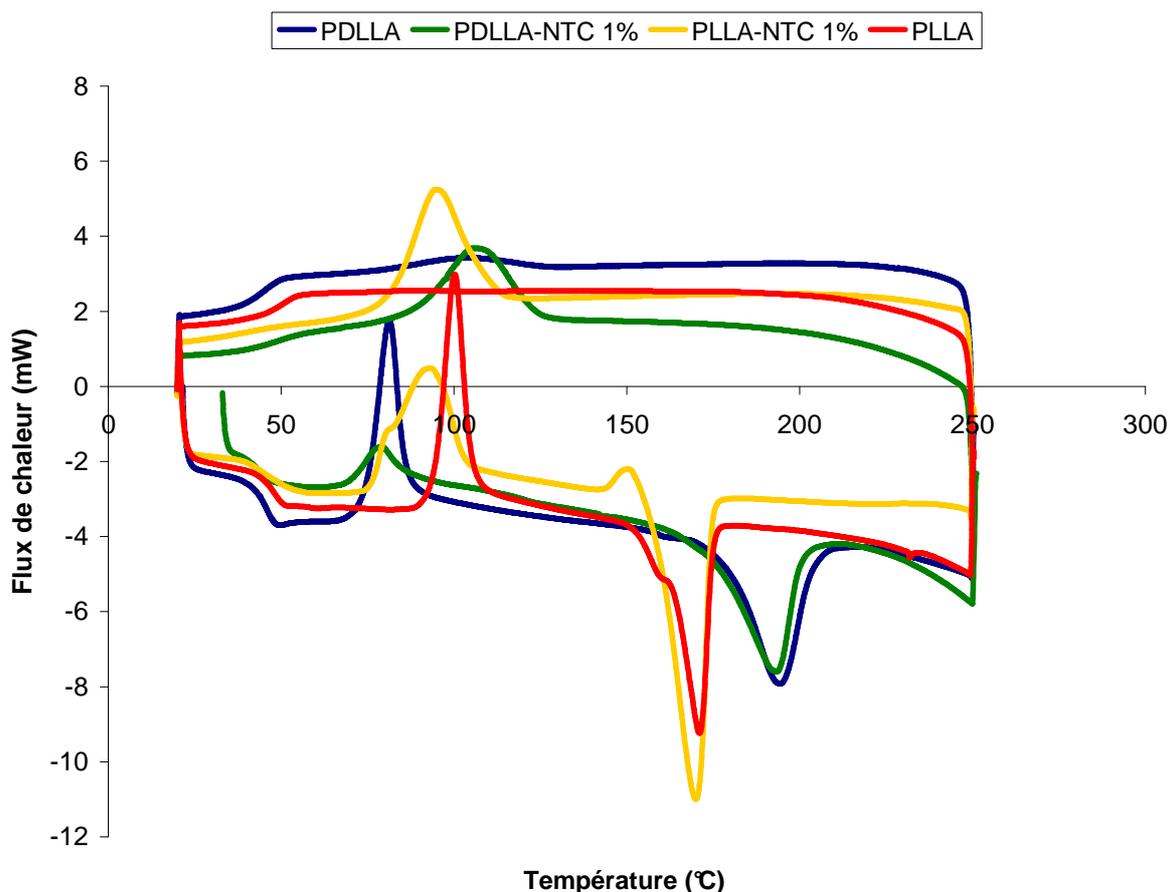


Figure 50 : DSC des formulations de PLLA, PDLLA, PLLA-NTC 1% et PDLLA-NTC 1%

Le PLLA-NTC 1% présente une T_g d'environ 47°C, ce qui est légèrement inférieur à celle de sa référence qui est le PLLA (49°C). Sa température de cristallisation froide T_{cf} est de 93°C et est également inférieure à celle du PLLA (100°C). En revanche, sa température de fusion est quasiment identique (170°C pour le PLLA-NTC 1% et 171°C pour le PLLA). Les enthalpies de cristallisation froide et de fusion du PLLA-NTC 1% (respectivement 32J.g⁻¹ et 50J.g⁻¹) sont plus importantes que celles du PLLA (26J.g⁻¹ et 39J.g⁻¹). Les différences observées en termes de T_f sont très faibles. Compte tenu de la composition de la matrice polylactide du PLLA-NTC 1% et de sa température de fusion, il est donc légitime de penser que la phase cristalline présente dans le PLLA-NTC 1% est la même que celle retrouvée dans le PLLA : une phase cristalline homochirale.

Échantillon	T_g (°C)	T_{cf} (°C)	ΔH_{cf} (J.g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
PLLA	49	100	26	171	39	-	-
PLLA-NTC 1%	47	93	32	170	50	94	35
PDLLA	47	82	28	195	32	-	-
PDLLA-NTC 1%	44	79	7	193	34	106	25

Tableau 17 : Températures et données caractéristiques obtenues par calorimétrie différentielle à balavage

La présence de nanotubes de carbone n'influence pas le type de cristallinité du PLLA. Cependant, l'enthalpie de fusion est beaucoup plus importante pour le PLLA-NTC 1% que pour le PLLA. Cela indique un taux de cristallinité plus élevé. Autrement dit, les nanotubes de carbone favorisent la cristallisation du PLLA. Cela a déjà été observé dans la littérature [76,68]. Cette observation est cohérente avec la diminution de la température de cristallisation froide et l'apparition d'un phénomène de cristallisation lors de la descente en température du PLLA-NTC 1% qui indiquent une accélération de la cinétique de cristallisation par rapport au PLLA.

Par ailleurs, la température de transition vitreuse est légèrement plus basse pour le PLLA-NTC 1% que pour le PLLA (47°C contre 49°C). Comme cela a été montré dans le chapitre III, cela peut s'expliquer par le rôle plastifiant du lactide résiduel. Or, le taux de lactide résiduel est plus important dans le PLLA-NTC 1% que dans le PLLA (8% contre 6%). Il est donc logique de constater qu'il joue un rôle plus important dans le PLLA-NTC 1%. Concernant le PDLLA-NTC 1%, ce matériau présente également une T_g légèrement plus faible que celle du PDLLA (44°C contre 47°C).

Cela s'explique également par une quantité plus importante de lactide résiduel présente dans le PDLLA-NTC 1% que dans le PDLLA (8% contre 5%). Sa température de cristallisation froide est également moins élevée (79°C pour le PDLLA-NTC 1% contre 82°C pour le PDLLA). Cependant, la température de fusion du PDLLA-NTC 1% est très proche de celle du PDLLA (193°C et 195°C respectivement). Ces résultats suggèrent que l'incorporation de nanotubes de carbone au cours de la formation du PDLLA multibloc ne gêne pas la formation d'une cristallinité de type stéréocomplexe. Cependant, cette hypothèse est à nuancer de plusieurs façons.

Premièrement, si l'enthalpie de fusion est quasiment identique dans les deux cas (34 J.g⁻¹ pour le PDLLA-NTC 1% et 32 J.g⁻¹ pour le PDLLA), l'enthalpie de cristallisation est très différente. En effet, l'enthalpie de cristallisation froide du PDLLA est de 28 J.g⁻¹ tandis que celle du PDLLA-NTC 1% n'est que de 7 J.g⁻¹. De plus, le PDLLA ne montre pas de phénomène de cristallisation lors de la descente en température, tandis que le PDLLA-NTC 1% présente un phénomène de cristallisation à une température de 106°C pour une enthalpie associée de 25 J.g⁻¹. Or, en additionnant l'enthalpie de cristallisation froide avec l'enthalpie de cristallisation pour le PDLLA-NTC 1%, l'enthalpie totale obtenue (32 J.g⁻¹) est tout à fait comparable à l'enthalpie de cristallisation froide du PDLLA qui est de 28 J.g⁻¹. De la même façon que pour la phase cristalline homochirale, cela voudrait donc dire que la cinétique de cristallisation de la phase stéréocomplexe est favorisée lorsque des nanotubes de carbone sont introduits dans le milieu réactionnel en même temps que le D-lactide.

Les courbes de DSC du premier cycle (Figure 50) caractérisent le comportement thermique du matériau lorsque le passé thermique n'a pas été effacé. Le premier cycle efface le passé thermique. À partir du second cycle, les échantillons sont comparables (mêmes conditions expérimentales) et l'influence des cycles de chauffe est étudiée. Ces expériences ont été conduites pour les échantillons de PLLA (Figure 51), de PLLA-NTC 1% (Figure 52), de PDLLA (Figure 53) et de PDLLA-NTC 1% (Figure 54). Pour chacune de ces quatre figures, la courbe bleue représente le premier cycle de chauffe et de refroidissement. La courbe verte correspond au second cycle. La courbe rouge est associée au troisième cycle. La courbe jaune concerne le quatrième cycle.

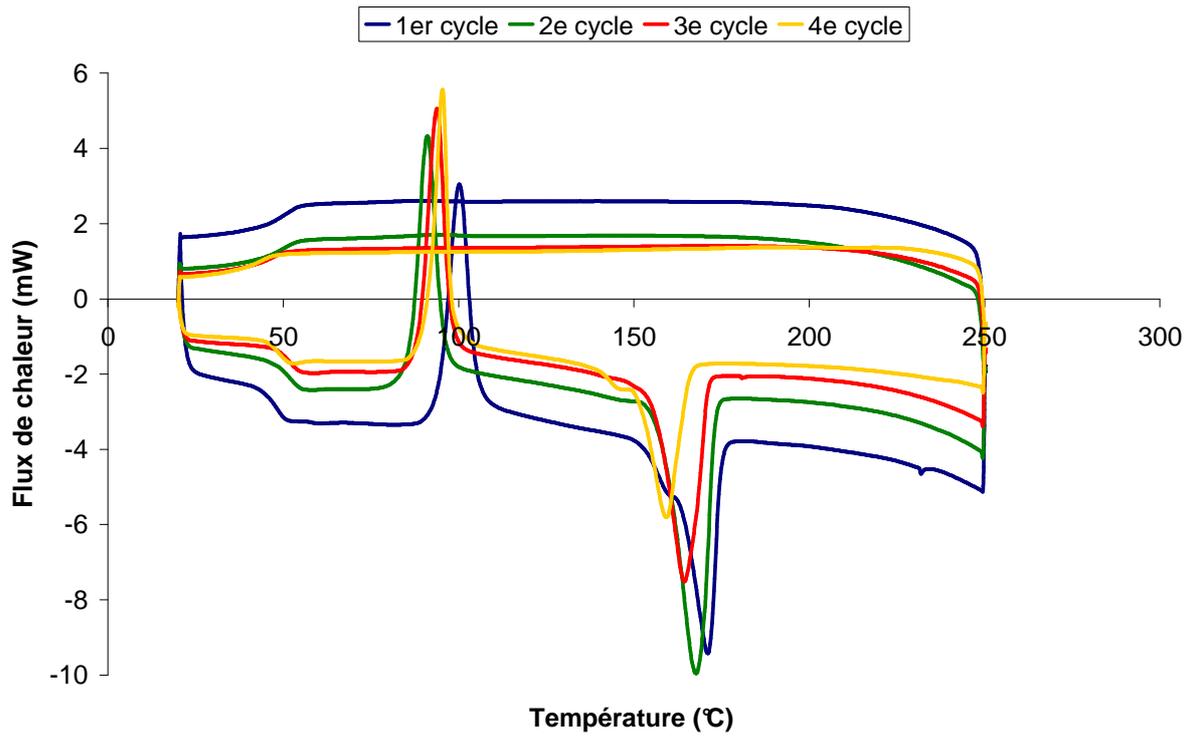


Figure 51 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA

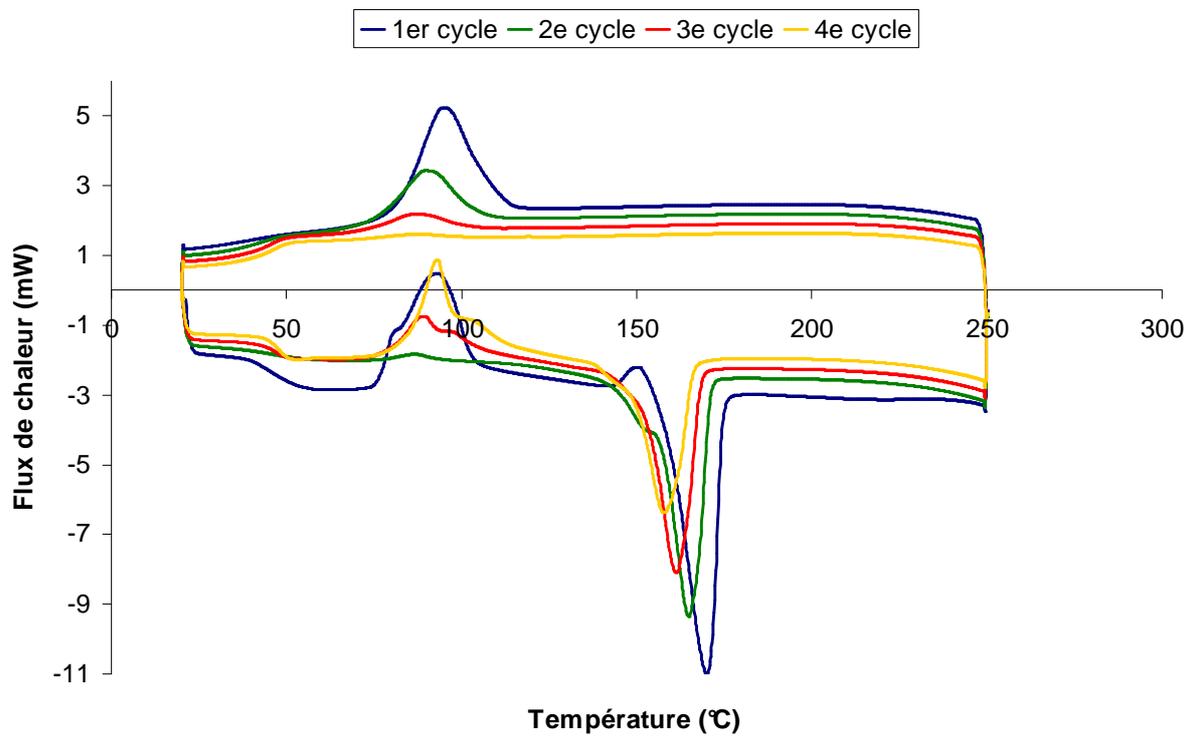


Figure 52 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA-NTC 1%

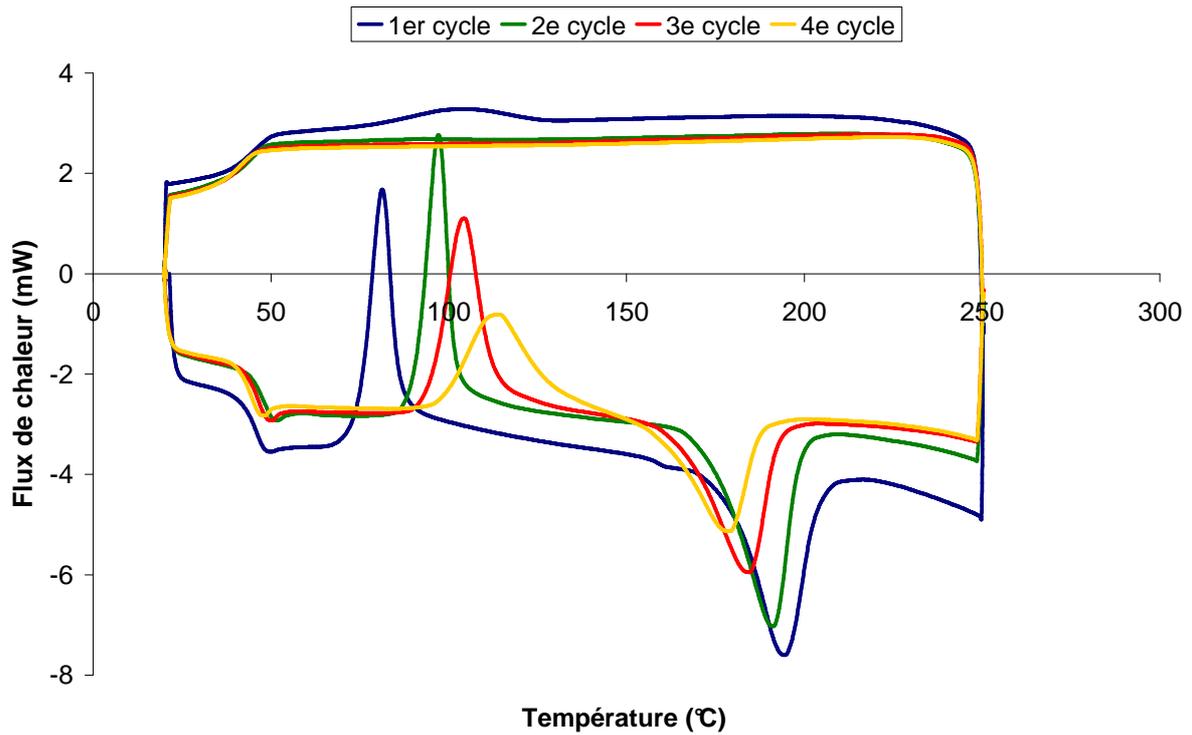


Figure 53 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA

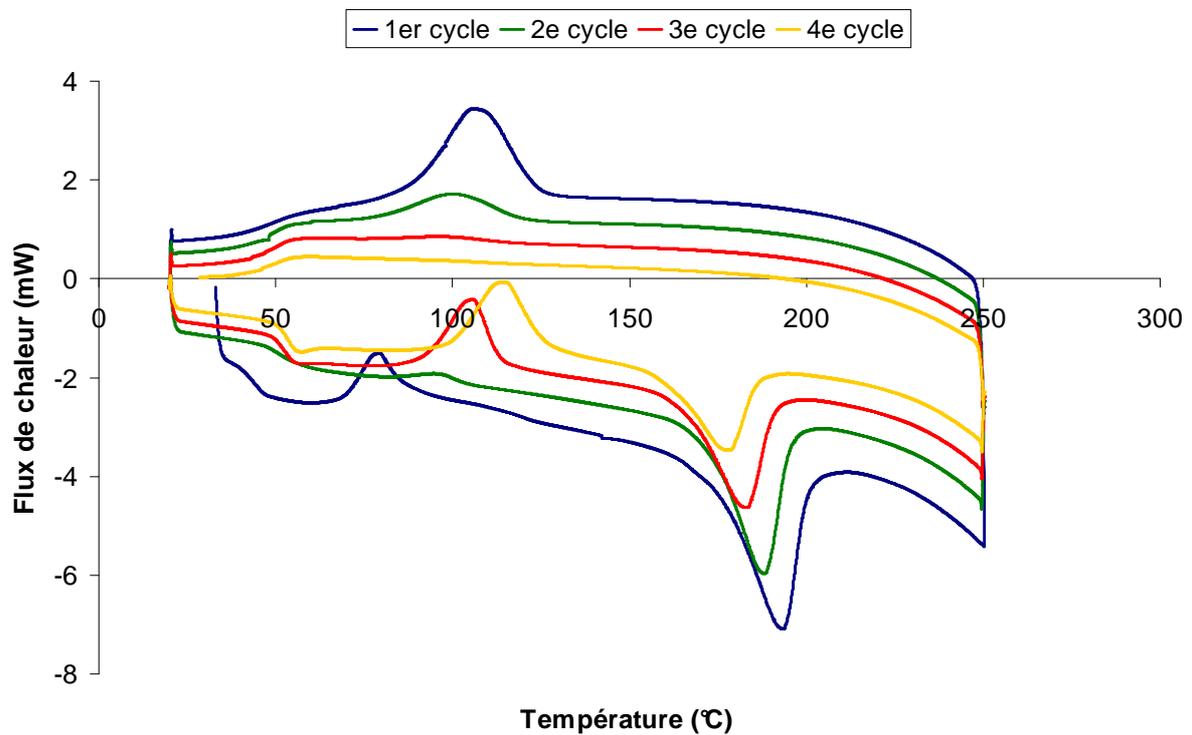


Figure 54 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA-NTC 1%

Pour une meilleure lisibilité des résultats, ceux-ci sont regroupés et présentés sur la Figure 55, la Figure 56 et la Figure 57. Elles représentent respectivement l'évolution de la T_g , de la T_f et de la T_{cf} , ainsi que de l'enthalpie de cristallisation et l'enthalpie de cristallisation froide en fonction des cycles de chauffe et de refroidissement pour chaque échantillon.

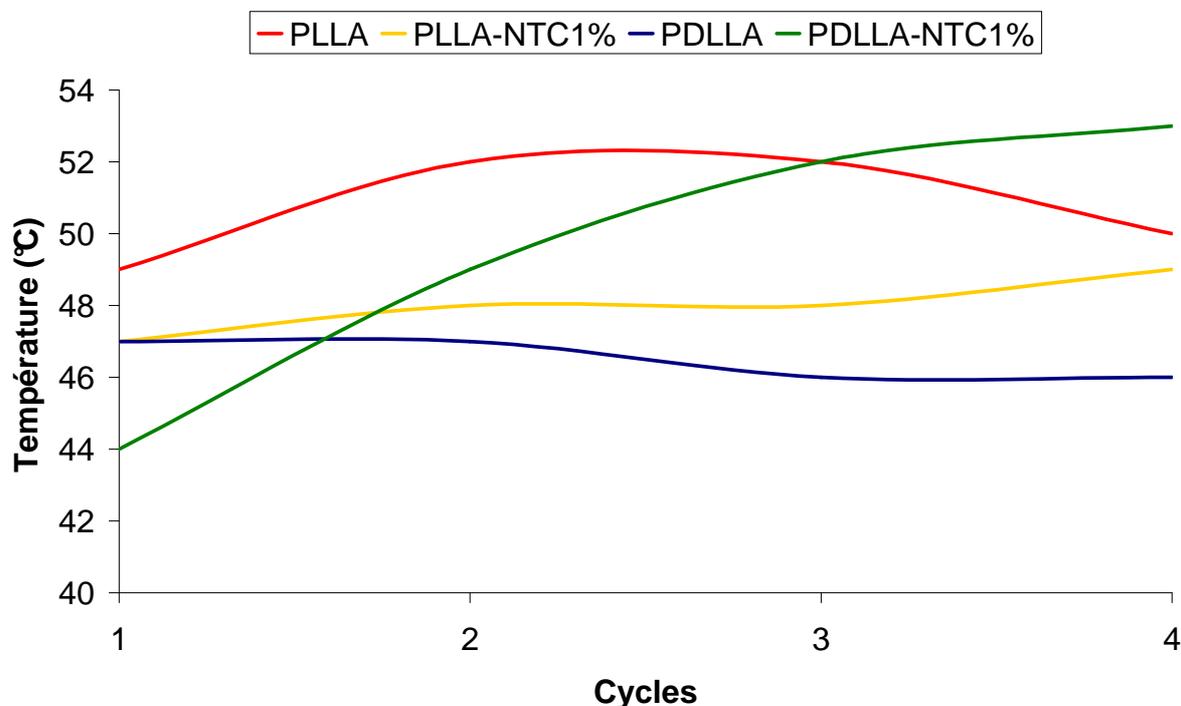


Figure 55 : Évolution de la T_g en fonction des cycles de chauffe

La T_g du PLLA, en rouge, passe de 49°C à 52°C lors des trois premiers cycles, puis redescend à 50°C au dernier cycle. La T_g du PLLA-NTC 1% augmente de 47°C à 49°C sur l'ensemble des cycles. La T_g du PDLLA évolue de 47°C à 46°C, tandis que la T_g du PDLLA-NTC 1% passe de 44°C à 53°C.

La température de transition vitreuse évolue en fonction des cycles de chauffe et de refroidissement. Pour les échantillons de PLLA-NTC 1% et de PDLLA-NTC 1%, la T_g augmente. Ce phénomène est le plus marqué pour le PDLLA-NTC 1%. Dans le chapitre III, l'analyse thermogravimétrique a montré que le L-lactide contenu dans le PLLA se dégradait (ou s'évaporait) à une température avoisinant les 200°C. Les analyses thermogravimétriques réalisées précédemment ont montré que dans le PLLA, le PDLLA, le PLLA-NTC1% et le PDLLA-NTC1% le lactide résiduel était éliminé (par évaporation ou dégradation thermique) en totalité au-delà de 250°C. Or, les cycles de chauffe montent jusqu'à 250°C et une isotherme de 3min est réalisée à cette température.

De ce fait, chaque cycle de chauffe et de refroidissement élimine le lactide résiduel contenu dans chacun des matériaux. Privés du lactide jouant un rôle de plastifiant, la T_g des matériaux augmente. Cette hypothèse est d'autant plus cohérente que le PDLLA-NTC 1% contenant la plus grande fraction de lactide résiduel voit sa T_g augmenter davantage que le PLLA-NTC 1%. Cependant, cette hypothèse ne s'applique pas en apparence au cas du PDLLA. En effet, ce matériau a une T_g quasiment constante au fil des cycles de chauffe et de refroidissement alors que sa quantité de lactide résiduel est similaire à celle du PLLA (qui lui voit sa T_g augmenter). Quant au PLLA, sa T_g augmente bien lors du passage du premier au troisième cycle, mais elle diminue ensuite au quatrième cycle. Il y a une augmentation de la T_g lors de l'ajout de nanotubes de carbone dans le PLLA ou le PDLLA après que le lactide résiduel se soit évaporé du matériau. Il y a une augmentation de la T_g suivie d'une diminution dans le PLLA. La T_g du PDLLA est considérée comme stable au cours du temps. Si la suppression du lactide résiduel induit une augmentation de la T_g , cela signifierait qu'un ou plusieurs autres effets entrent en jeu. Les nanotubes de carbone favorisent la cristallisation et notamment la cristallisation lors de la descente en température. Ce qui indique qu'en dessous de la T_g , les échantillons de PLLA-NTC 1% et de PDLLA-NTC 1% présentent des enthalpies de fusion plus importante, ce qui indique qualitativement qu'ils sont plus cristallins par comparaison respective avec le PLLA et le PDLLA. Or, une cristallinité plus élevée peut modifier la dynamique des chaînes polymères. Cela peut perturber le mouvement des chaînes dans la phase amorphe et augmenter l'énergie (et donc la température) nécessaire à la transition vitreuse. Solarski et al. ont d'ailleurs mis en évidence une corrélation entre la T_g et le taux de cristallinité initial dans le PLA [133].

La diminution ou la stabilité de la T_g observées pour le PLLA et le PDLLA pourraient s'expliquer par la dégradation de la matrice causée par le catalyseur toujours présent sous forme active, comme l'ont montrées les analyses thermogravimétriques. Cet effet serait également présent dans le PLLA-NTC 1% et le PDLLA-NTC 1%, mais serait contrebalancé par l'effet exercé par la cristallinité plus importante. L'effet du catalyseur actif sur la cristallinité du polylactide, puis l'effet de sa désactivation par l' α -tropolone, sont présentés plus loin dans ce chapitre.

La Figure 56 représente l'évolution de la température de cristallisation froide (en traits pleins) en fonction des cycles pour les échantillons de PLLA (rouge), de PLLA-NTC 1% (jaune), de PDLLA (bleu) et de PDLLA-NTC 1% (vert). Sur un axe secondaire est représentée l'évolution de la température de fusion de ces mêmes échantillons à l'aide de traits discontinus. Les couleurs associées aux échantillons sont identiques.

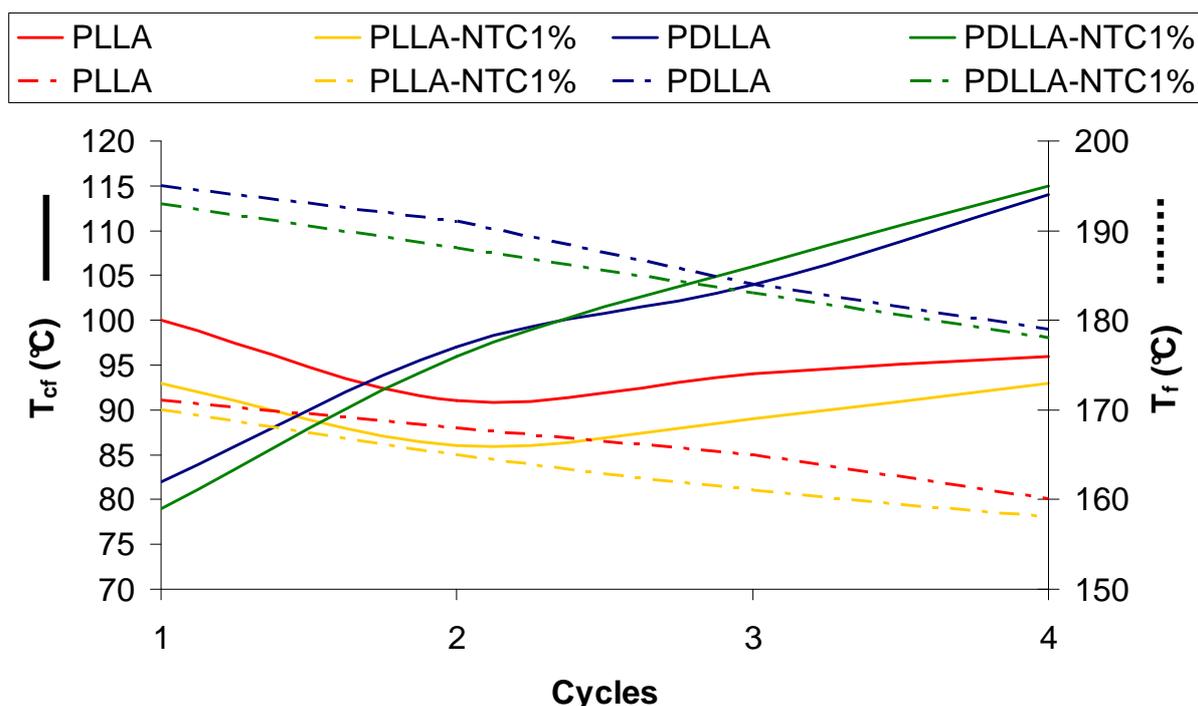


Figure 56 : Évolution de la T_f et de la T_{cf} en fonction des cycles de chauffe

De prime abord, il est intéressant de remarquer que le PLLA et le PLLA-NTC 1% adoptent des comportements similaires en termes d'évolution de leur T_{cf} et de leur T_f . Il en va de même pour le PDLLA et le PDLLA-NTC 1%. En effet, la T_{cf} du PLLA et du PLLA-NTC 1% diminuent lors du passage du premier au second cycle (respectivement de 100°C à 91°C et de 93°C à 86°C), puis elle remonte lors des troisièmes et quatrièmes cycles (respectivement de 91°C à 96°C et de 86°C à 93°C). Quant à leur T_f , elle diminue constamment au fil des cycles, passant de 171°C à 160°C pour le PLLA et de 170°C à 158°C pour le PLLA-NTC 1%. En revanche, la T_{cf} du PDLLA et du PDLLA-NTC 1% ne fait qu'augmenter constamment lors des quatre cycles, passant de 82°C à 114°C pour le PDLLA et de 79°C à 115°C pour le PDLLA-NTC 1%. Quant à leur T_f , elle diminue constamment au fil des cycles, passant de 195°C à 179°C pour le PDLLA et de 193°C à 178°C pour le PDLLA-NTC 1%.

D'une manière générale, l'évolution de la T_{cf} et de la T_f n'est pas affectée par la présence de nanotubes de carbone. En revanche, la nature même de la matrice et des phases cristallines qui s'y forment habituellement (homochirale ou stéréocomplexe) semblent jouer un rôle dans l'évolution de la T_{cf} . Par contre, l'évolution de la T_f demeure la même. Pour l'ensemble des échantillons analysés : la T_f diminue progressivement au fil des cycles de chauffe et de refroidissement.

Il est possible qu'une dégradation de la matrice polymère suite aux cycles de chauffe et de refroidissement successifs soit la cause de cette diminution de la stabilité des phases cristallines. En effet, une dégradation thermique pourrait former des produits de dégradation tels que du lactide ou des oligomères comme cela a été discuté au chapitre III. Or, ces produits de dégradation pourraient perturber la cristallisation et causer des défauts dans les phases cristallines, ce qui pourrait diminuer leur température de fusion.

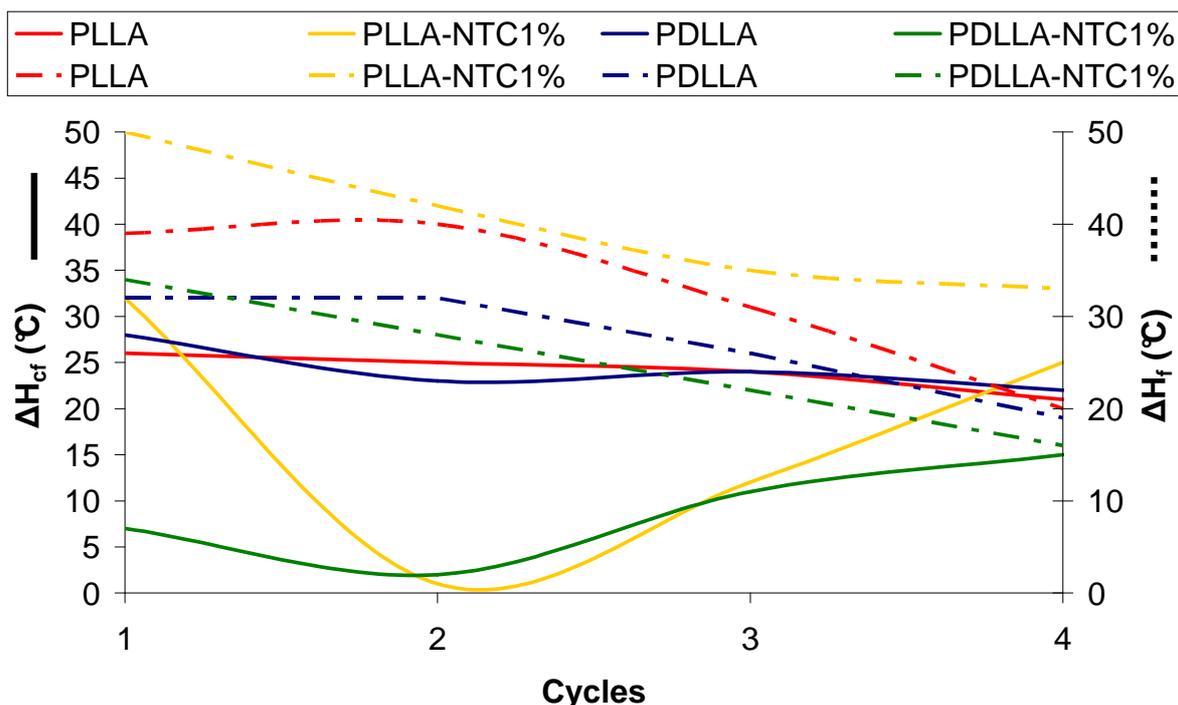


Figure 57 : Évolution de l'enthalpie de fusion et de cristallisation froide

Pour l'ensemble des matériaux analysés, l'enthalpie de fusion diminue progressivement au fil des cycles de chauffe et de refroidissement. Cela indique que la cristallinité du matériau diminue également, ce qui pourrait être dû à une dégradation thermique. Les analyses thermogravimétriques réalisées dans le cadre du chapitre III indiquent que le PLLA ne se dégrade pas avant 300°C. Les conditions expérimentales de ces ATG sont de 10°C.min⁻¹ lors de la montée en température. Dans le cas des DSC, la montée en température est également de 10°C.min⁻¹. Cependant, il y a un palier isotherme de 3 minutes à chaque fois que le cycle de chauffe et de refroidissement atteint les 250°C. De ce fait, si la cinétique de dégradation du PLLA à 250°C est suffisamment lente, il est possible qu'elle ne soit pas détectée en ATG mais qu'elle soit perceptible en DSC du fait des conditions expérimentales.

Afin de valider cette hypothèse, une ATG a été réalisée avec une isotherme de 12 min à 250°C sur du PLLA (Figure 58). Le résultat indique une perte de masse de l'ordre de 14% et confirme qu'une dégradation thermique se produit à cette température sur une durée de temps suffisamment longue.

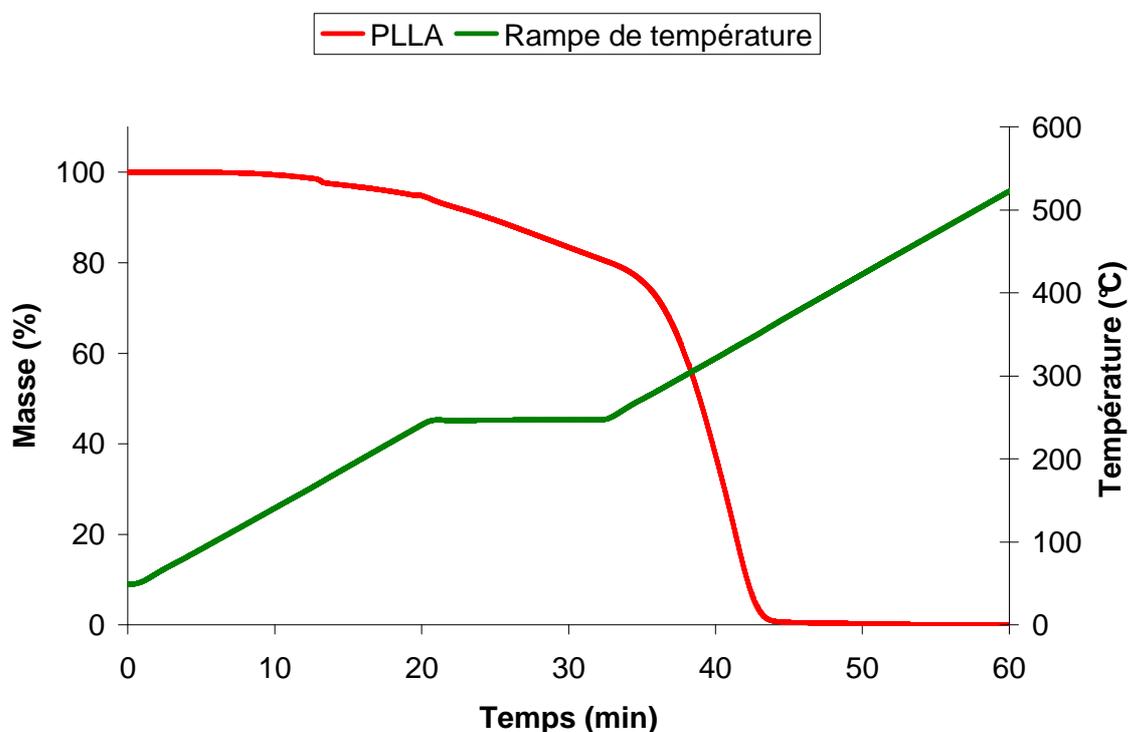


Figure 58 : ATG du PLLA (N₂, 10°C.min⁻¹ avec isotherme de 12min à 250°C)

En outre, l'enthalpie de cristallisation froide diminue pour le PLLA et le PDLLA. En revanche, elle augmente dans un premier temps pour le PLLA-NTC 1% et le PDLLA-NTC 1%, puis diminue dans un second temps. Ce résultat conforte les hypothèses émises concernant la perturbation de la cristallisation et la diminution du taux de cristallinité au sein des matériaux.

II.D)2) Influence de l' α -tropolone

Le PLA commercial et le PLLA obtenu par extrusion réactive présentent des masses molaires moyennes en nombre, ainsi que des indices de polydispersité très similaires. Hormis la présence de lactide résiduel dans le PLLA, la principale différence entre ces deux matériaux réside dans la présence du catalyseur résiduel. Dans le PLA commercial, ce catalyseur n'est pas actif. En revanche, dans le PLLA, il est toujours actif.

Or, la présence de catalyseur actif accélère la cinétique de dégradation du PLLA et diminue sa stabilité thermique (comme cela a été montré dans le chapitre III, lors des caractérisations et tests effectués par ATG et PCFC notamment). De ce fait, il devient essentiel de désactiver le catalyseur au sein des matériaux obtenus par extrusion réactive. L'utilisation de l' α -tropolone dans ce but et son influence dans le matériau ont été étudiées par DSC sur un ensemble de cycles de chauffe. Les résultats sont présentés sur la Figure 59 pour le PLLA- α et la Figure 60 pour le PDLLA- α .

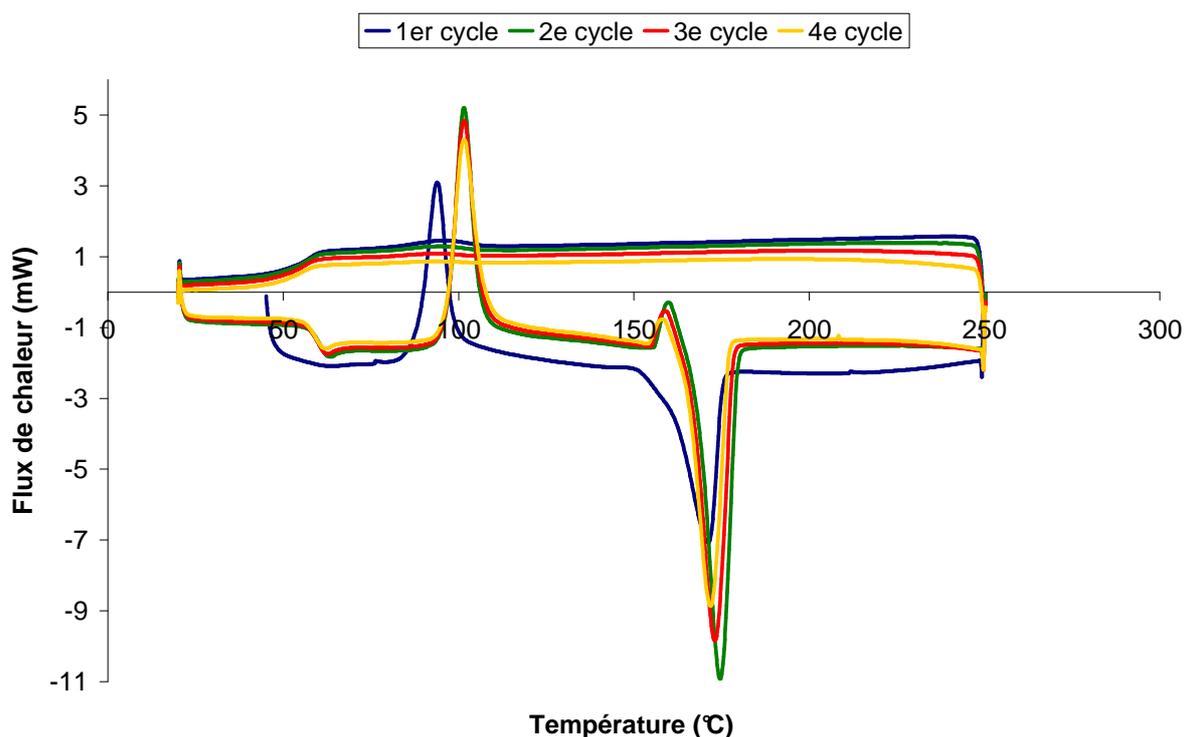


Figure 59 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA- α

Une fois le passé thermique effacé et le lactide résiduel éliminé pour le PLLA- α (premier cycle en bleu), les cycles suivants (dans l'ordre : vert, rouge et jaune) révèlent que le PLLA- α a un comportement très stable. La T_g est fixe à 58°C, la T_f est comprise entre 170°C et 175°C (enthalpies de fusion associées comprises entre 30 J.g⁻¹ et 42 J.g⁻¹) et la T_{cf} reste stable à 102°C (enthalpies de cristallisation froide associées comprises entre 26 J.g⁻¹ et 27 J.g⁻¹).

Par comparaison avec les résultats obtenus pour le PLLA, l'ATG du PLLA- α a indiqué clairement que la désactivation du catalyseur par l' α -tropolone aboutit à un matériau thermiquement plus stable. La DSC montre que la désactivation du catalyseur préserve également de manière intéressante ses propriétés cristallines concernant la formation de la

phase homochirale dans le PLLA- α . Le PDLLA- α présente une augmentation de la T_g lors de l'effacement du passé thermique, passant de 42°C au premier cycle à 58°C. Cela est dû à la perte du lactide. La T_g est stable pour les second, troisième et quatrième cycles. Le premier cycle ne révèle aucun phénomène de cristallisation froide. En revanche, les trois cycles suivants montrent un phénomène de cristallisation froide à une température comprise entre 104°C et 106°C, dont les enthalpies associées varient respectivement de 28 J.g⁻¹ à 24 J.g⁻¹. La température de fusion diminue constamment au fil des cycles successifs, passant de 200°C (39 J.g⁻¹) à 190°C (22 J.g⁻¹).

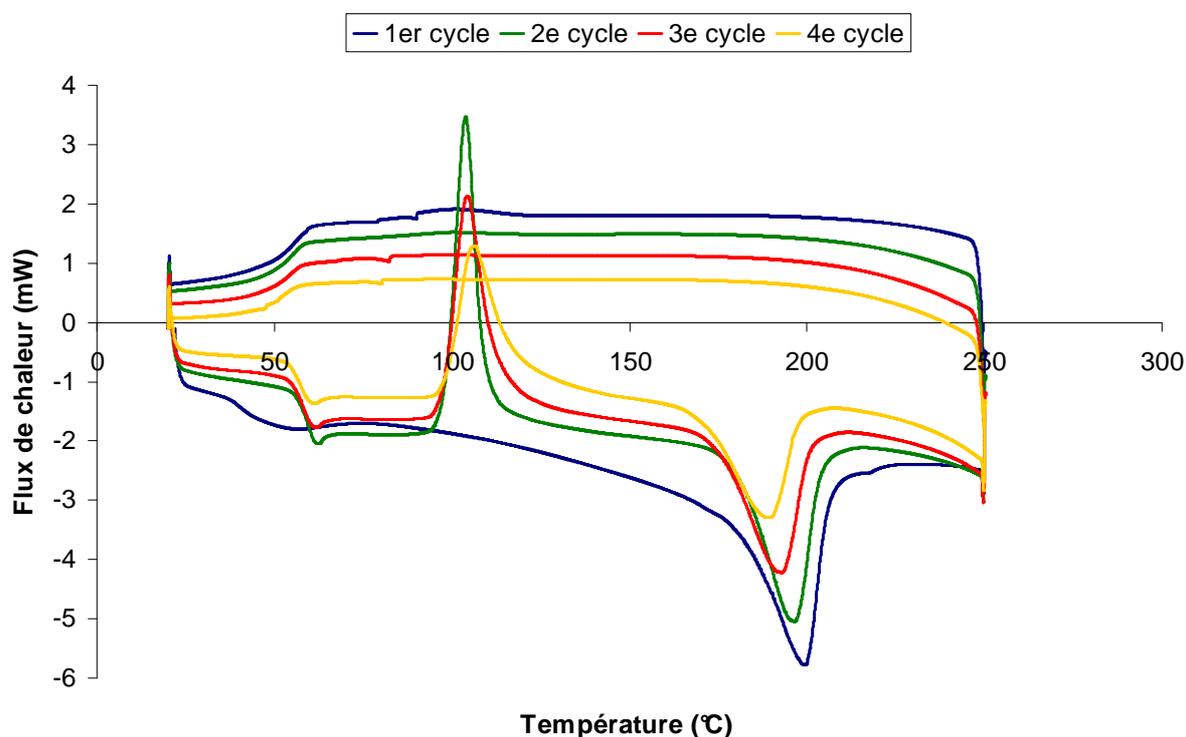


Figure 60 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA- α

Par comparaison avec le PDLLA, dont la T_g demeure relativement constante aux alentours de 47°C, la désactivation du catalyseur réalisée par l'ajout de l' α -tropolone stabilise la T_g à 58°C une fois que le lactide résiduel s'est évaporé. La température de cristallisation est également stabilisée entre 104°C et 106°C, tandis que pour le PDLLA elle évoluait de 96°C à 114°C pour les deuxième, troisième et quatrième cycles. Lors du premier cycle, le PDLLA- α ne présente pas de phénomène de cristallisation froide, alors que le PDLLA en avait un à 82°C.

Du point de vue de la transition vitreuse et de la cristallisation froide, les différences observées entre le PDLLA et le PDLLA- α sont les mêmes que celles observées entre le PLLA et le PLLA- α : la désactivation du catalyseur stabilise ces deux propriétés en stabilisant thermiquement la matrice.

En revanche, la température de fusion diminue toujours pour le PDLLA- α alors qu'elle était stable pour le PLLA- α . Toutefois, le phénomène de diminution de la T_f entre le PDLLA et le PDLLA- α est moins important. Dans le cas du PDLLA, entre le premier et le quatrième cycle il y avait une diminution de la T_f de 16°C, tandis qu'elle n'est que de 10°C pour le PDLLA- α . Cela indiquerait donc que les problèmes de cristallisation perturbant la formation de la phase stéréocomplexe ne sont pas uniquement liés à une dégradation de la matrice (comme c'était le cas pour la phase homochirale du PLLA). La littérature indique que les stéréocomplexes de polylactides multiblocs sont sujets à des réactions de transestérification dispersant les motifs L et D au sein des chaînes polymères et conduisant à des chaînes non plus « multiblocs » mais « homogènes » dans le sens où l'on passe d'une configuration de type « LLLLDDDDLLLLDDDD » par exemple à une configuration de type « LDLDLDLDLDLDL » que l'on retrouve dans les polylactides formés à partir d'un mélange racémique de L et de D lactide (ou à partir d'un méso-lactide) [29]. De ce fait, il est probable qu'un phénomène de transestérification progressive se produise au sein du PDLLA et du PDLLA- α au cours des différents cycles de chauffe et de refroidissement. Cela expliquerait les difficultés de cristallisation, même dans le cas d'une matrice thermiquement stabilisée, rencontrées pour les phases cristallines de type stéréocomplexes. Ce point sera étudié et discuté plus tard au cours de ce chapitre.

II.D)3) Influence des nanotubes de carbone et de l' α -tropolone

L'étude s'est ensuite orientée sur la caractérisation de l'évolution de la cristallinité en présence de nanotube de carbone et de l' α -tropolone. Les résultats obtenus pour les échantillons de PLLA- α -NTC 1% et de PDLLA- α -NTC 1% sont présentés sur la Figure 61 et la Figure 62.

La T_g du PLLA- α -NTC 1% augmente de 47°C à 56°C après l'effacement du passé thermique. Cette valeur est plus faible que celle du PLLA- α qui se stabilisait à 58°C, mais plus haute que celle du PLLA-NTC 1% qui était inférieure à 50°C.

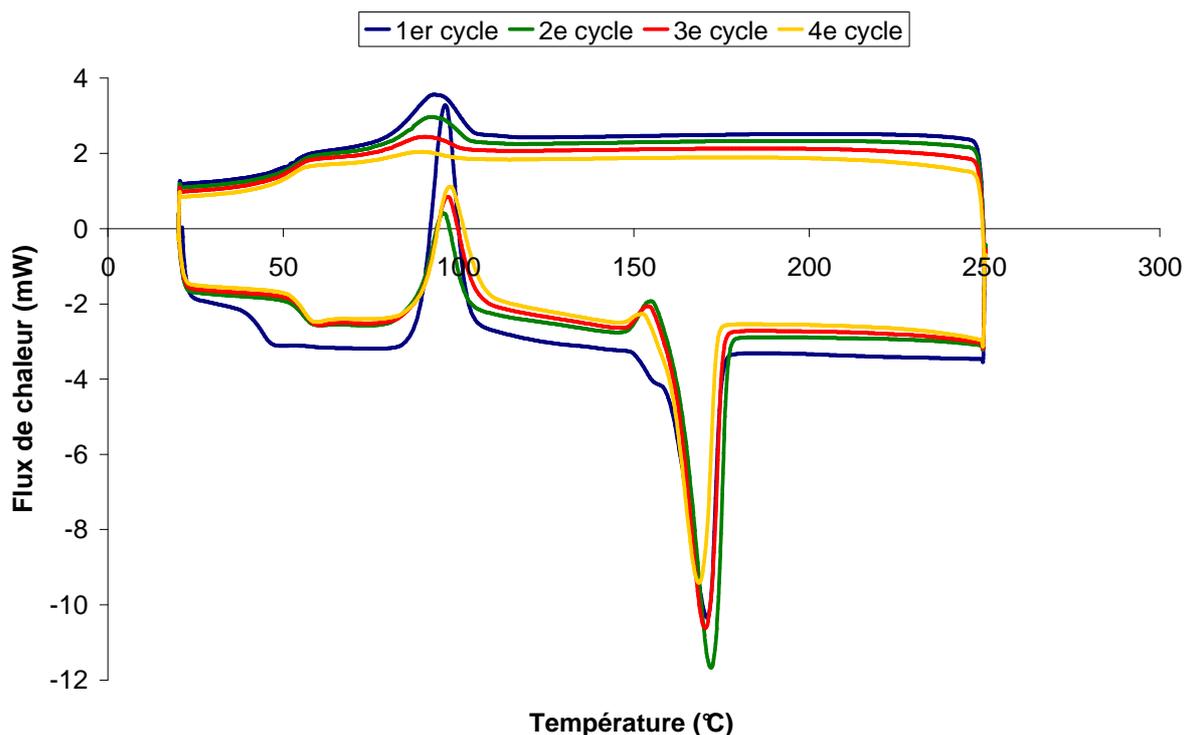


Figure 61 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PLLA- α -NTC 1%

Après une légère augmentation, passant de 170°C au premier cycle à 173°C au second cycle, la T_f diminue à 170°C puis 168°C aux troisième et quatrième cycles. Cela s'accompagne en parallèle d'une augmentation, puis d'une diminution de l'enthalpie de fusion ; évoluant de 34,5 J.g⁻¹ à 52 J.g⁻¹ puis 47 J.g⁻¹ et 35 J.g⁻¹. La température de cristallisation froide diminue de 97°C à 94°C, puis augmente jusqu'à atteindre 99°C. L'ensemble de ces observations semblent indiquer que le PLLA- α -NTC 1% adopte un comportement situé à mi-chemin entre le PLLA-NTC 1% et le PLLA- α . Pour être plus précis, le PLLA- α -NTC 1% est thermiquement plus stable que le PLLA-NTC 1%, car il montre moins de dégradation thermique aux différents cycles de chauffe et de refroidissement. Par contre, il est thermiquement moins stable que le PLLA- α qui lui ne montrait aucune dégradation lors de l'expérience conduite par DSC.

Au cours des différents cycles, le PDLLA- α -NTC 1% voit sa T_g augmenter de 44°C (premier cycle) à 51°C (quatrième cycle). Par rapport au PDLLA- α , la présence de nanotubes de carbone accélère la cinétique de cristallisation de la phase stéréocomplexe. En revanche, la température de fusion de cette phase cristalline diminue au cours des cycles. En effet, la T_f passe de 195°C à 178°C au cours des quatre cycles successifs. Les enthalpies de cristallisation diminuent également au cours des cycles (passant de 28J.g⁻¹ au premier cycle à 9J.g⁻¹ au troisième cycle).

Les enthalpies de fusion diminuent également, passant de 29J.g^{-1} au premier cycle à 17J.g^{-1} au quatrième cycle). Ces diminutions de la T_f et des enthalpies de cristallisation et de fusion sont très similaires à celles observées pour le PDLLA-NTC 1%. La diminution de l'enthalpie de fusion correspond qualitativement à une diminution du taux de cristallinité au fil des cycles.

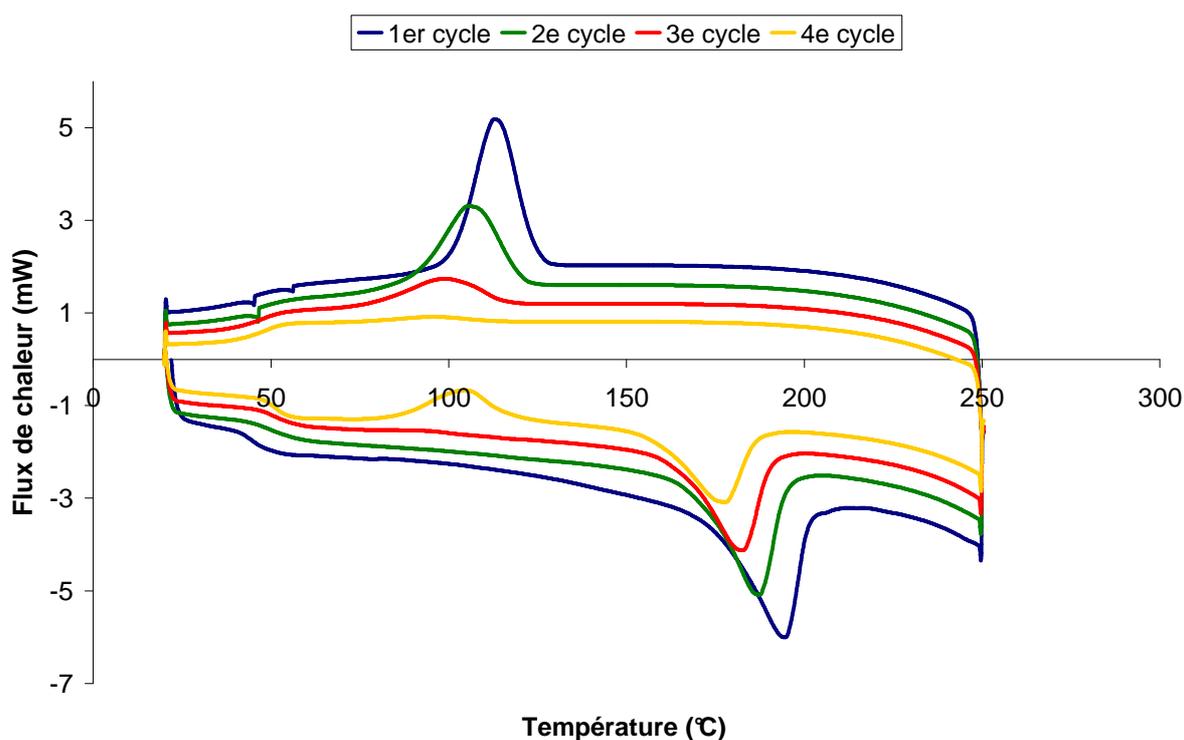


Figure 62 : Cycles de chauffe et de refroidissement par DSC du PDLLA- α -NTC 1%

Au vu des résultats pour le PLLA- α -NTC 1% et pour le PDLLA- α -NTC 1%, il semblerait que la présence de nanotubes de carbone combinée avec l' α -tropolone joue un effet antagoniste du point de vue de la préservation des phases cristallines homochirale et stéréocomplexe au fil des cycles. L'explication avancée pour cet effet antagoniste est que les nanotubes de carbone perturbent l'action de l' α -tropolone dans son rôle de désactivation du catalyseur. Ce phénomène a été discuté précédemment dans ce chapitre, lors de l'analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie. De ce fait, une quantité non négligeable de catalyseur est toujours présent sous forme active, ce qui dégrade la matrice au fil des cycles de chauffe et de refroidissement, comme dans le cas du PLLA, du PDLLA, du PLLA-NTC-1% et du PDLLA-NTC 1%.

II.D)4) Influence des températures de cycle

Dans le but de compléter l'étude de cristallinité dans les polylactides obtenus par extrusion réactive, de nouvelles expériences de DSC ont été conduites sur le PDLLA et le PDLLA- α . Celles-ci ont été réalisées sur six cycles de chauffe et de refroidissement à des températures maximales de 220°C, 230°C et 240°C. Ces températures ont été choisies car elles sont supérieures à la température de fusion du PDLLA et inférieures aux 250°C où la matrice polymère était thermiquement dégradée. Cette démarche permet d'étudier l'influence de la température sur l'évolution de la cristallinité en présence du catalyseur actif (PDLLA) ou après désactivation du catalyseur par l' α -tropolone (PDLLA- α). Complétés avec les données déjà obtenues à 250°C, l'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 18 et le Tableau 19.

Température de chauffe	220°C	230°C	240°C	250°C
	T_f (°C)			
1 ^{er} cycle	200	200	200	200
2 ^e cycle	208	208	201	191
3 ^e cycle	207	207	190	185
4 ^e cycle	206	205	185	183
5 ^e cycle	205	203	183	179
6 ^e cycle	203	200	181	176

Tableau 18 : Évolution de la température de fusion au fil des cycles en fonction de la température de chauffe pour le PDLLA

À des températures de chauffe maximales de 220°C et 230°C, la T_f du PDLLA augmente de 200°C jusque 208°C en passant du premier au second cycle. Puis, lors des cycles suivants, la T_f diminue jusqu'à atteindre 203°C et 200°C respectivement. À des températures de chauffe de 240°C et 250°C, ce même PDLLA ne présente qu'une diminution de sa T_f en fonction des cycles successifs (à l'exception du passage du premier au second cycle pour la température de chauffe de 240°C où la T_f est stable en évoluant de 200°C à 201°C).

Dans le cas du PDLLA- α , la T_f n'augmente pas. Elle demeure stable à 200°C en fonction des cycles pour une température de chauffe maximale de 220°C. Dans les autres cas, elle diminue de 3°C, 7°C et 14°C pour des températures de chauffe respectives de 230°C, 240°C et 250°C.

Température de chauffe	220°C	230°C	240°C	250°C
	T _f (°C)			
1 ^{er} cycle	200	200	200	200
2 ^e cycle	200	199	198	197
3 ^e cycle	200	198	197	193
4 ^e cycle	200	198	197	189
5 ^e cycle	200	197	195	187
6 ^e cycle	199	197	193	186

Tableau 19 : Évolution de la température de fusion au fil des cycles en fonction de la température de chauffe pour le PDLLA- α

Aucune augmentation de la T_f n'est observée pour la phase cristalline stéréocomplexe dans le PDLLA- α , et cela quelle que soit la température maximale du traitement thermique. Cependant, l'évolution de la T_f est moins importante en valeur absolue que pour le PDLLA, en comparant des températures de chauffe équivalentes.

D'une manière générale, ces résultats indiquent que le catalyseur toujours actif et la température de chauffe joueraient un rôle important dans les réactions de transestérification. Le catalyseur actif permettrait des réactions de transestérification à des températures comprises entre 220°C et 250°C. Par ailleurs, lorsque le catalyseur serait désactivé par l' α -tropolone, les réactions de transestérification seraient beaucoup plus limitées. En d'autres termes, l'octanoate d'étain sous forme active accélérerait la cinétique des réactions de transestérification qui se produisent dans un poly lactide multibloc. Cela entraînerait une dispersion plus homogène des unités L et D sur les chaînes de PDLLA. Le PDLLA tendrait alors à passer progressivement d'un « multibloc » (présentant une cristallinité de type stéréocomplexe) à un PDLLA issu de l'extrusion réactive d'un mélange de racémique de L-lactide et de D-lactide (présentant un caractère purement amorphe). Cela entraînerait de ce fait une diminution progressive du taux de cristallinité et une perte progressive de la forme stéréocomplexe de la cristallinité, ce qui se répercuterait par une diminution progressive de la T_f.

II.D)5) Conclusion

Les études précédentes montrent que trois effets exercent une influence sur la T_g :

- Le taux de lactide résiduel diminue la T_g en jouant un rôle de plastifiant.

- La cristallinité exerce un changement de dynamique moléculaire qui perturbe le mouvement des chaînes et augmente la T_g .
- La dégradation thermique de la matrice diminue la T_g .

Pour obtenir un polylactide disposant d'une T_g élevée, il est donc important de choisir une matrice dont le taux de lactide résiduel est très faible, dont le taux de cristallinité est élevé et qui possède une stabilité thermique plus élevée.

L'octanoate d'étain sous forme active diminue la T_f des phases cristallines homochirale et stéréocomplexe des polylactides en diminuant la stabilité thermique des polylactides. De plus, ce catalyseur sous forme active pourrait également accélérer la cinétique des réactions de transestérification, ce qui diminuerait la T_f de la phase cristalline stéréocomplexe.

L'étude a également montré qu'une fois le catalyseur désactivé et sous le seuil de 230°C, le PDLLA conservait de manière satisfaisante sa cristallinité de type stéréocomplexe. Pour le PLLA dont le catalyseur a été désactivé, le seuil de conservation de la phase cristalline homochirale est de 250°C. Toutefois, la stabilité du caractère cristallin obtenue par la désactivation du catalyseur est diminuée de façon significative lors de l'ajout de NTC. Ce constat devient très significatif pour le PDLLA- α -NTC 1% avec des cycles de chauffe à 250°C. Cela s'explique par la présence des impuretés des NTC contenant des oxydes métalliques qui forment des complexes avec l' α -tropolone et l'empêchent de désactiver le catalyseur.

En absence de l' α -tropolone, l'incorporation de nanotubes de carbone accélère la cinétique de cristallisation des phases homochirale et stéréocomplexe.

II.E) Étude de la répartition des motifs L et D dans les polylactides multiblocs

L'étude réalisée par DSC a montré que la répartition des motifs L et D au sein des polylactides multiblocs, nanochargés ou non, évoluait en fonction des traitements thermiques subis et exerçait une influence sur les propriétés cristallines des matériaux.

Cela est d'ailleurs cohérent avec les travaux réalisés dans le cadre du chapitre III qui ont montré qu'un polylactide multibloc obtenu par extrusion réactive cristallisait dans une phase de type stéréocomplexe tandis qu'un polylactide obtenu par une extrusion réactive réalisée à partir d'un mélange racémique de L-lactide et de D-lactide conduisait à la formation

d'un polylactide totalement amorphe. La littérature indique que des réactions de transestérification seraient à l'origine de ces variations dans la répartition de ces motifs [29].

En conséquence, cette section présente l'étude réalisée sur la caractérisation par RMN ^{13}C liquide de la répartition des motifs L et D au sein des polylactides multiblocs obtenus par extrusion réactive. Ces travaux permettent de relier l'évolution de la cristallinité en fonction de l'évolution de la répartition des motifs L et D. Enfin, cette partie de l'étude se conclut par l'évaluation des rôles joués par le catalyseur actif et de la température dans la cinétique du processus de transestérification.

II.E)1) Caractérisation par RMN ^{13}C

La littérature indique que la RMN ^{13}C en phase liquide est une technique adaptée à l'analyse de la répartition des motifs L et D au sein d'un polylactide [29,134,135]. Le protocole expérimental employé est décrit dans le chapitre II. Les échantillons analysés sont le PLLA, le « PDLLA racémique » (correspondant au « PDLLA 1 étape » décrit dans le chapitre III) et le PDLLA (correspond au « PDLLA 2 étapes » décrit dans le chapitre III). La Figure 64 représente les spectres obtenus pour chacun de ces échantillons.

L'ensemble des échantillons montre un pic à 170 ppm. Le PDLLA montre également un épaulement à 169,9 ppm, ainsi qu'un pic à 169,7 ppm et un autre à 169,5 ppm. Quant au PDLLA racémique, il montre également un épaulement à 169,9 ppm et un pic à 169,5 ppm. En revanche, entre 169,8 et 169,6 ppm, il montre un massif de trois pics. L'ensemble des pics présent dans cette région du spectre est attribuable à la fonction ester du polylactide qui se situe à 170 ppm pour un PLLA contenant uniquement des motifs L et une quantité négligeable de motifs D [110]. Les pics présentant un décalage par rapport à cette référence de 170 ppm sont dus à l'alternance de motifs L et D, selon des séquences plus ou moins longues [29,135]. L'isotacticité et la syndiotacticité des chaînes influent sur la valeur du déplacement chimique. La littérature décrit par « m » une paire de motifs isotactiques (« LL » ou « DD ») et par « r » une paire de motifs syndiotactiques (« LD » ou « DL »). Ainsi, un sigle « mmmmm » correspond à « LLLLLL » ou « DDDDDD ». Un sigle « rrrrr » correspond à « LDLDL » ou « DLDL ». Un sigle « mrrmmr » correspond à « LLDDDL » ou « DDLDDL ». La Figure 63 schématise cette nomenclature.



Figure 63 : Nomenclature d'un segment « LLDDDL » / « mrmrmr »

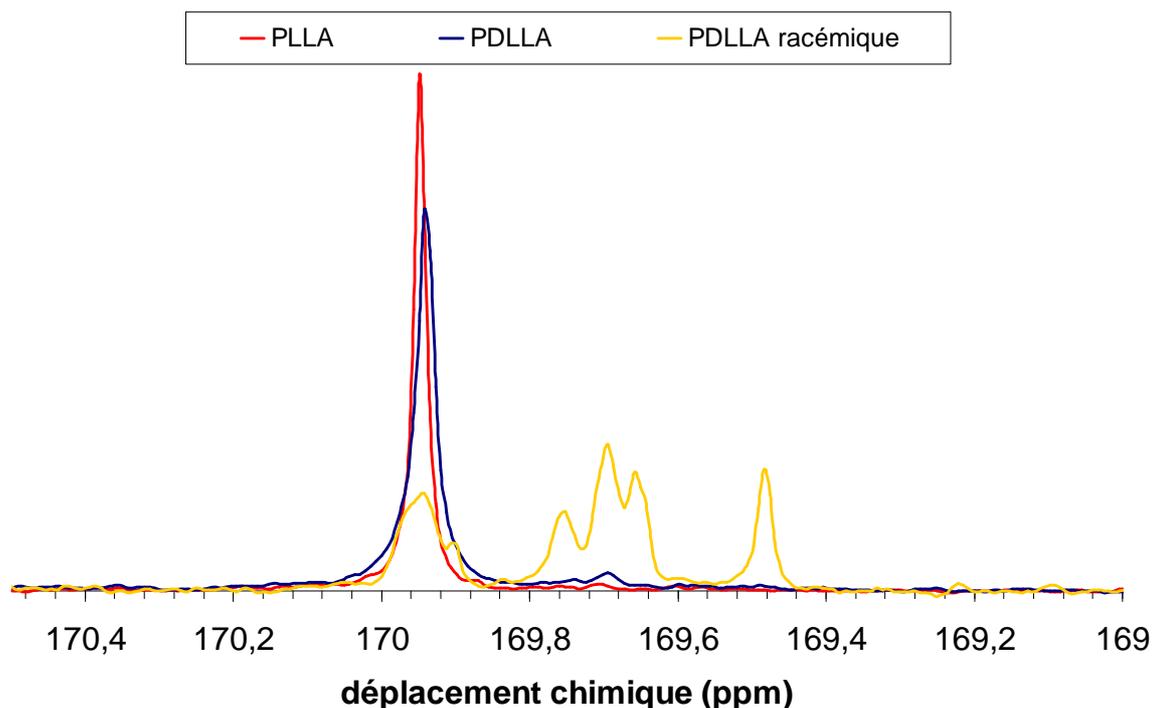


Figure 64 : Spectre RMN ¹³C liquide du PLLA, du PDLLA et du PDLLA racémique entre 169ppm et 170,5ppm

À 170 ppm, le signal indique la présence de segments ne contenant pas ou peu de syndiotacticité (Figure 64). Ce sont principalement des segments de type « mmmmm » ou « mmmmr ». L'épaule à 169,9 ppm est attribué à des segments de type « rmmmr » (Figure 64). L'ensemble des pics compris entre 169,6 ppm et 169,8 ppm est attribué à différents segments de type « mmmrm », « mrmmm », « mmmrm », « mmmrm », « rmmrm », « rmmrm » ou « mmmrm » [29,109,135]. Enfin, le pic à 169,5 ppm n'est pas décrit dans la littérature. Toutefois, le PDLLA racémique montre deux pics situés à environ 69,3 ppm et 69,5 ppm qui sont attribuables au carbone asymétrique (Figure 65).

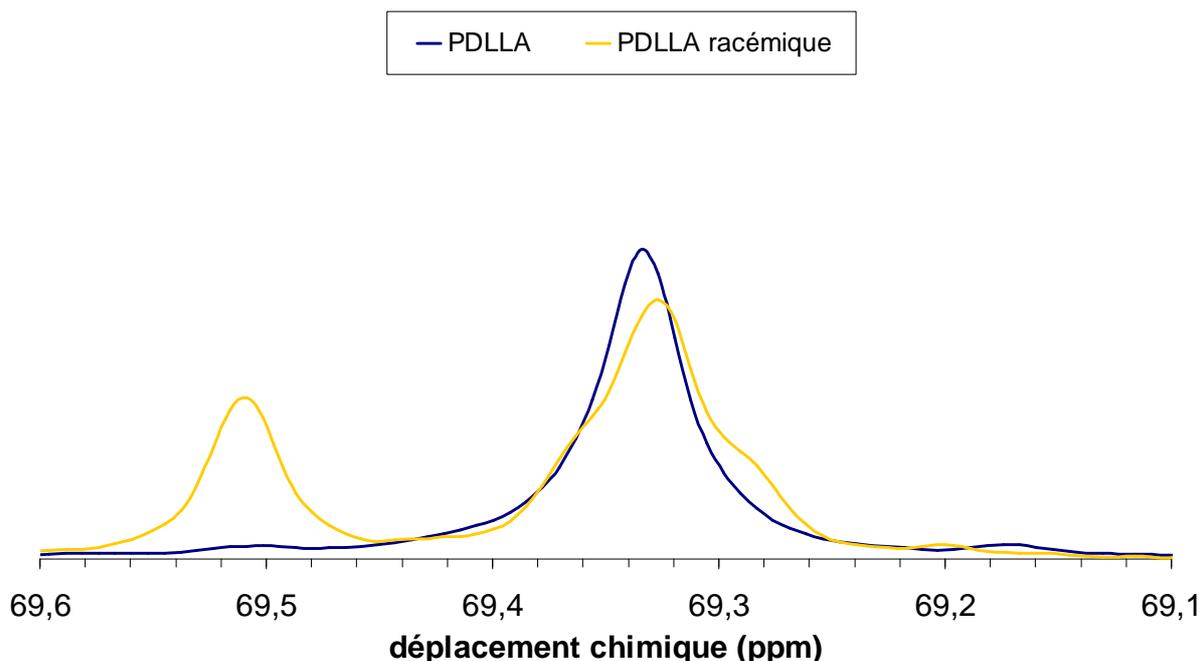


Figure 65 : Spectre RMN ^{13}C liquide du PDLLA et du PDLLA racémique entre 69,1ppm et 69,6ppm

Le signal à 69,3 ppm est très large et comprend un épaulement juste avant 69,3 ppm. Or, Kasperczyk et al. montre que les signaux vers 69,5 ppm correspondent à des segments de très forte syndiotacticité de type « rrm » et « rrr » [136]. Cela indique donc que le PDLLA racémique montre également des segments à très forte syndiotacticité. Dans le cas présent, le signal à 69,5 ppm montre une aire correspondante à 16% de l'aire cumulée de l'ensemble des signaux présents entre 69,0 ppm et 69,6 ppm. Le signal à 69,5 ppm montre une aire correspondante à 18% de l'aire cumulée de l'ensemble des signaux présents entre 69,0 ppm et 69,6 ppm. Il est donc possible d'en déduire que le signal à 69,5 ppm correspond à des segments présentant une forte syndiotacticité.

Par ailleurs, si le PDLLA racémique montre des segments de type « rrm » et « rrr », autrement dit des « LDLL » (ou « DLDD ») et des « LDLD » (ou « DLDL »), cela montre de manière indiscutable qu'une réaction de transestérification s'est déroulée durant la polymérisation par extrusion réactive. En effet, le lactide étant constitué de deux unités monomères (« LL » dans le cas du L-lactide et « DD » dans le cas du D-lactide), il est impossible d'obtenir un motif « L » ou « D » isolé dans un segment de chaîne en l'absence de réaction de transestérification.

II.E)2) Caractérisation par RMN ^{13}C de la transestérification

Afin d'analyser l'évolution de la répartition des motifs L et D par transestérification au sein des chaînes polylactides, la caractérisation par RMN ^{13}C a été réalisée sur du PDLLA ayant subi différents traitements thermiques. L'objectif de cette partie de l'étude consiste à provoquer des réactions de transestérification sur une quantité limitée d'échantillon. L'étude a été réalisée à une température d'isotherme de 240°C pour des durées de 90 min et 180 min. Les résultats sont présentés sur la Figure 66 et sont regroupés dans le Tableau 20.

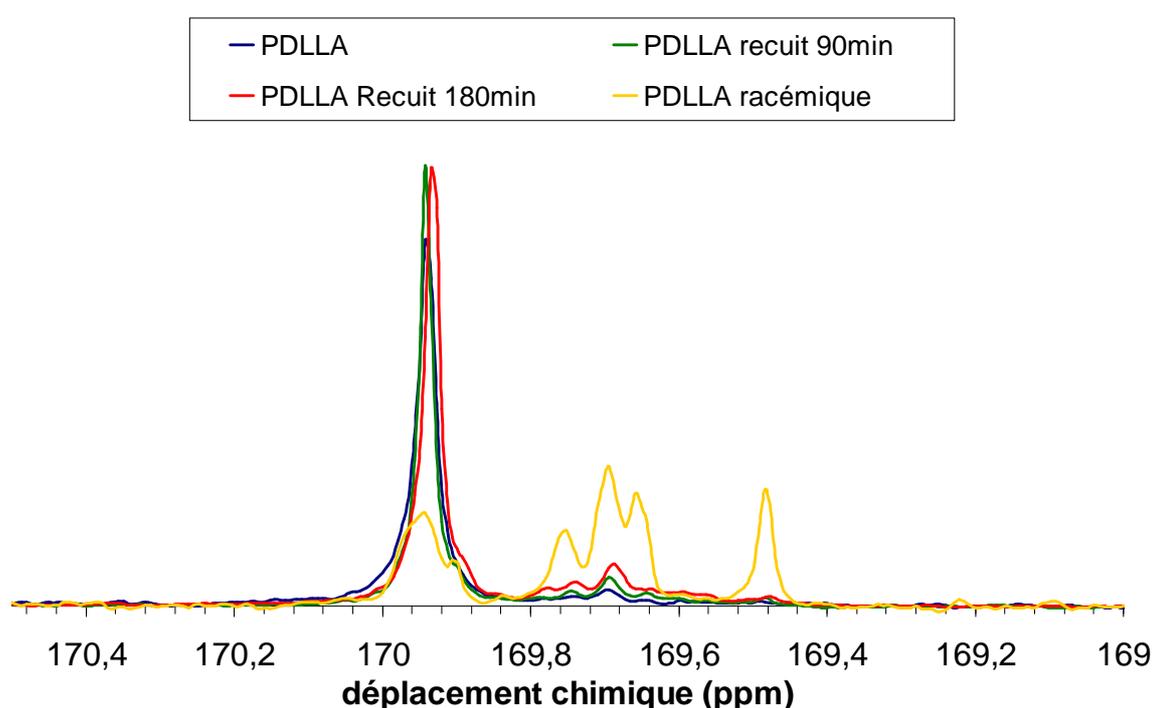


Figure 66 : Spectres RMN ^{13}C du PDLLA avant et après traitements thermiques

Temps d'isotherme (min)	Aires de pics relatives (% \pm 0,5)		
	169,9 à 170,1ppm	169,6 à 169,8ppm	169,5ppm
0	88	11	1
90	80	17	3
180	75	22	3

Tableau 20 : Caractérisation par RMN ^{13}C de l'évolution de la répartition des motifs L et D dans le PDLLA

À l'instar du PDLLA, les PDLLA ayant subi un traitement thermique de 90 min ou 180 min montrent des signaux à 169,5 ppm et 170 ppm, ainsi qu'un massif entre 169,6 ppm et

169,8 ppm. Les rapports des aires des différents signaux permettent de quantifier les types de segments présentant une syndiotacticité variée. Le PDLLA montre un taux de 88% de segments à forte isotacticité (« mmmmm » et « mmmmr ») et des taux de 11% et 1% de segments à syndiotacticité moyenne ou élevée. Le PDLLA ayant subi un traitement thermique de 90min montre un taux de segments à forte isotacticité de l'ordre de 80%, ainsi que des taux de 17% et 3% pour les segments présentant une syndiotacticité plus élevée. Après un traitement thermique de 180 min, cette tendance s'accroît et les taux sont respectivement de 75%, 22% et 3%.

De ce fait, au fil des traitements thermiques, la quantité de segments présentant une forte isotacticité diminue au profit d'une augmentation de la quantité de segments présentant une forte syndiotacticité. Cela montre donc qu'il y a une évolution de la répartition des motifs L et D au sein des chaînes polylactide qui s'explique par les réactions de transestérification qui se produisent lors des traitements thermiques. Plus les réactions de transestérification sont nombreuses et plus le PDLLA se transforme progressivement en un matériau comparable au PDLLA racémique qui possède des chaînes à très forte syndiotacticité. Il a été montré au chapitre I que le PDLLA racémique présentait un caractère totalement amorphe. Cela confirme donc l'hypothèse selon laquelle les traitements thermiques entraînent des réactions de transestérification dans le PDLLA et conduisent à une perte du caractère cristallin de type stéréocomplexe.

Par ailleurs, l'analyse par DSC a révélé que la désactivation du catalyseur actif par l'ajout de l' α -tropolone préservait la température de fusion de la phase cristalline de type stéréocomplexe par rapport au PDLLA simple et cela à différentes températures de chauffe. L'hypothèse d'une diminution de la cinétique de transestérification occasionnée par la désactivation du catalyseur a été avancée. Afin de valider cette hypothèse, la même étude que celle réalisée pour la mise en évidence de l'évolution de la répartition des motifs L et D par transestérification a été conduite sur le PDLLA- α . Les résultats sont présentés sur la Figure 67 et sont regroupés dans le Tableau 21.

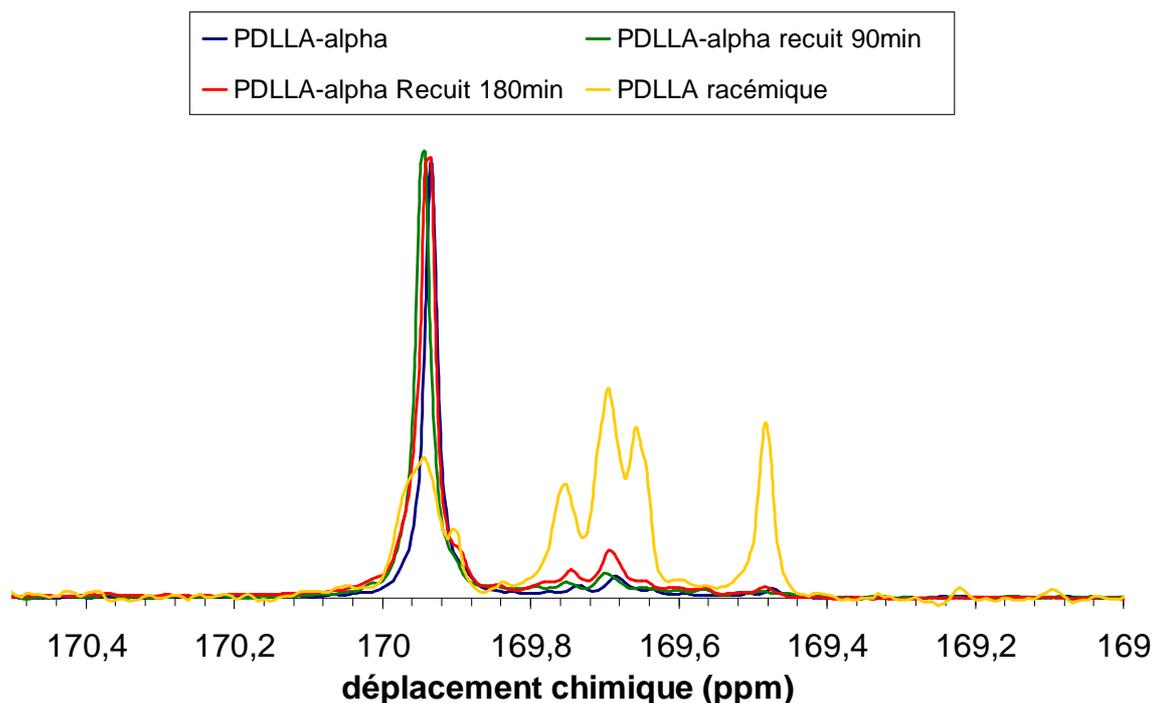


Figure 67 : Spectre RMN ¹³C du PDLLA-α après traitements thermiques

Temps d'isotherme (min)	Aires de pic relatives (% ± 0,5)		
	169,9 à 170,1ppm	169,6 à 169,8ppm	169,5ppm
0	88	11	1
90	84	14	1
180	77	21	2

Tableau 21 : Caractérisation par RMN ¹³C de l'évolution de la répartition des motifs L et D dans le PDLLA-α

Pour le taux de segments isotactiques, le PDLLA montre une diminution de 88% à 84% puis 77% en fonction de la durée du traitement thermique. Les taux de segments à forte syndiotacticité évoluent, quant à eux, de 11% à 14% puis 21% et de 1% à 2%. Cela montre que les chaînes polylactides ont une moins grande syndiotacticité après le traitement thermique à 90 min lorsque le catalyseur est désactivé que lorsqu'il est actif. De ce fait, cela valide l'hypothèse formulée précédemment et indiquant que la désactivation du catalyseur par l'α-tropolone diminue les réactions de transestérification et permettent de conserver le caractère cristallin de type stéréocomplexe dans un polylactide multibloc obtenu par extrusion réactive. Toutefois, lorsque le traitement thermique est trop long ou réalisé à une température trop élevée, les réactions de transestérification se produisent alors sans l'aide du catalyseur (Figure 68).

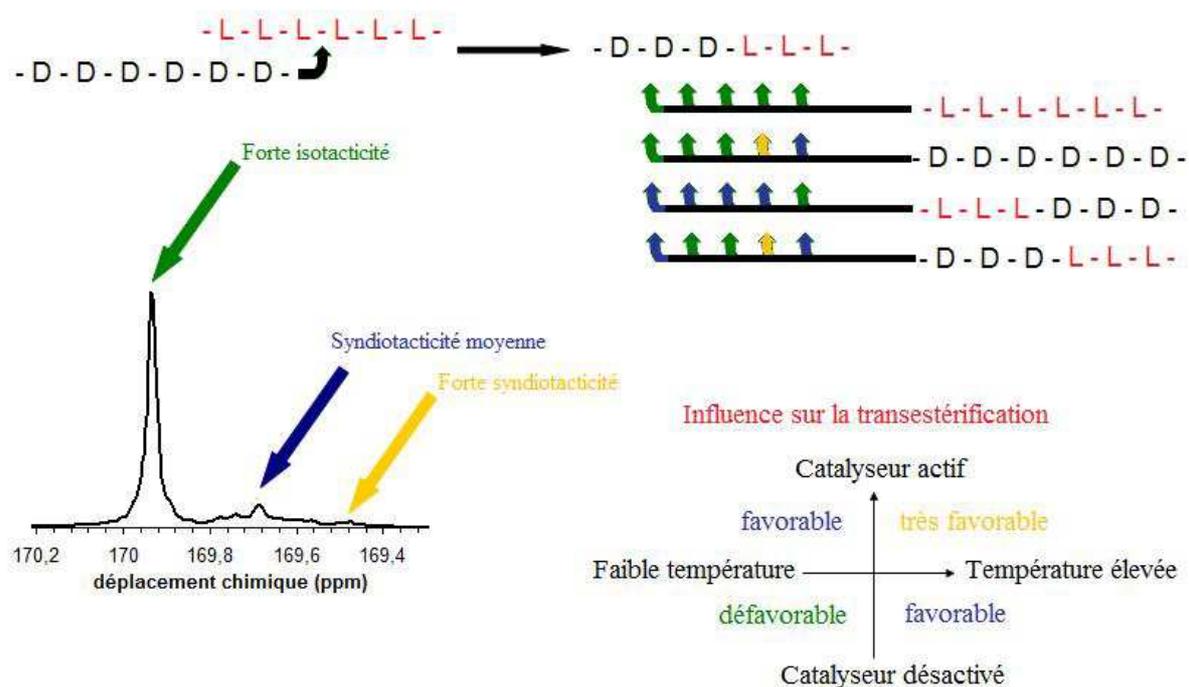


Figure 68 : Mécanismes de transestérification dans les polylactides

III. Réaction au feu des polylactides nanocomposites

Les nanotubes de carbone et l' α -tropolone ont été introduits dans le but d'améliorer la stabilité thermique des matériaux et d'améliorer leurs propriétés de retard au feu. Cette partie de l'étude traite de l'évaluation de la réaction au feu des différents polylactides, nanochargés et/ou stabilisés, dans le cadre du scénario feu matérialisé par le PCFC.

De façon analogue à l'étude portant sur l'analyse de la stabilité thermique, cette section s'articulera autour de trois parties. La première concernera la réaction au feu des polylactides nanochargés. La seconde s'intéressera aux cas des polylactides dont le catalyseur a été désactivé. Quant à la troisième, elle traitera des polylactides dont l'incorporation des nanotubes de carbone a été combinée avec la désactivation du catalyseur.

III.A) Réaction au feu

III.A)1) Réaction au feu de polylactides nanocomposites

Le PLLA-NTC 1% et le PDLLA-NTC 1% ont été testés au PCFC. Les résultats obtenus sont présentés sur Figure 69 et le Tableau 22.

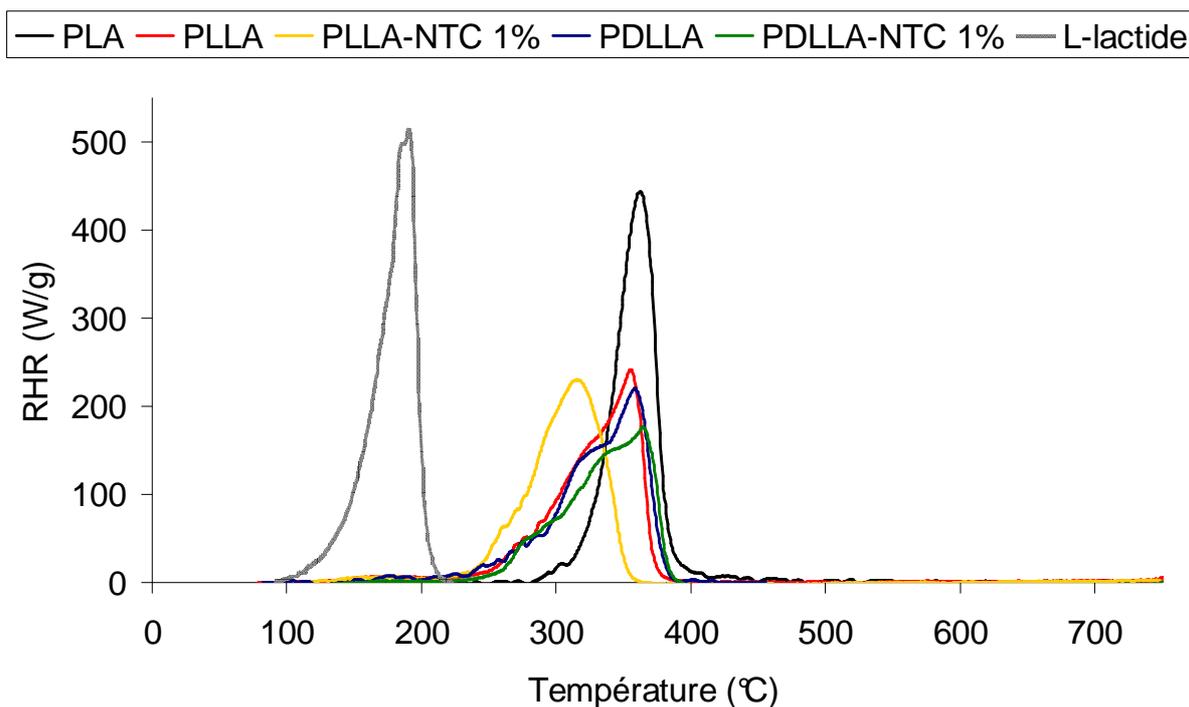


Figure 69 : Évaluation par PCFC des propriétés feu des polylactides nanochargés ou non

Échantillons	pRHR		THR (kW.g ⁻¹)
	Température (°C)	Flux de chaleur (W.g ⁻¹)	
PLA	368	461	31,1
PLLA	357	231	30,9
PLLA-NTC 1%	318	228 (-1%)	31,3 (+1%)
PDLLA	360	217	28,9
PDLLA-NTC 1%	366	174 (-20%)	26,5 (-10%)

Tableau 22 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour les polylactides nanochargés ou non

Le PLLA-NTC 1% montre un pRHR de 228 W.g⁻¹ à une température de 318°C. Par comparaison avec le pRHR du PLLA, cela correspond à une diminution de la stabilité thermique de 39°C, pour un pRHR du même ordre de grandeur (2% de diminution). Le THR du PLLA-NTC 1% est de 31,3 kW.g⁻¹, ce qui peut être considéré comme équivalent au THR du PLLA (30,9 kW.g⁻¹) compte tenu de l'erreur expérimentale. L'incorporation des NTC dans le PLLA diminue la stabilité thermique du matériau final, ce qui peut être considéré comme une diminution de la résistance au feu dans le scénario du PCFC. En revanche, le PDLLA-NTC 1% a un pRHR à 366°C, ce qui est supérieur de 6°C au pRHR du PDLLA. Les flux de chaleur respectifs sont de 174 W.g⁻¹ pour le PDLLA-NTC 1% et de 217 W.g⁻¹ pour le PDLLA. Cela correspond à une diminution du pRHR de l'ordre de 25%. Le THR du PDLLA-NTC 1% est à 26,5 kW.g⁻¹. Par comparaison avec le THR du PDLLA qui est à 28,9 kW.g⁻¹, cela correspond à une diminution d'un peu moins de 10%. Ces trois facteurs indiquent que l'incorporation de 1% en masse de NTC dans le PDLLA améliore les propriétés feu de la matrice dans les conditions du PCFC par rapport au PDLLA vierge.

III.A)2) Réaction au feu des polylactides stabilisés par l' α -tropolone

Les tests de réactions au feu par PCFC ont également été conduits sur les échantillons dont le catalyseur a été désactivé par l' α -tropolone. Les résultats obtenus pour le PLLA- α et le PDLLA- α sont présentés sur la Figure 70 et regroupés dans le Tableau 23.

Le PLLA- α a un pRHR de 381 W.g⁻¹ à 367°C, pour un THR de 31,5 kW.g⁻¹. Le PDLLA- α a un pRHR de 354 W.g⁻¹ à 365°C, pour un THR de 30,3 kW.g⁻¹. Par rapport aux références de PLLA et de PDLLA, les échantillons au catalyseur désactivé montrent des propriétés feu moins intéressantes du point de vue du pRHR (température et RHR).

Toutefois, comme cela avait été montré dans le chapitre III, par rapport au PLA commercial, le PLLA et le PDLLA ont des valeurs de RHR réduites de façon « artificielle ». En effet, le catalyseur actif entraîne une accélération de la cinétique de dégradation et une diminution de la stabilité thermique de la matrice, ce qui entraîne une dégradation plus rapide du matériau. Il en résulte alors un dégagement de chaleur se produisant sur une plus longue durée de temps et débutant à plus basse température.

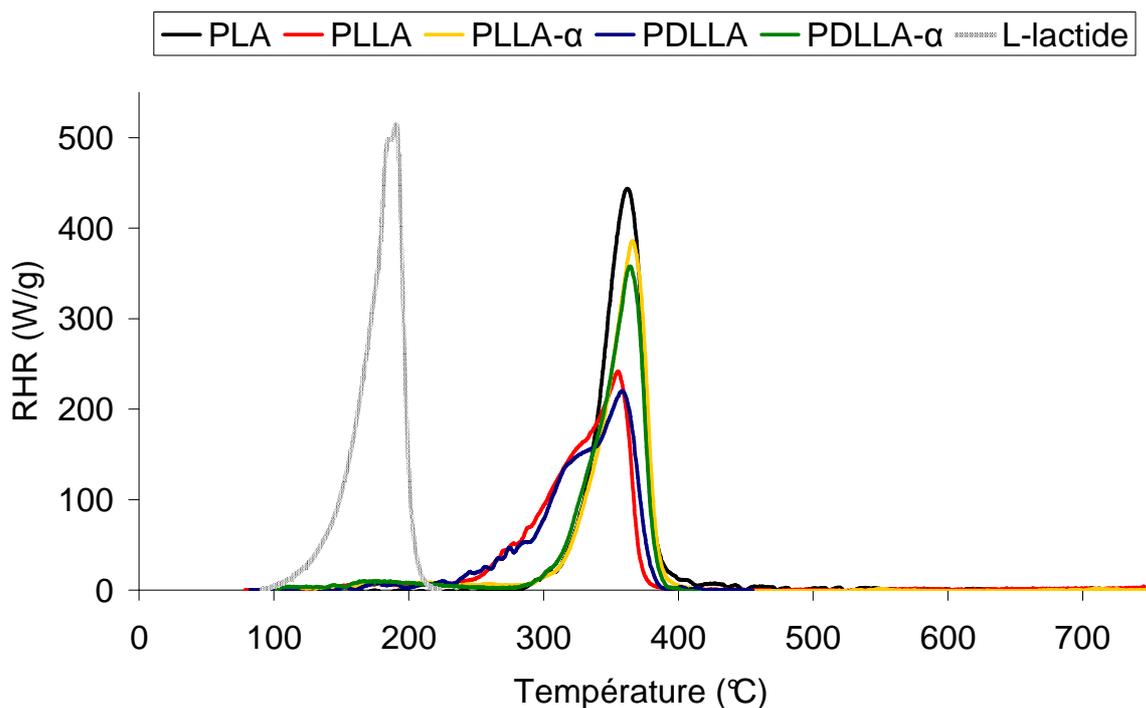


Figure 70 : Évaluation par PCFC des propriétés feu des poly lactides dont le catalyseur a été désactivé ou non

Échantillons	pRHR		THR (kW.g ⁻¹)
	Température (°C)	Flux de chaleur (W.g ⁻¹)	
PLA	368	461	31,1
PLLA	357	231	30,9
PLLA-α	367	381 (+65%)	31,5 (+2%)
PDLLA	360	217	28,9
PDLLA-α	365	354 (+63%)	30,3 (+5%)

Tableau 23 : Données obtenues par PCFC pour les poly lactides dont le catalyseur a été désactivé ou non

En désactivant le catalyseur à l'aide de l' α -tropolone, les résultats obtenus pour le PLLA- α et le PDLLA- α indiquent deux choses. Premièrement, la désactivation du catalyseur permet bien d'obtenir un profil de courbe de RHR similaire à celui du PLA commercial. Cela corrobore l'ensemble des autres éléments obtenus indiquant que le catalyseur actif joue un rôle important dans la dégradation du poly lactide. Deuxièmement, après désactivation du catalyseur, le pRHR est plus faible pour le PLLA- α et le PDLLA- α que pour le PLA. Cependant, le THR de ces trois matériaux est quasiment équivalent (les différences observées sont dans la marge d'erreur liée à la mesure). La différence de pRHR s'explique donc uniquement par la présence de lactide résiduel dans le PLLA- α et le PDLLA- α . Autrement dit,

à masse de polylactide constante, le PLLA- α et le PDLLA- α ont des propriétés feu proches de celles du PLA commercial dans le cadre du scénario établi par les conditions du PCFC.

En conclusion, la désactivation du catalyseur par l' α -tropolone améliore les propriétés feu des matrices PLLA et PDLLA obtenues par extrusion réactive.

III.A)3) Réaction au feu de polylactides nanocomposites stabilisés par l' α -tropolone

Après avoir analysé l'influence des nanotubes de carbone dans le PLLA (diminution des propriétés feu) et le PDLLA (amélioration des propriétés feu) et après avoir analysé l'influence de la désactivation du catalyseur (amélioration des propriétés feu), cette partie de l'étude de la réaction au feu s'achève par le test des échantillons de PLLA- α -NTC 1% et de PDLLA- α -NTC 1%. Cela permettra d'étudier l'impact de l'incorporation des NTC suivie de la désactivation du catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 71 et le Tableau 24.

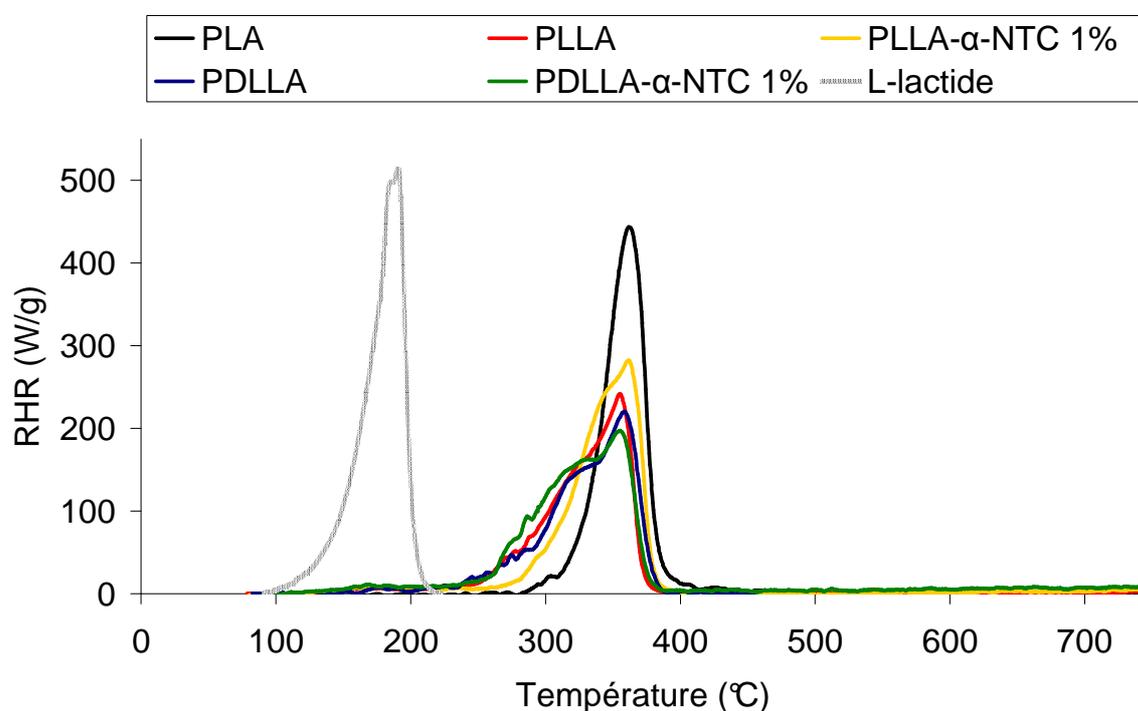


Figure 71 : Évaluation par PCFC des propriétés feu des polylactides nanochargés ou non et dont le catalyseur a été désactivé ou non

Le PLLA- α -NTC 1% a un pRHR de 280 W.g⁻¹ à 363°C, pour un THR de 32,7 kW.g⁻¹, tandis que le PDLLA- α -NTC 1% a un pRHR de 195 W.g⁻¹ à 357°C, pour un THR de 32,9 kW.g⁻¹. Par rapport au PLLA, le PLLA- α -NTC 1% montre une très légère augmentation de la température de libération des gaz combustibles, mais une forte augmentation du pRHR (+20%) et une légère augmentation du THR (+5%). Cela montre une diminution des propriétés feu. Par rapport au PLLA-NTC 1%, le PLLA- α -NTC 1% montre une hausse de la température de libération des gaz combustibles.

Échantillons	pRHR		THR (kW.g ⁻¹)
	Température (°C)	Flux de chaleur (W.g ⁻¹)	
PLA	368	461	31,1
PLLA	357	231	30,9
PLLA- α -NTC 1%	363	280 (+21%)	32,7 (+6%)
PDLLA	360	217	28,9
PDLLA- α -NTC 1%	357	195 (-10%)	32,9 (+14%)

Tableau 24 : Données caractéristiques obtenues par PCFC des polylactides nanochargés ou non et dont le catalyseur a été désactivé ou non

Néanmoins, toujours par rapport au PLLA-NTC 1%, le PLLA- α -NTC 1% montre une hausse du pRHR et du THR. Par rapport au PLLA- α , la température de libération des gaz combustibles est légèrement plus basse, mais le pRHR est également beaucoup plus bas (-25%). En revanche, le THR est toujours plus élevé. En conséquence, le PLLA- α -NTC 1% se trouve entre le PLLA-NTC 1% et le PLLA- α en termes de réaction au feu. En d'autres termes, l'incorporation de nanotubes de carbone au cours de l'extrusion réactive du PLLA entraîne une diminution des propriétés feu dans le cadre du scénario du PCFC. La désactivation du catalyseur à la fin de l'extrusion réactive du PLLA améliore les propriétés feu. La combinaison de l'incorporation des nanotubes de carbone et de la désactivation du catalyseur améliore les propriétés feu par rapport au PLLA-NTC 1%, mais les diminue par rapport au PLLA- α . Cela est cohérent avec le fait que la présence de nanotubes de carbone perturbe l'action de l' α -tropolone dans la désactivation du catalyseur, comme cela a été discuté précédemment dans ce chapitre. Par comparaison avec le PDLLA, le PDLLA- α -NTC 1% a un pRHR à une température légèrement inférieure (357°C contre 360°C) associé à une faible diminution du pRHR (195 W.g⁻¹ contre 217 W.g⁻¹) de l'ordre de 10%. En revanche, le THR du PDLLA- α -NTC 1% est environ 5% plus élevé que le THR du PDLLA. De ce fait, du point

de vue de la température de libération des gaz combustibles et du pRHR, le PDLLA- α -NTC 1% présente des propriétés feu légèrement meilleures ou similaires au PDLLA dans les conditions du PCFC. En tenant compte du THR, le PDLLA- α -NTC 1% présente de moins bonnes propriétés feu que le PDLLA. Par rapport au PDLLA-NTC 1%, le PDLLA- α -NTC 1% présente une température de libération des gaz combustibles plus faible (-9°C), un pRHR plus élevé (+10%) et un THR beaucoup plus élevé (+25%). Par rapport à cette référence, les propriétés feu du PDLLA- α -NTC 1% sont nettement dégradées.

En comparaison avec le PDLLA- α , le PDLLA- α -NTC 1% a un pRHR à une température moins élevée (-8°C), un pRHR plus faible (-45%) et un THR plus élevé (+10%). Du point de vue du RHR, le PDLLA- α -NTC 1% présente en apparence des propriétés feu améliorées. Mais comme cela a été discuté précédemment, le PDLLA- α présente l'avantage de se rapprocher du PLA commercial en termes de propriétés feu et sa température de libération des gaz combustibles est beaucoup plus élevée. Or, la courbe de RHR du PDLLA- α -NTC 1% est beaucoup plus éclatée que celle du PDLLA- α et son allure se rapproche de celle du PDLLA. Cela n'est dû qu'à la présence du catalyseur actif qui dégrade la matrice PDLLA- α -NTC 1% beaucoup plus rapidement que dans le cas du PDLLA- α . D'un point de vue global, le THR et la température de libération des gaz combustibles sont dans ce cas précis plus importants que le RHR. Donc le PDLLA- α -NTC 1% présente de moins bonnes propriétés feu que le PDLLA-NTC 1% et que le PDLLA- α . L'effet antagoniste des NTC sur l'action de l' α -tropolone se traduit par une diminution des propriétés feu au test PCFC. Ce phénomène est le même que celui se produisant dans le cas du PLLA- α -NTC 1% discuté dans la partie précédente, sauf qu'il est beaucoup plus important.

III.B) Conclusion

Il ressort de l'étude de stabilité thermique et des tests au feu que les nanotubes de carbone incorporés durant le procédé d'extrusion réactive exercent des effets différents suivant le type de matrice polylactide formé. Dans le cas du PLLA, l'augmentation de la stabilité thermique est très faible et les propriétés feu ne sont pas améliorées. Dans le cas du PDLLA, la stabilité thermique est augmentée et les propriétés feu améliorées.

L'utilisation de l' α -tropolone pour désactiver l'octanoate d'étain à la fin du procédé d'extrusion réactive conduit à une remarquable stabilisation thermique des polylactides (PLLA comme PDLLA). Cela se répercute également sur les propriétés feu de ces mêmes

matrices polylactides dont la courbe de flux de chaleur adopte globalement le même comportement que celle du PLA commercial de référence.

Malheureusement, l'incorporation des nanotubes de carbone au cours du procédé d'extrusion réactive perturbe l'action de l' α -tropolone. Il en résulte une quantité non négligeable de catalyseur toujours présent sous forme active dans la matrice, ce qui diminue la stabilité thermique et diminue les propriétés feu des matériaux polylactides formés. Cet effet antagoniste est plus prononcé dans le cas du PDLA que dans le cas du PLLA.

IV. Conclusion

La présence de nanotubes de carbone au sein du PLLA et du PDLA accélère la cinétique de cristallisation des phases homochirale et stéréocomplexe respectivement présentes dans ces matrices polylactides. De ce fait, en augmentant la cristallinité de ces polylactides, la présence de NTC exerce également une influence sur leur température de transition vitreuse. Par ailleurs, l'incorporation de nanotubes de carbone lors du procédé d'extrusion réactive du PLLA et du PDLA produit un effet très limité sur les propriétés thermiques et diminue les propriétés feu du PLLA, tandis qu'elle produit un effet de stabilisation thermique et d'amélioration des propriétés feu pour le PDLA. Cependant, dans tous les cas de figure, la réalisation d'un polylactide nanocomposite par extrusion réactive ne répond pas à la problématique du développement de réelles propriétés de retard au feu pour les polylactides.

La désactivation du catalyseur par l' α -tropolone a permis d'augmenter de manière significative la stabilité thermique du PLLA et du PDLA obtenus par extrusion réactive. De plus, la désactivation du catalyseur a également permis de réduire considérablement les réactions de transestérification se produisant lors de la fusion de la phase cristalline de type stéréocomplexe dans le PDLA. Cela a abouti à la formation d'un PDLA stéréocomplexe qui demeure stable au cours de plusieurs cycles de chauffe et de refroidissement dont la température n'excède pas les 230°C. Le PLLA et le PDLA stabilisés par l' α -tropolone au cours du procédé d'extrusion réactive permet d'obtenir des matrices polylactides comparables au PLA commercial en terme de réaction au feu. Toutefois, la combinaison de l'incorporation des nanotubes de carbone avant la stabilisation du matériau par l'usage de l' α -tropolone conduit à un effet antagoniste qui diminue la stabilité thermique et les propriétés feu des matériaux.

En conséquence, il apparaît comme judicieux de conserver le protocole d'extrusion réactive du PLLA et du PDLLA faisant intervenir la désactivation du catalyseur par l' α -tropolone et de ne pas incorporer les nanotubes de carbone au cours du process. Cela permettrait d'obtenir des matrices polyactides comparables au PLA commercial de référence en termes de réaction au feu dans le cadre du PCFC. Par la suite, à partir de ces matrices polyactides, il serait alors possible d'ajouter par mélange en voie fondue des nanocharges et/ou des retardateurs de flamme classiques en vue de développer de manière efficace des propriétés de retard au feu pour les polyactides.

Chapitre V - Réaction au feu de polymères intumescents à base d'acide lactique

<u>I.</u>	<u>STABILITE THERMIQUE ET REACTION AU FEU.....</u>	<u>157</u>
I.A)	Stabilité thermique	157
<i>I.A)1)</i>	Stabilité des produits purs	158
<i>I.A)2)</i>	Stabilité thermique des polylactide intumescents	160
I.B)	Réaction au feu.....	162
<i>I.B)1)</i>	Calorimétrie conique.....	162
<i>I.B)2)</i>	Inflammabilité.....	166
<i>I.B)3)</i>	Microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse	168
<i>I.B)4)</i>	Conclusion	171
<u>II.</u>	<u>ÉTUDE CHIMIQUE DES REVETEMENTS INTUMESCENTS.....</u>	<u>172</u>
II.A)	État de dispersion des nanocharges.....	172
<i>II.A)1)</i>	Dispersion de la Cloisite 30B	172
<i>II.A)2)</i>	Dispersion des nanotubes de carbone	174
II.B)	Étude par RMN	175
<i>II.B)1)</i>	Caractérisation par RMN ¹³ C solide	175
<i>II.B)2)</i>	Caractérisation par RMN ³¹ P solide.....	177
<i>II.B)3)</i>	Caractérisation par RMN ²⁷ Al solide.....	180
II.C)	Cartographie des composés phosphorés	182
<u>III.</u>	<u>ÉTUDE DU COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES REVETEMENTS INTUMESCENTS.....</u>	<u>186</u>
III.A)	Gradient thermique dans les structures intumescentes	186
III.B)	Étude de gonflement	188
III.C)	Discussion et conclusion	193

L'étude menée sur les nanocomposites à matrices polylactides a révélé que les nanotubes de carbone amélioreraient de manière très limitée les propriétés de retard au feu. De ce fait, il a été décidé d'adopter une stratégie différente pour développer les propriétés de retard au feu des polymères à base d'acide lactique.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier un système intumescent destiné à améliorer les propriétés feu des polylactides. Par ailleurs, sur la base de travaux antérieurs au laboratoire [137,138,139], le concept d'intumescence a été combiné avec l'aspect « nanocomposite » afin de développer des effets de synergie potentiels entre les nanocharges et les additifs intumescents.

Cette étude a été réalisée avec deux types de nanocharges différentes : les nanotubes de carbone (NTC) et la Cloisite 30B (C30B) connues au laboratoire pour conférer des effets de synergie importants dans des formulations intumescents [139]. Le système intumescent sélectionné est constitué de mélamine et de polyphosphate d'ammonium (AP422). Des travaux préliminaires réalisés au laboratoire ont permis d'optimiser le taux de chaque additif [140]. L'objectif de cette étude est de compléter ces travaux afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques qui entrent en jeu. La préparation des échantillons a été réalisée par un procédé de malaxage avec du PLA commercial. Les échantillons préparés pour cette étude sont présentés dans le Tableau 25. Contrairement à un procédé de micro-extrusion, cette technique permet d'obtenir une quantité de matière plus importante.

Échantillons	Masse (%)				
	PLA	Mélamine	AP422	C30B	NTC
PLA	100	0	0	0	0
PLA-Mel-AP	70	5	25	0	0
PLA-Mel-AP-C30B1%	70	4,8	24,2	1	0
PLA-Mel-AP-NTC0,3%	70	4,95	24,75	0	0,3
PLA-Mel-AP-NTC1%	70	4,8	24,2	0	1

Tableau 25 : Formulations

Ce chapitre s'articule autour de l'évaluation de la réaction au feu des matériaux intumescents, ainsi que des méthodes de caractérisations employées pour la compréhension des mécanismes de protection.

Dans un premier temps, des analyses thermogravimétriques et des tests feu ont été réalisés dans le but de caractériser la stabilité thermique et la réaction au feu des formulations intumescentes. Dans un second temps, l'étude s'est orientée vers l'analyse de l'efficacité et de l'évolution de la barrière intumescente pendant un scénario feu et sur la compréhension des mécanismes associés.

I. Stabilité thermique et réaction au feu

Après avoir caractérisé la stabilité thermique, l'objectif de cette partie est d'une part d'évaluer la réaction au feu des formulations dans le cadre de quatre scénarios et, d'autre part, de rechercher d'éventuels effets de synergie entre le système intumescent (mélamine et polyphosphate d'ammonium) et des nanocharges (C30B et NTC). Le premier test feu choisi est la calorimétrie conique. Les conditions de la calorimétrie conique permettent, dans le cadre de cette étude, de relier la protection thermique de l'intumescence au flux de chaleur dégagé. Les deuxième et troisième tests feu sont la mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI) et le test UL-94 qui donnent des informations concernant l'inflammabilité des matériaux. Le quatrième test feu considéré est la microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse qui donne des informations concernant la calorimétrie des gaz de dégradation issus des matériaux via le calcul du flux de chaleur dégagé. Ces quatre tests apportent des informations complémentaires dans l'évaluation des propriétés feu des matériaux intumescents étudiés dans ce chapitre.

I.A) Stabilité thermique

Des travaux antérieurs du laboratoire ont montré que le mécanisme d'intumescence se produit majoritairement en phase condensée. De ce fait, la stabilité thermique des formulations jouera un rôle fondamental dans le mécanisme de protection. À cette fin, des ATG ont été réalisées. Ces analyses peuvent également mettre en évidence les possibles effets de stabilisation ou de déstabilisation susceptibles de se produire entre les composants des différentes formulations. Les ATG expérimentales sont ensuite comparées à des ATG calculées obtenues par combinaison linéaire des ATG des produits purs.

I.A)1) Stabilité des produits purs

En premier lieu, il est important d'étudier la stabilité thermique des produits purs pour avoir une référence. Celle-ci a été réalisée pour chaque produit et les résultats sont présentés sur la Figure 72.

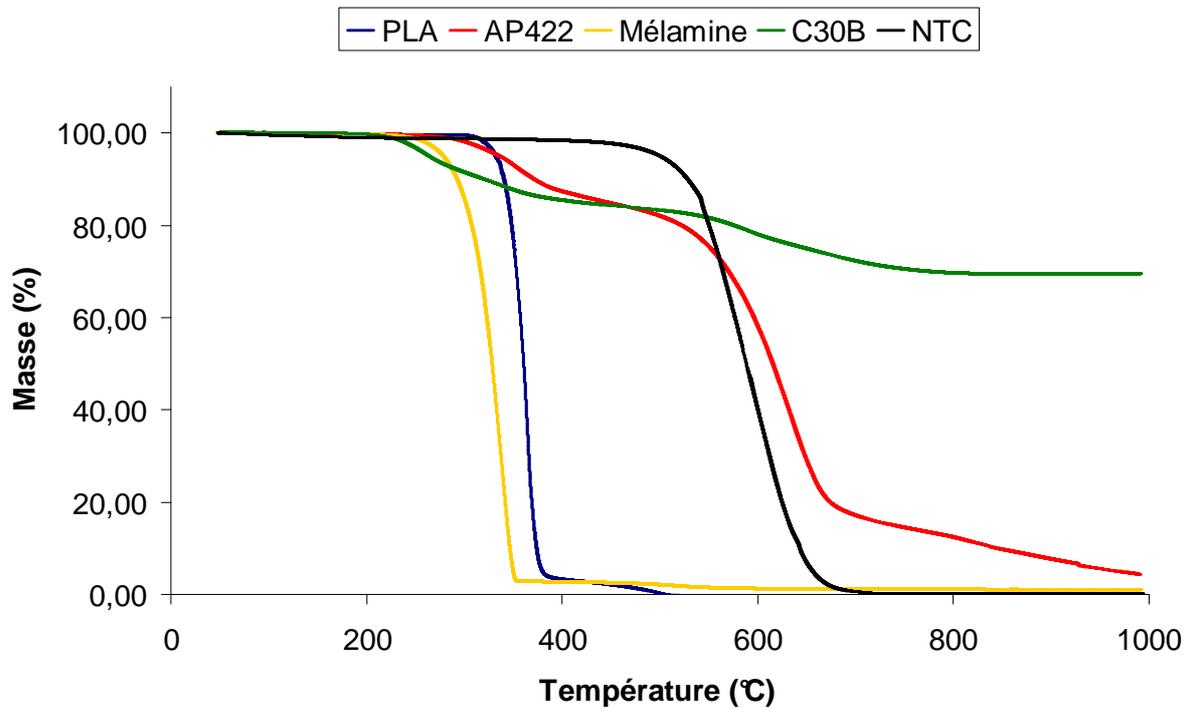


Figure 72 : ATG des additifs employés pour la formulation des polylactides intumescents (air, 10°C.min⁻¹)

L'AP422 se dégrade en deux étapes principales. La première, entre 250°C et 450°C et liée à une perte de masse de 15%, correspond d'une part à un dégagement d'eau et d'ammoniac. D'autre part, elle correspond également à une dégradation du polyphosphate pour former de l'acide phosphorique. La seconde perte de masse, entre 450°C et 700°C et liée à une perte de masse de 65%, est attribuable à la sublimation de P₄O₁₀-H₂O et au dégagement d'acide phosphorique [141,142]. La mélamine se dégrade en deux étapes. Une première perte de masse est très rapide et très importante entre 240°C et 360°C (95% de perte de masse). Cette perte de masse n'est pas liée à une dégradation de la mélamine, mais à sa sublimation [116]. Le résidu correspondant à 5% de la masse initiale et qui se dégrade très lentement en phase condensée lors de la seconde étape entre 360°C et 800°C correspond à une condensation de la mélamine. Il en résulte la formation de melam (stable jusque 400°C), de

melem (stable jusque 500°C) et de melon (stable jusque 600°C). Cette condensation de la mélamine s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac [116].

D'après la littérature, il est possible d'identifier jusqu'à quatre étapes de dégradation pour la Cloisite 30B [84,143]. Sur la Figure 72, la Cloisite 30B se dégrade en deux étapes. Toutefois, sur la Figure 73 qui représente les dérivées des ATG, il est possible d'identifier clairement les quatre étapes de dégradations de la cloisite 30B.

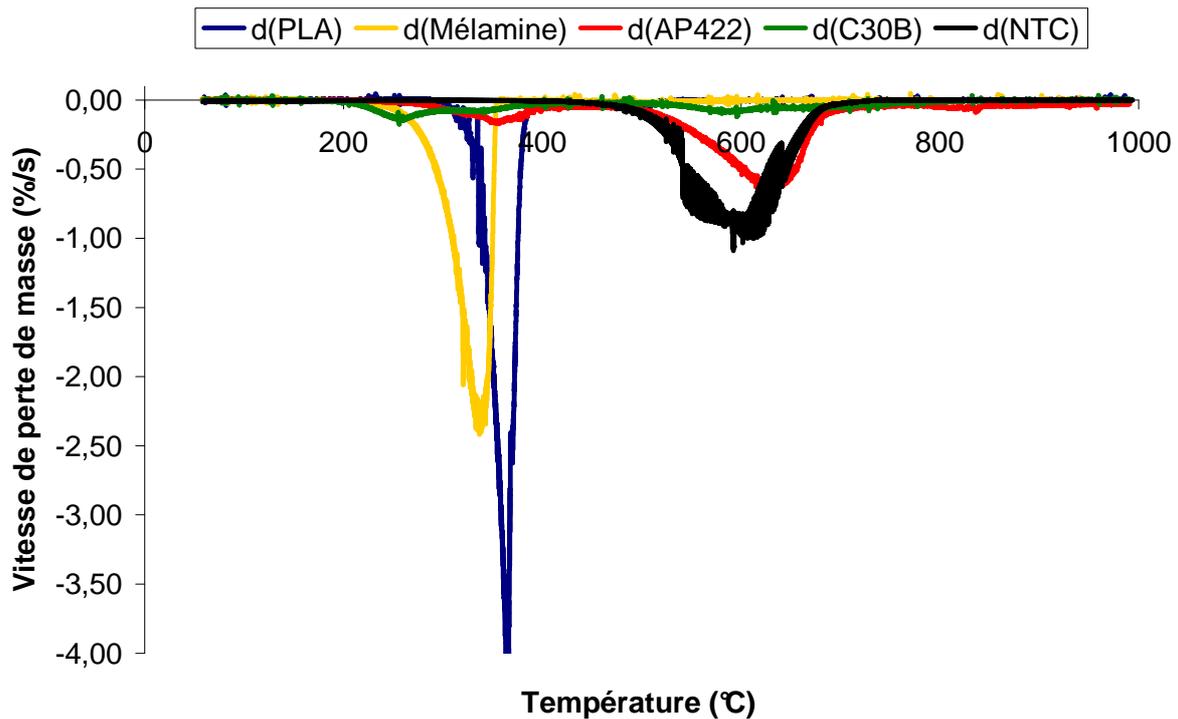


Figure 73 : Dérivées des ATG des additifs purs

La première étape décrite par la littérature se situerait avant 200°C et concernerait la désorption de l'eau, de l'oxygène et de l'azote adsorbés sur la Cloisite 30B. La deuxième perte de masse résulte de la dégradation thermique de l'organomodifiant de la cloisite. Cette étape visible sur la courbe ATG (15% de perte de masse) est en réalité constituée de deux étapes de dégradation successives visibles sur la dérivée. De 200°C à 320°C, la Cloisite 30B se dégrade pour libérer de l'eau, du dioxyde de carbone, des alcanes, des alcènes, des aldéhydes, des acides carboxyliques et des amines. De 320°C à 450°C, la Cloisite 30B libère de l'eau, des alcanes, des alcènes et des alcools [144]. De 450°C à 800°C, la dégradation relevée (15% de perte de masse) correspond à la déshydroxylation de la structure des aluminosilicates et la libération de produits associés aux résidus carbonés provenant de

l'organomodifiant dégradé. Des travaux réalisés au laboratoire confirment ce processus de dégradation [139].

Les nanotubes de carbone se dégradent en une seule étape, située entre 500°C et 720°C. Elle est attribuable à l'oxydation des nanotubes en présence d'air pour former du CO, du CO₂ et de l'H₂O.

I.A)2) Stabilité thermique des polylactides intumescents

Cette section concerne l'étude menée sur les polylactides intumescents. Les données expérimentales obtenues par ATG pour les PLA-Mel-AP (rouge), PLA-Mel-AP-C30B1% (vert) et PLA-Mel-AP-NTC1% (noir) sont représentées sur la Figure 74. Les trois courbes théoriques obtenues pour ces trois échantillons sont quasiment identiques, mais afin de ne pas surcharger la figure et en faciliter la lecture, seule la courbe théorique du PLA-Mel-AP a été représentée en bleu sur la Figure 74. Les différences calculées entre les données expérimentales et théoriques respectives pour chacun des échantillons sont représentées sur la Figure 75.

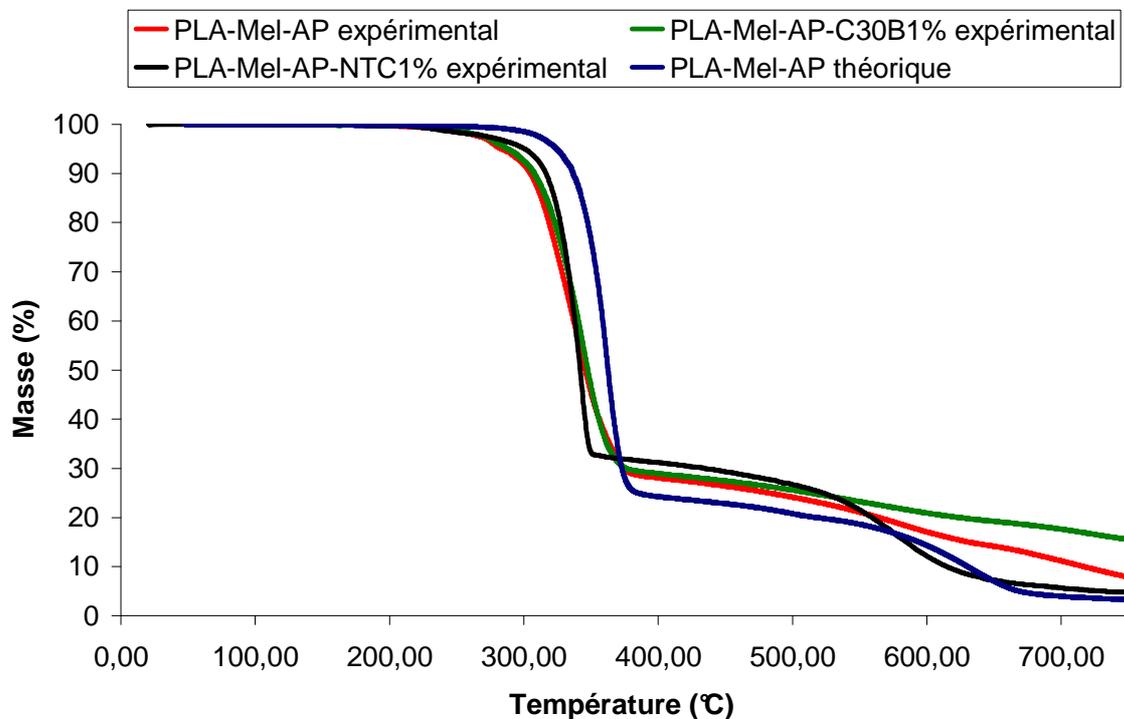


Figure 74 : ATG théoriques et expérimentales des polylactides intumescents (air, 10°C.min⁻¹)

D'après les résultats expérimentaux, le PLA-Mel-AP se dégrade en trois étapes. La première se produit entre 250°C et 400°C, avec une perte de masse de 70%. La seconde a lieu de 400°C à 650°C, avec une perte de masse de 16%. La troisième, dont la perte de masse est de 6%, se produit entre 650°C et 750°C. La Figure 75 indique que pour le PLA-Mel-AP, la différence entre les données expérimentales et les données théoriques montre une déstabilisation entre 250°C et 380°C (avec un minimum de 32% de différence de perte de masse en valeur absolue à 350°C), suivi d'une stabilisation de 380°C jusqu'à 750°C (avec un maximum de 8% de différence à 670°C). Ce phénomène de déstabilisation apparente suggère que les différents composés pourraient interagir entre eux (réactions chimiques et/ou interactions physiques). Cela entraînerait une dégradation thermique à plus basse température dans un premier temps, mais entraînerait également par la suite une stabilisation thermique. De ce fait, dans un premier temps il y a une zone de déstabilisation et, dans un second temps, il y a une zone de stabilisation.

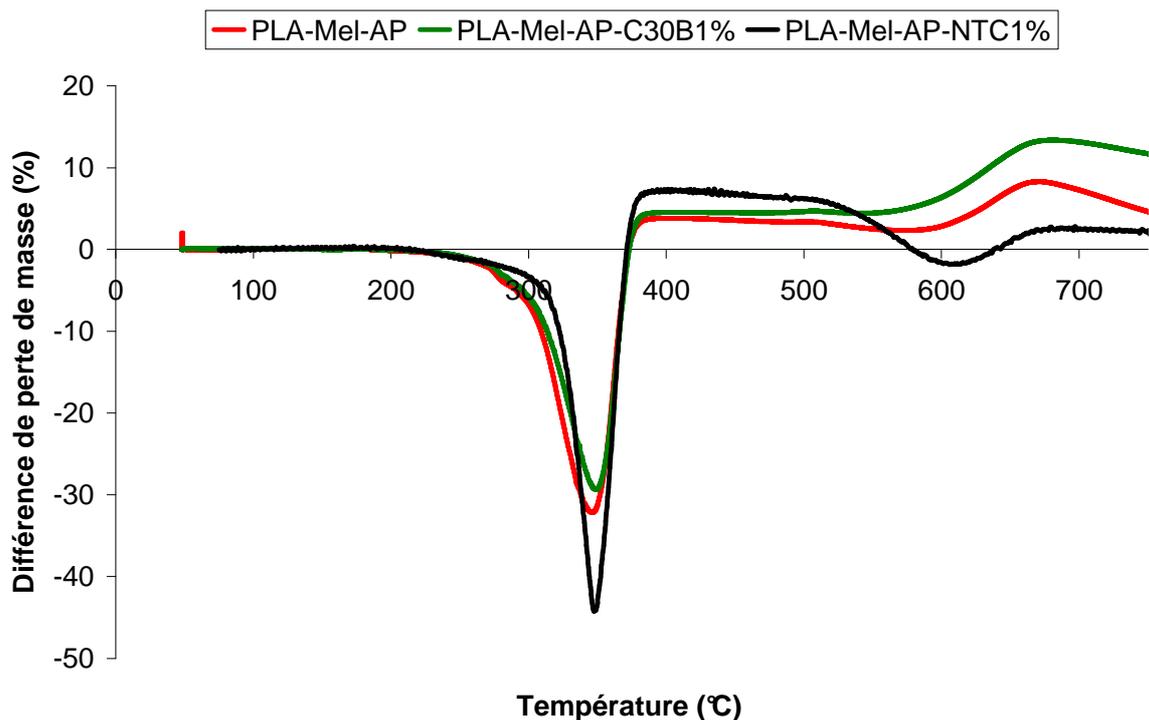


Figure 75 : Différences entre les données expérimentales et théoriques des poly lactides intumescents

Les courbes de dégradation théoriques et expérimentales du PLA-Mel-AP-C30B1% sont quasiment identiques à celles du PLA-Mel-AP jusqu'à 400°C. Cependant, il y a une différence importante qui se produit au-delà de 400°C. En effet, le PLA-Mel-AP-C30B1% se dégrade moins rapidement que le PLA-Mel-AP au-delà de cette température. Il en résulte une

perte de masse finale plus faible (85% de perte de masse totale contre 92% pour le PLA-Mel-AP). Du point de vue de la différence entre la courbe expérimentale et la courbe théorique (Figure 75), le PLA-Mel-AP-C30B1% présente un profil similaire à celui du PLA-Mel-AP. Néanmoins, au-delà de 400°C, les valeurs positives sont plus élevées pour le PLA-Mel-AP-C30B1% (maximum de 14% de différence de perte de masse à 680°C). La déstabilisation relevée pour le PLA-Mel-AP-C30B1% est équivalente à celle qui se produit dans le PLA-Mel-AP. Par contre, l'effet de stabilisation est plus important dans le cas du PLA-Mel-AP-C30B1% que dans le cas du PLA-Mel-AP.

Le PLA-Mel-AP-NTC1% se dégrade en deux étapes. La première de 230°C à 360°C, avec une perte de masse de 68%, et la seconde entre 360°C et 750°C (27% de perte de masse). Du point de vue de la différence de perte de masse entre les données expérimentales et théoriques, le PLA-Mel-AP-NTC1% présente un pic négatif important entre 250°C et 380°C, avec un maximum de différence de 44% en valeur absolue. C'est une valeur beaucoup plus importante que celles relevées pour le PLA-Mel-AP et le PLA-Mel-AP-C30B1%. Par la suite, le PLA-Mel-AP-NTC1% montre des valeurs positives sur l'ensemble des températures supérieures à 380°C, excepté entre 580°C et 650°C (où les valeurs sont négatives, mais proches de zéro). Par ailleurs, le maximum relevé pour ces valeurs positives se situe à 400°C (7% de différence de perte de masse). Il est donc possible de constater que la déstabilisation est beaucoup plus prononcée lors de l'ajout de NTC dans le PLA-Mel-AP. En revanche, la stabilisation est plus importante entre 380°C et 580°C, puis ensuite elle devient plus faible que dans le PLA-Mel-AP.

I.B) Réaction au feu

I.B)1) Calorimétrie conique

Les formulations intumescentes ont été évaluées par calorimétrie conique. Ce paragraphe présente la mesure du flux de chaleur dégagé par chaque matériau, ainsi que l'évolution de la masse au cours du temps et la description des résidus.

Le flux de chaleur dégagé par chacun des échantillons lors de la réaction au feu dans le cadre du scénario de la calorimétrie conique a été mesuré. Les résultats sont présentés sur la Figure 76 et regroupés dans le Tableau 26. Le PLA a un pRHR de 279 kW.m⁻² qui se produit 238 s après le début de l'expérience. Son THR est de 59,7 MJ.m⁻². Le pRHR du

PLA-Mel-AP est atteint à 227 s pour une valeur de 37 kW/m^2 . Son THR est de $10,7 \text{ MJ.m}^{-2}$. Cependant, contrairement au PLA où la courbe montre un pic étroit correspondant à un dégagement très rapide de chaleur, le PLA-Mel-AP a un dégagement de flux de chaleur très faible et très étendu. Sa courbe est très écrasée et son pRHR ne reflète pas véritablement le moment où la combustion est la plus intense. En réalité, la combustion se produisant à la surface du PLA-Mel-AP (petites flammes à la surface du revêtement intumescent formé) peut être considérée d'intensité constante au cours du temps. Quoiqu'il en soit, le pRHR du PLA-Mel-AP montre une diminution de 85% par rapport au PLA. Du point de vue du THR, la diminution est de l'ordre de 82%. Ces résultats indiquent de façon évidente que le système mélamine/AP422 permet le développement d'un bouclier thermique intumescent conduisant à une réduction très importante du pRHR et du THR.

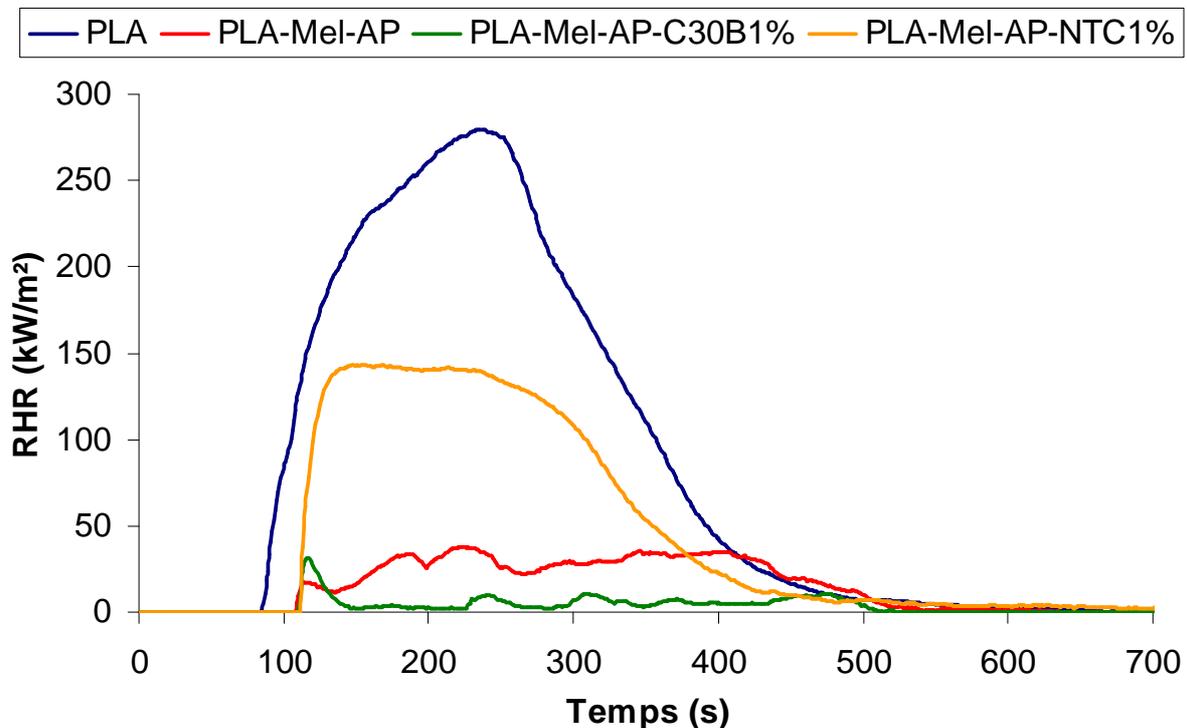


Figure 76 : Réaction au feu des poly lactides intumescents par calorimétrie conique (35 kW.m^{-2})

Le PLA-Mel-AP-C30B1% a un pRHR à 119 s, juste après l'ignition, d'une valeur de 29 kW.m^{-2} . Son THR est quant à lui de $2,5 \text{ MJ.m}^{-2}$. Par rapport au PLA, la baisse de pRHR est de 90%. Celle du THR est de 96%. L'extinction a lieu quelques secondes après le pRHR (environ 150 s après le début de l'expérience). Cela explique la raison pour laquelle le pRHR et surtout le THR du PLA-Mel-AP-C30B1% est plus faible que ceux du PLA-Mel-AP. L'ajout de C30B au système intumescent PLA-Mel-AP permet donc d'obtenir une protection

thermique plus efficace en termes de pRHR et de THR dans les conditions de la calorimétrie conique.

Échantillons	Temps d'ignition (s)	Masse résiduelle (%)	pRHR (kW.m ⁻²)	THR (MJ.m ⁻²)
PLA	86	0	279	59,7
PLA-Mel-AP	110	50	37 (-85%)	10,7 (-82%)
PLA-Mel-AP-C30B 1%	110	50	29 (-90%)	2,5 (-96%)
PLA-Mel-AP-NTC 1%	110	23	142 (-49%)	33,2 (-44%)

Tableau 26 : Données caractéristiques obtenues par la calorimétrie conique pour les polylactides intumescents

Le pRHR du PLA-Mel-AP-NTC1% apparaît à 152 s pour une valeur de 142 kW.m⁻². Le THR associé est de 33,2 MJ.m⁻². Du point de vue du RHR, par comparaison avec le PLA, la diminution n'est que de 49%. Celle du THR, toujours par comparaison avec le PLA, est de 44%. En revanche, le RHR du PLA-Mel-AP est plus faible de 74% par rapport à celui du PLA-Mel-AP-NTC1% (67% pour le THR). En d'autres termes, l'ajout de NTC dans le système intumescent PLA-Mel-AP diminue l'efficacité de la barrière thermique.

La calorimétrie conique indique que la formation d'un char jouant le rôle de protection thermique améliore grandement les propriétés de retard au feu des échantillons. Cet effet est conséquent pour le PLA-Mel-AP (85% de diminution du pRHR par rapport au PLA). L'ajout de C30B améliore encore l'efficacité de cette protection thermique en diminuant le pRHR de 90% par rapport au PLA. En revanche, dans le cas de l'ajout de NTC, la diminution du pRHR par rapport au PLA vierge n'est que de 49%, ce qui signifie également que par rapport au PLA-Mel-AP il y a une augmentation du pRHR de 74%. L'ajout de NTC conduit à la formation d'un char beaucoup moins efficace.

Sous le flux irradiant, la plaque de PLA chauffe, se gondole et se met à bouillir. 85 secondes après le début de l'expérience, des gaz de dégradation s'échappent et s'enflamment au contact de l'étincelle. Cela se traduit par une diminution de la masse de l'échantillon (courbe bleue de la Figure 77). La perte de masse est brutale et totale, car le PLA est presque intégralement brûlé. Hormis quelques suies sur le porte-échantillon, il ne reste aucun résidu.

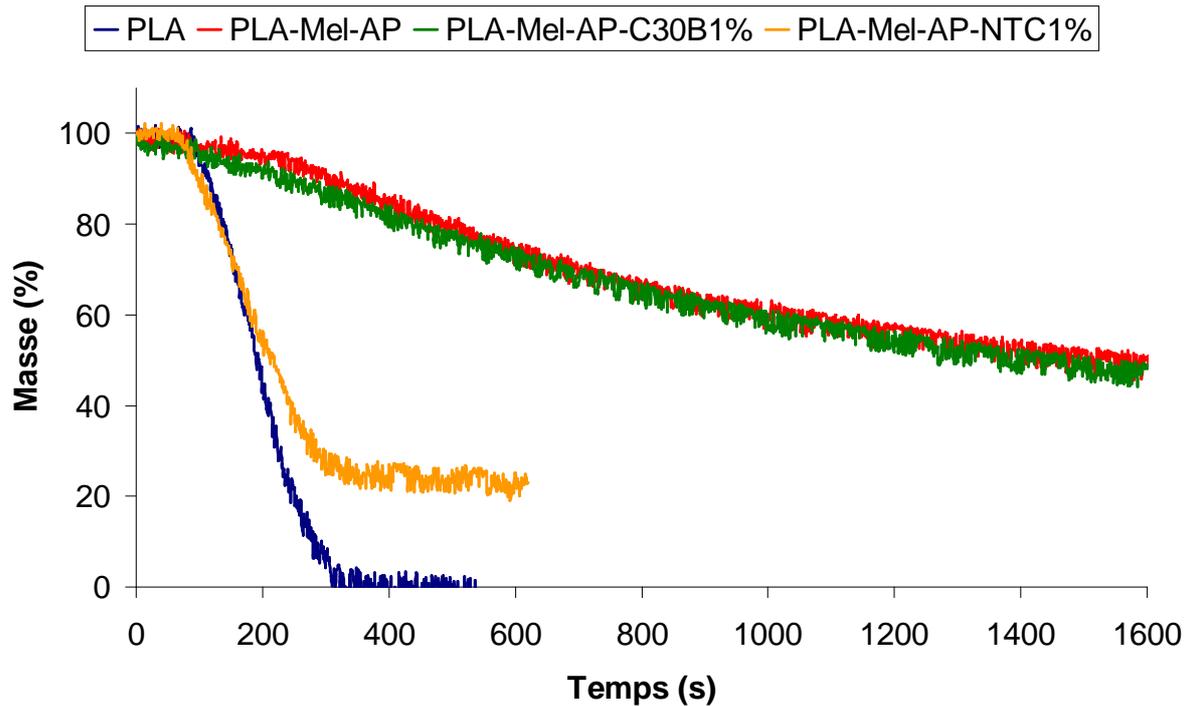


Figure 77 : Évolution de la masse des polylactides intumescents au cours des tests par calorimétrie conique

Le PLA-Mel-AP ne se dégrade pas de la même façon que le PLA vierge. En effet, aucun bouillonnement n'est observé et sa surface s'assombrit, puis se recouvre d'une fine couche de char. Des gaz de dégradation s'échappent et s'enflamment 110s après le début de l'expérience. Contrairement au PLA qui brûle de manière très intense, le PLA-Mel-AP n'est recouvert que de très faibles flammes. Sitôt après le début de la combustion, la couche de char s'épaissit très rapidement et gonfle en deux temps. Les flammes demeurent peu intenses tout au long de la combustion qui s'achève entre 400 s et 500 s après le début de l'expérience (le temps d'extinction des flammes varie légèrement d'un échantillon à l'autre, mais reste dans cette gamme de temps). Comme l'indique la courbe rouge sur la Figure 77, la perte de masse subie par le PLA-Mel-AP est très lente en fonction du temps. 50% de la masse initiale est encore présente dans le résidu (Figure 78).

Le PLA-Mel-AP-C30B1% se dégrade en apparence d'une façon très similaire au PLA-Mel-AP. Sa perte de masse en fonction du temps et son résidu sont très similaires (Figure 78). La combustion du PLA-Mel-AP-C30B1% ne dure pas aussi longtemps que dans le cas du PLA-Mel-AP. En effet, les flammes s'éteignent rapidement après l'ignition (environ 150 s après le début de l'expérience, alors que l'ignition a lieu vers 110s). L'ajout de C30B au système intumescent PLA-Mel-AP diminue la combustion en surface, mais n'exerce a priori

pas d'influence sur la perte de masse (dégradation du matériau sans inflammation des gaz de dégradation).



Figure 78 : Résidus des formulations PLA-Mel-AP, PLA-Mel-AP-C30B1% et PLA-Mel-AP-NTC1%

La formulation PLA-Mel-AP-NTC1%, se dégrade différemment. Après l'ignition se produisant également à 110 s, le gonflement du char est très limité (inférieur à une hauteur de 1 cm alors que les chars du PLA-Mel-AP et du PLA-Mel-AP-C30B1% dépassaient les 2 cm). La perte de masse relevée pour cet échantillon (Figure 77) indique une dégradation thermique du matériau plus rapide que pour le PLA-Mel-AP et le PLA-Mel-AP-C30B1%. L'expérience se termine après 600 s et il reste seulement 23% de la masse initiale (Figure 78). L'ajout de NTC dans le système intumescent PLA-Mel-AP accentue la combustion en surface et la perte de masse. La présence de NTC à hauteur de 1% en masse dans le matériau empêche également le développement d'une barrière thermique aussi efficace que dans les deux cas précédents.

I.B)2) Inflammabilité

L'inflammabilité est une caractéristique des matériaux qu'il est très important de connaître dans le domaine du retard au feu. Plus un matériau présentera des résultats intéressants lors de scénarios d'inflammabilité et moins il sera susceptible de propager les flammes dans le cas d'un incendie.

À cette fin, il existe deux scénarios couramment employés pour réaliser les tests d'inflammabilité : la mesure d'Indice Limite d'Oxygène (LOI) et l'UL-94. Les résultats obtenus pour chaque échantillon ayant subi chacun de ces tests sont représentés dans le Tableau 27.

Échantillons	Temps d'extinction (s)		UL-94	LOI (vol-%)
	t ₁	t ₂		
PLA	-	-	Non Classé	20
PLA-Mel-AP	0-3	1-3	V-0	46
PLA-Mel-AP-C30B1%	0	0	V-0	52
PLA-Mel-AP-NTC1%	2-5	2-4	V-0	32

Tableau 27 : UL-94 et LOI

Lors du test par UL-94, le PLA s'enflamme et brûle en intégralité. Une chute de matière enflammée entraîne la combustion du coton témoin. En revanche, le PLA-Mel-AP gonfle au contact de la flamme et forme un char. Dans certains cas, l'échantillon ne s'enflamme pas. Dans d'autres cas, il s'enflamme mais s'éteint spontanément en moins de trois secondes. Lors du second contact avec la flamme, la combustion dure entre une et trois secondes. Aucune chute de matière enflammée n'est observée. Le PLA-Mel-AP-C30B1% gonfle également au contact de la flamme, mais ne s'enflamme jamais et aucune combustion n'est observée. Le PLA-Mel-AP-NTC1% gonfle moins que les deux formulations intumescentes précédentes et il s'enflamme plus facilement. La flamme s'éteint spontanément entre deux et cinq secondes en fonction des échantillons testés. Lors du second contact avec la flamme, la combustion dure entre deux et quatre secondes. Aucune chute de matière enflammée n'est observée. De ce fait, le PLA montre un résultat non classé à l'UL-94 (le plus mauvais classement selon les critères de l'UL-94), tandis que les trois formulations intumescentes atteignent un classement V-0 (le meilleur classement possible selon les critères de l'UL-94). Cela indique que les PLA-Mel-AP, PLA-Mel-AP-C30B1% et PLA-Mel-AP-NTC1% ont de meilleures propriétés feu par rapport au PLA selon les critères de l'UL-94.

Lors des mesures de LOI, les matériaux ont montré des comportements analogues à ceux observés lors des tests UL-94 en termes de gonflement. Par rapport au PLA qui présente un LOI de 20 vol-%, le PLA-Mel-AP montre une valeur de LOI de 46 vol-%, le PLA-Mel-AP-C30B1% une valeur de 52 vol-% et le PLA-Mel-AP-NTC1% une valeur de 32 vol-%. Les formulations intumescentes présentent donc des valeurs de LOI nettement supérieures au PLA, ce qui se traduit par une inflammabilité réduite par rapport au PLA selon les critères du LOI.

Ces deux scénarios feu indiquent de manière indiscutable que l'emploi de formulations intumescentes diminue l'inflammabilité du polylactide. Les meilleurs résultats sont obtenus pour le PLA-Mel-AP-C30B1%. Le PLA-Mel-AP se classe en seconde position. Le PLA-Mel-AP-NTC1% se positionne en troisième position. D'après ces résultats, un effet de synergie a été montré lorsque de la Cloisite 30B est incorporée dans la formulation intumescente, alors que l'incorporation de nanotubes de carbone conduit à un effet antagoniste.

I.B)3) Microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse

Afin de comparer les résultats des polylactides testés dans les chapitres III et IV, des expériences ont été réalisées au PCFC sur les polylactides intumescents, ainsi que sur les produits purs. Les résultats sont présentés sur la Figure 79 et regroupés dans le Tableau 28. Le PLA testé ici est identique à celui employé aux chapitres III et IV. Son pRHR est de 461 W.g⁻¹, à une température de 368°C. Son THR est de 31,1 kW.g⁻¹. Le PLA-Mel-AP présente un pRHR à 370°C (308 W.g⁻¹) et son THR est de 29,0 kW.g⁻¹. La température du pic de libération de gaz combustibles du PLA-Mel-AP est très proche de celle de la référence de PLA vierge. Par contre, son pRHR présente une diminution de 33% et son THR une diminution de 13% environ. Ces résultats indiquent que la combustion des gaz de pyrolyse du PLA-Mel-AP dégage moins de chaleur que la combustion des gaz du PLA vierge.

Le PLA-Mel-AP-C30B1%, en vert, a un pRHR de 301 W.g⁻¹ à 360°C. Son THR est de 27,2 kW.g⁻¹. Par rapport au PLA, cela montre une température de pic de libération de gaz combustibles 8°C plus bas. En revanche, il y a une diminution de 35% du pRHR et de 12% du THR. Par rapport au PLA vierge, la chaleur dégagée par la combustion des gaz de pyrolyse est nettement diminuée pour le PLA-Mel-AP-C30B1%. Par comparaison avec le PLA-Mel-AP, les valeurs de pRHR et de THR sont similaires. La seule différence notable est la diminution de la température du pRHR des gaz combustibles qui est de 10°C. De ce fait, l'ajout de Cloisite 30B à la formulation de polylactide intumescent n'apporte aucune amélioration des propriétés feu en termes de pRHR et de THR dans le cadre du scénario établi par le PCFC.

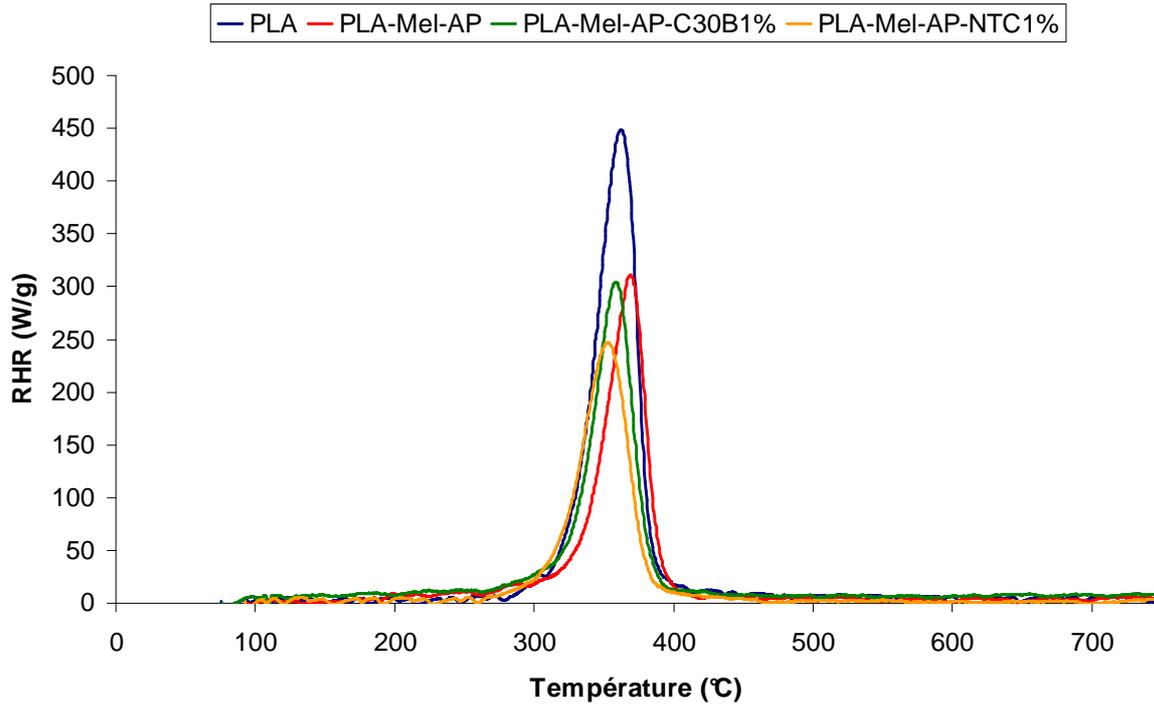


Figure 79 : Analyse de la réaction au feu par PCFC pour les polylactides intumescents ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)

Échantillons	pRHR		THR ($\text{kW}\cdot\text{g}^{-1}$)
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Flux de chaleur ($\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$)	
PLA	368	461	31,1
PLA-Mel-AP	370	308 (-33%)	27,0 (-13%)
PLA-Mel-AP-C30B1%	360	301 (-35%)	27,2 (-12%)
PLA-Mel-AP-NTC1%	355	245 (-47%)	24,9 (-20%)

Tableau 28 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour les polylactides intumescents

Le PLA-Mel-AP-NTC1% montre un pRHR de $245 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$ à une température de 355°C . Son THR est de $24,9 \text{ kW}\cdot\text{g}^{-1}$. Ce qui représente une diminution de la température du pic de libération de gaz combustibles de l'ordre de 13°C par rapport au PLA. Le pRHR diminue de près de 47% et le THR diminue de 20%. Ces deux paramètres (pRHR et THR) indiquent que la formulation PLA-Mel-AP-NTC1% libère des gaz dont la combustion dégage moins de chaleur que le PLA. Ce constat est le même par comparaison avec le PLA-Mel-AP. En effet, l'ajout de 1% de NTC dans la formulation PLA-Mel-AP permet de diminuer le pRHR de 20% et le THR de 8%. Toutefois, une diminution de la température du pic de libération de gaz combustibles de 15°C est observée.

Une légère diminution du pRHR et du THR, mais accompagnée en contrepartie d'une diminution de la température du pRHR, avaient également été constatées lors de l'ajout de nanotubes de carbone dans une matrice PLLA. Les résultats obtenus pour les produits purs sont présentés sur la Figure 80 et regroupés dans le Tableau 29.

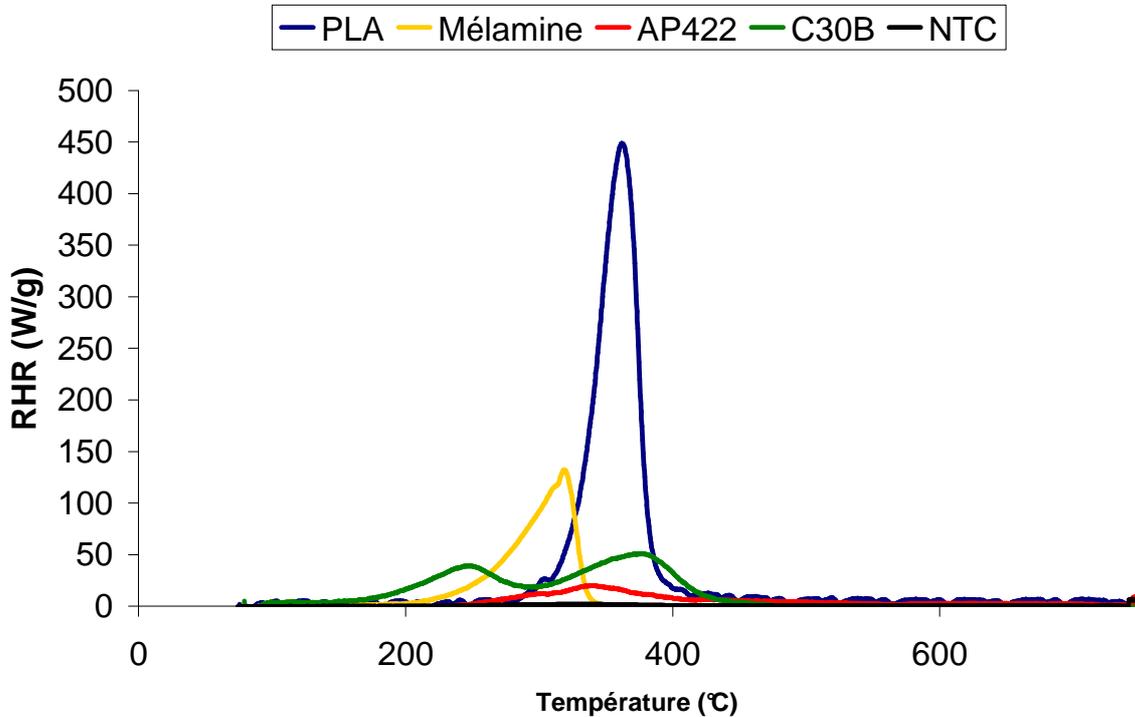


Figure 80 : Analyse de la réaction au feu par PCFC pour les produits purs (10°C.s⁻¹)

Échantillons	pRHR		THR (kW.g ⁻¹)
	Température (°C)	Flux de chaleur (W.g ⁻¹)	
PLA	368	461	31,1
Mélamine	320	128	13,8
AP422	342	20	5,2
C30B	250 / 380	38 / 50	14,7
NTC	-	0	0

Tableau 29 : Données caractéristiques obtenues par PCFC pour les produits purs

La mélamine présente un pRHR de 128 W.g⁻¹ à 320°C et un THR de 13,8 kW.g⁻¹. Cela est cohérent avec le fait qu'elle se sublime à plus de 95% entre 240°C et 360°C. L'AP422 a un très faible pRHR de 20 W.g⁻¹ à 342°C, pour un THR de 5,2 kW.g⁻¹.

Ce très faible THR s'explique par le fait que l'AP422 dégage principalement de l'eau, de l'ammoniac, de l'acide phosphorique et du P_4O_{10} . En revanche, la Cloisite 30B présente deux pRHR à 250°C et 380°C qui correspondent respectivement à un flux de chaleur de 38 $W.g^{-1}$ et 50 $W.g^{-1}$. Son THR est de 14,7 $kW.g^{-1}$. Entre 200°C et 450°C, l'organomodifiant de la Cloisite 30B se dégrade thermiquement et libère des gaz combustibles tels que des alcanes ou des alcènes par exemple.

Les résultats obtenus par le test réalisé en microcalorimétrie du flux de combustion sous pyrolyse indiquent que les formulations intumescentes dégagent des gaz combustibles dont le pRHR et le THR sont plus faibles que ceux du PLA sous pyrolyse. Toutefois, les baisses de pRHR et de THR observées sont liées essentiellement à la diminution de la quantité de PLA au profit de celle des additifs qui dégagent des gaz dont la combustion délivre moins de chaleur que celle des gaz issus de la dégradation du PLA.

I.B)4) Conclusion

Le scénario de la calorimétrie conique montre que les formulations PLA-Mel-AP et PLA-Mel-AP-C30B1% gonflent sous l'action du flux radiatif pour développer un revêtement intumescent jouant le rôle de barrière thermique. Les flammes sont peu nombreuses et leur intensité très faible à la surface du char de PLA-Mel-AP. Les flammes s'éteignent très rapidement et spontanément pour le PLA-Mel-AP-C30B1%. En revanche, pour le PLA-Mel-AP-NTC1%, le gonflement est très faible et le char formé ne semble pas efficace car les flammes sont nombreuses et intenses. Le PLA brûle vivement et totalement, sans laisser de résidu. Dans cette étude, les résultats sont corrélés avec les résultats obtenus pour les scénarios LOI et UL-94 qui indiquent une inflammabilité très faible pour les formulations PLA-Mel-AP et PLA-Mel-AP-C30B1%, contrairement au PLA qui a une inflammabilité plus élevée. L'échantillon PLA-Mel-AP-NTC1% a une inflammabilité intermédiaire entre le PLA et le PLA-Mel-AP.

Les différents scénarios feu indiquent que la protection thermique jouerait un rôle important dans l'amélioration des propriétés feu et les analyses thermogravimétriques suggèrent des interactions chimiques et/ou physiques entre les ingrédients des formulations. De ce fait, la suite de ce chapitre concerne les travaux réalisés dans la compréhension des mécanismes chimiques qui se produisent en phase condensée.

II. Étude chimique des revêtements intumescents

Cette partie est consacrée dans un premier temps à l'étude de la dispersion des nanocharges au sein de la matrice polylactide pour chacune des formulations. Par la suite, des résidus ont été prélevés à différents temps au cours des expériences pour être analysés par RMN afin d'en déterminer la composition chimique. Enfin, une cartographie des produits phosphorés a été réalisée pour les différents chars afin de connaître leur répartition dans le revêtement intumescent.

II.A) État de dispersion des nanocharges

Afin d'évaluer et estimer de manière qualitative l'état de dispersion des nanocharges, des analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur les matériaux PLA-Mel-AP-C30B1% et PLA-Mel-AP-NTC1%. Ces informations permettront de relier la dispersion des nanocharges à certaines propriétés physico-chimiques obtenues par les caractérisations précédentes.

II.A)1) Dispersion de la Cloisite 30B

Les analyses TEM réalisées sur le PLA-Mel-AP-C30B1% sont représentées sur la Figure 81 et la Figure 82. Le PLA-Mel-AP-C30B1% présente beaucoup de gros agglomérats de plaquettes d'argile dont la largeur est nettement supérieure 0,5 μ m, comme le montre la Figure 81. Cependant, ce matériau présente également des agglomérats de taille plus réduite, dont la largeur n'excède pas les 200nm (Figure 82). En raison de leur longueur et de leur largeur, il est possible de considérer que ces agglomérats se situent à une taille intermédiaire entre les charges micrométriques et les charges nanométriques. En effet, bien que ces agglomérats possèdent une dimension inférieure au micron, ils possèdent un facteur de forme relativement faible par rapport à celui qu'il est possible d'obtenir lorsque les feuillets d'argile sont bien exfoliés.

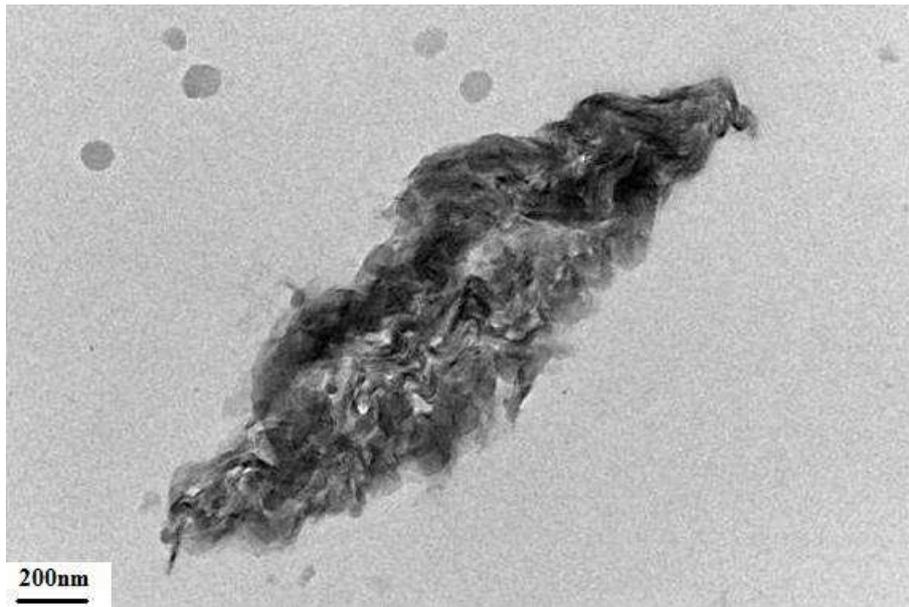


Figure 81 : Image TEM d'un gros agglomérat de Cloisite 30B dans le PLA-Mel-AP-C30B1%

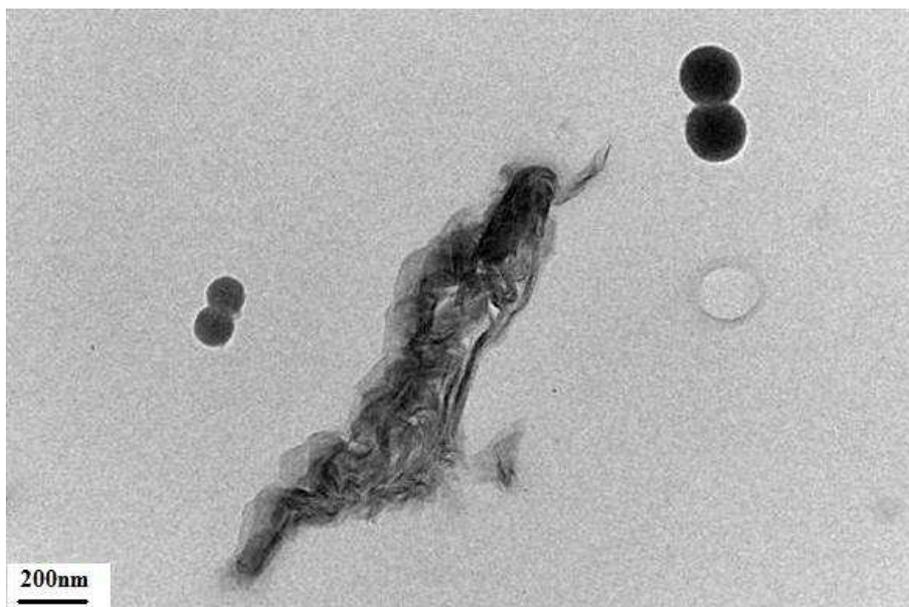


Figure 82 : Image TEM d'un petit agglomérat de Cloisite 30B dans le PLA-Mel-AP-C30B1%

Le matériau PLA-Mal-AP-C30B1% contient donc des agglomérats de Cloisite 30B de tailles variées mais aucun feuillet d'argile isolé. De ce fait, il apparaît clairement que la Cloisite 30B présente une mauvaise dispersion et que le PLA-Mel-AP-C30B1% n'est pas un nanocomposite mais un microcomposite. Toutefois, cet état de dispersion est suffisant pour permettre à la C30B d'exercer une influence sur les propriétés feu du matériau compte tenu des performances relevées lors des scénarios feu.

II.A)2) Dispersion des nanotubes de carbone

De la même façon que pour la Cloisite 30B dans le PLA-Mel-AP-C30B1%, la dispersion des nanotubes de carbone dans le matériau PLA-Mel-AP-NTC1% a été analysée par TEM. Les résultats sont présentés sur la Figure 83 et la Figure 84.

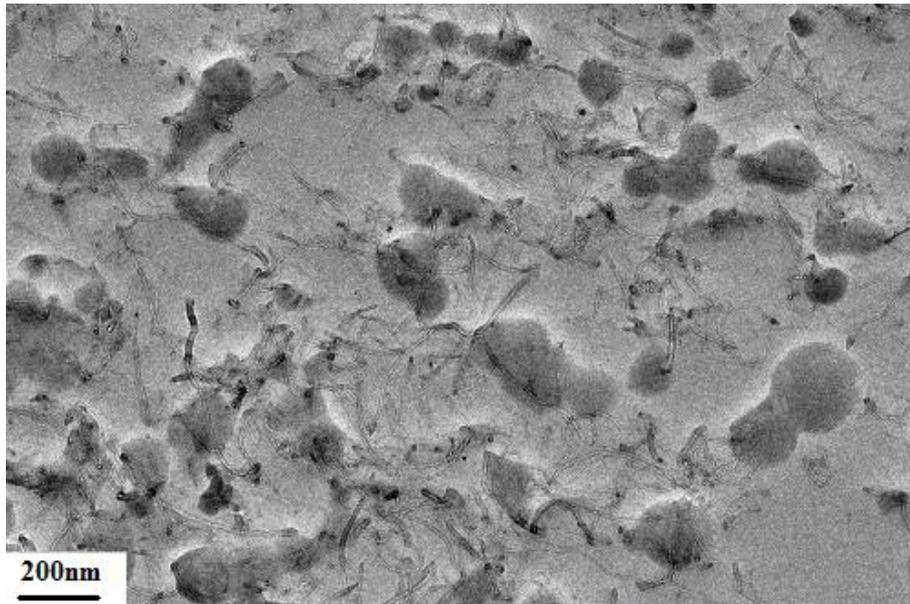


Figure 83 : Image TEM de PLA-Mel-AP-NTC1% (zone fortement concentrée en NTC)

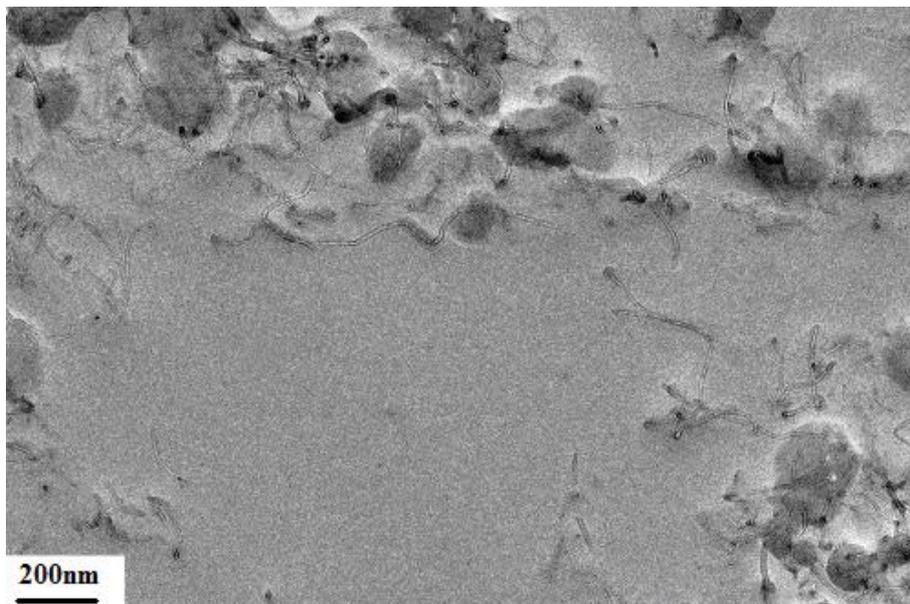


Figure 84 : Image TEM de PLA-Mel-AP-NTC1% (zone peu concentrée en NTC)

Les NTC semblent relativement bien dispersés (Figure 83), bien que des zones vides de NTC et des zones plus concentrées en NTC soient visibles en plusieurs endroits du matériau (Figure 84). Le seuil de percolation est dépassé car, en dépit de quelques zones vides, les NTC forment un réseau interconnecté qui traverse l'ensemble de la matrice polylactide.

II.B) Étude par RMN

Le système intumescent obtenu par la combinaison de l'AP422 et de la mélamine améliore les propriétés de retard au feu du polylactide. L'ajout de Cloisite 30B dans ce système améliore ces propriétés de retard au feu. Il est possible que des interactions chimiques jouent un rôle non négligeable dans l'amélioration des performances. De ce fait, dans le but de rechercher d'éventuelles interactions chimiques se produisant au cours de la formation du char intumescent, des caractérisations ont été réalisées par RMN du solide du ^{13}C , du ^{31}P et du ^{27}Al . Les échantillons analysés ont été obtenus à partir de la méthode dite « des shutters ». Cette méthode consiste à interrompre une expérience de calorimétrie conique à un temps donné et de réaliser un prélèvement qui sera ensuite être analysé. Les temps sélectionnés sont de 0 s, 120 s, 180 s, 400 s et 800 s. Ces temps ont été définis d'après les résultats obtenus par la mesure du flux de chaleur dégagé (Figure 76). L'échantillon à $t = 0$ s sert de référence avant la formation de tout produit de dégradation. Le moment $t = 120$ s se situe au moment de l'ignition et $t = 180$ s après l'ignition. Enfin, $t = 400$ s est situé lors du pallier observé sur la courbe de gonflement et $t = 800$ s correspond à la fin de l'expérience, lorsque le char n'évolue plus (RHR nul).

II.B)1) Caractérisation par RMN ^{13}C solide

La RMN solide ^{13}C permet de suivre l'évolution de la matrice polylactide en fonction du temps d'exposition au flux de chaleur externe. Les résultats obtenus pour les échantillons de PLA-Mel-AP et PLA-Mel-AP-C30B1% sont très similaires et seuls les spectres de la formulation PLA-Mel-AP-C30B1% sont présentés sur la Figure 85.

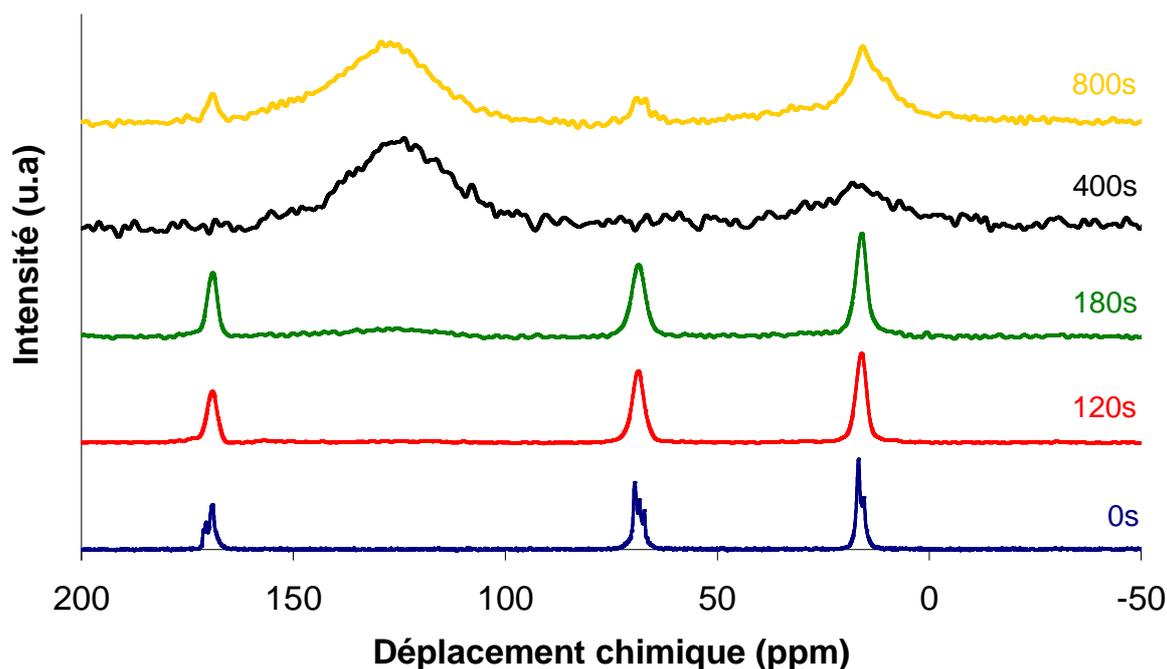


Figure 85 : RMN solide ^{13}C des shutters du PLA-Mel-AP-C30B1%

À 0 s, en bleu, le PLA-Mel-AP-C30B1% présente trois massifs distincts à 168 ppm, 69 ppm et 16 ppm correspondant respectivement au carbone de l'ester, au carbone et au carbone du groupement méthyle, comme cela avait été présenté et discuté au chapitre III. À 120 s, en rouge, ces trois pics sont toujours présents, ce qui montre que la matrice polylactide n'est pas encore dégradée. Les massifs se sont transformés en pics simples, ce qui témoigne de la perte de l'ordre dans la matrice polylactide. À 180 s, en vert, après l'ignition, les trois pics sont toujours présents. Par contre, une bande large allant de 100 ppm à 160 ppm apparaît. Cette bande correspond à des carbones insaturés (double liaison C=C ou carbone aromatique) [145,146,147]. À 400 s, en noir, les trois pics caractéristiques du polylactide disparaissent et cèdent la place à une large bande centrée à 30 ppm qui est attribuable à des carbones aliphatiques (-CH, -CH₂, -CH₃) [145,148]. La bande allant de 100 ppm à 160 ppm est plus intense qu'à 180 s. Cela suggère une aromatisation du système et correspond à la formation du char. Enfin, à 800 s, en jaune, les deux bandes (celle allant de 100 ppm à 160 ppm et celle centrée à 30 ppm) sont toujours présentes et les pics caractéristiques du polylactide (168 ppm, 69 ppm et 16 ppm) sont également observables. Afin de s'assurer de la répétabilité des mesures, les analyses RMN ont été effectuées plusieurs fois sur plusieurs échantillons. Les trois bandes caractéristiques du polylactide n'apparaissent jamais à 400 s.

En revanche, elles apparaissent environ une fois sur deux à 800 s. Les prélèvements sont toujours effectués en surface. Toutefois, à 800 s la surface du char est moins dense qu'à 400 s, ce qui implique que le prélèvement doit être effectué sur une hauteur plus importante. Il est possible que du polylactide non dégradé soit contenu dans le char situé en bas de l'échantillon et soit récupéré lors du prélèvement, comme le montre la Figure 86.

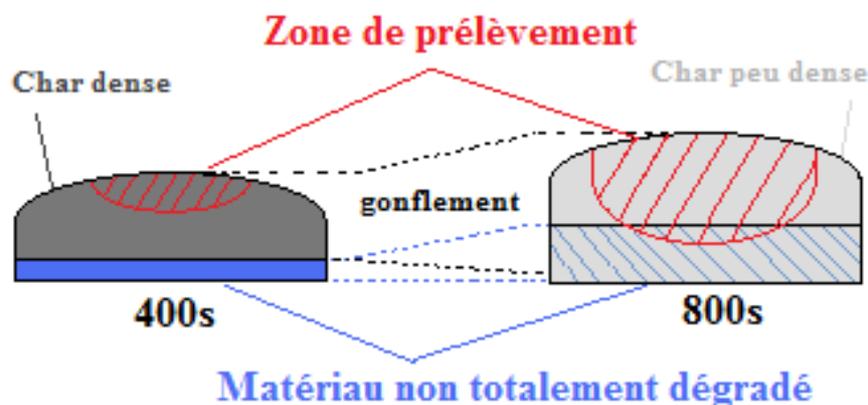


Figure 86 : Prélèvement de matière sur les « shutters » à 400 s et 800 s

Ces informations indiquent que, soumis à un flux de chaleur, le polylactide intumescent forme un char en se dégradant et en formant des espèces carbonées insaturées et aliphatiques. Par ailleurs, le char contient également quelques traces de polylactide. En fonction du prélèvement effectué, ces carbones caractéristiques du polylactide peuvent être visibles ou non en RMN ^{13}C . Des résultats identiques sont obtenus pour le PLA-Mel-AP et ne sont pas présentés ici.

II.B)2) Caractérisation par RMN ^{31}P solide

La RMN solide ^{31}P apporte des éléments de compréhension très importants concernant le mécanisme de dégradation du polyphosphate d'ammonium et son éventuelle réaction avec les autres espèces chimiques présentes. Contrairement à la RMN solide ^{13}C , la RMN solide ^{31}P montre des différences entre les shutters obtenus à partir du PLA-Mel-AP et ceux obtenus grâce au PLA-Mel-AP-C30B1%. Les résultats sont respectivement présentés sur la Figure 87 et la Figure 88.

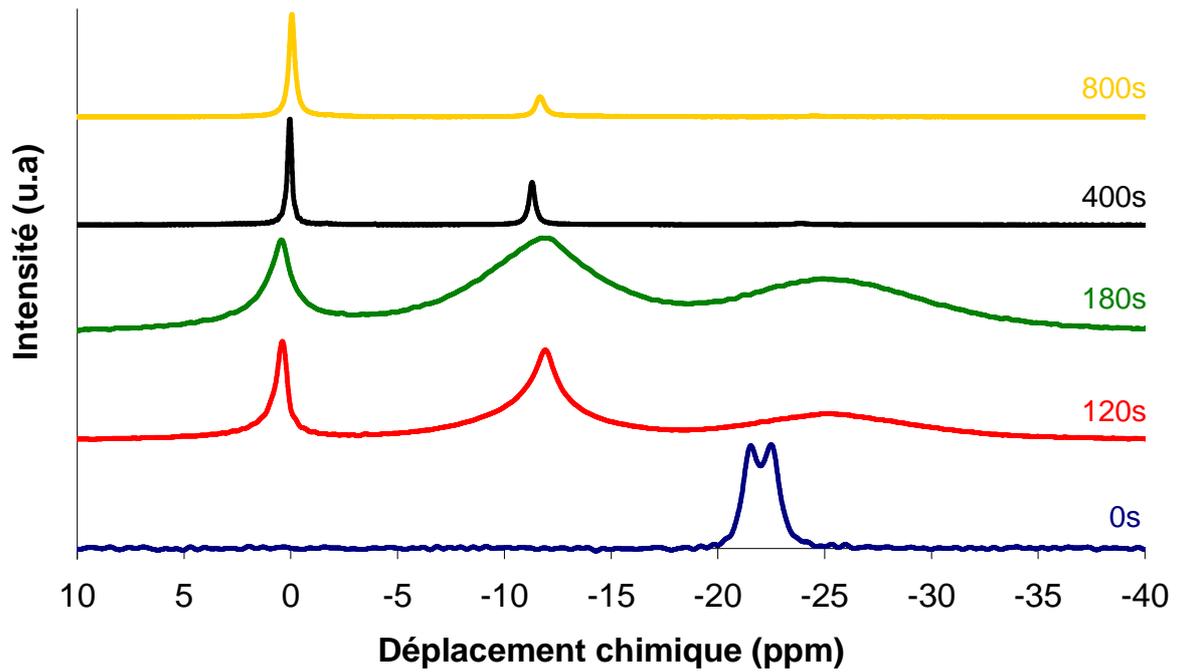


Figure 87 : RMN solide ^{31}P des shutters du PLA-Mel-AP

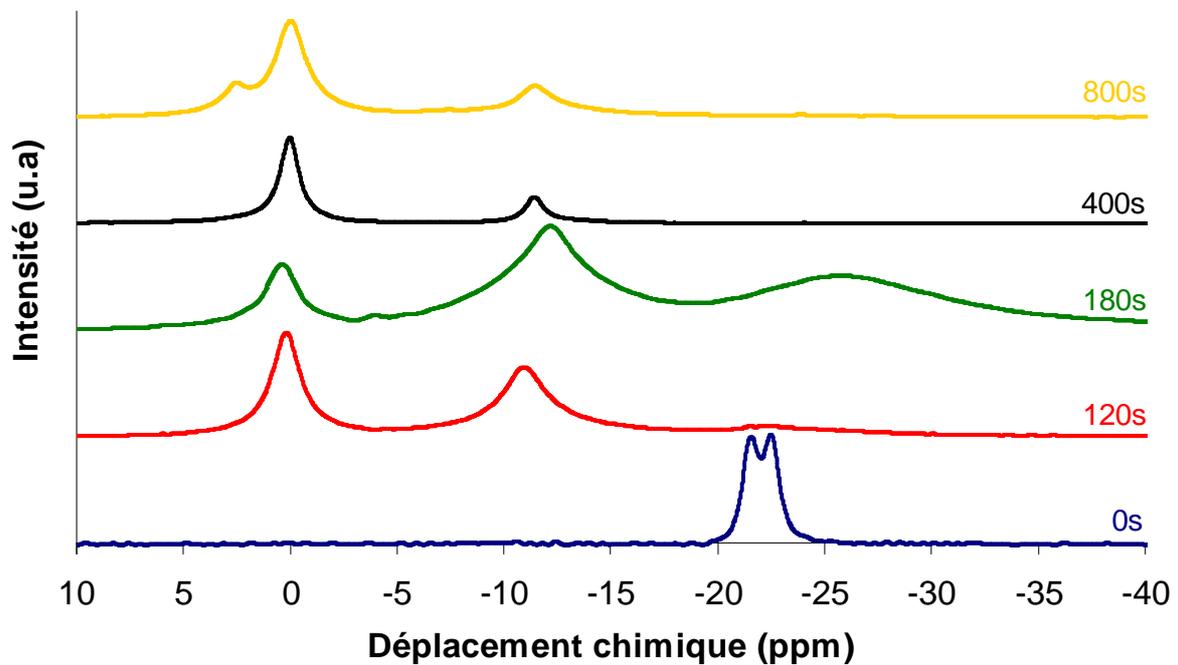


Figure 88 : RMN solide ^{31}P des shutters du PLA-Mel-AP-C30B1%

Le PLA-Mel-AP et le PLA-Mel-AP-C30B1%, à 0 s, révèlent tous deux la présence d'un double pic à -21,7 ppm et -22,4 ppm. Ce double pic est caractéristique de l'environnement chimique du phosphore dans le polyphosphate d'ammonium [149,150]. Par la suite, à 120 s, le double pic disparaît. Trois nouveaux pics apparaissent pour le PLA-Mel-AP : l'un à 0 ppm, l'autre à -11 ppm et le troisième à -25 ppm. En revanche, le PLA-Mel-AP-C30B1% ne montre que des pics à 0 ppm et -11 ppm. Le pic à 0 ppm correspond à des orthophosphates liés à des carbones aliphatiques et/ou à des orthophosphates adsorbés dans la structure intumescence [116]. En revanche, le pic à -11 ppm peut être attribué à des orthophosphates doublement liés à des cycles aromatiques et/ou bien à des espèces pyrophosphates [150]. Pour réaliser l'attribution du pic à -25 ppm, il faut considérer que les structures phosphatées, cristallines ou amorphes, sont constituées d'unités de répétition PO_4 isolées ou enchaînées les unes aux autres. Les unités PO_4 isolées sont notés Q^0 , les unités de fin de chaîne Q^1 , les unités intermédiaire Q^2 et les unités ramifiées Q^3 (Figure 89).

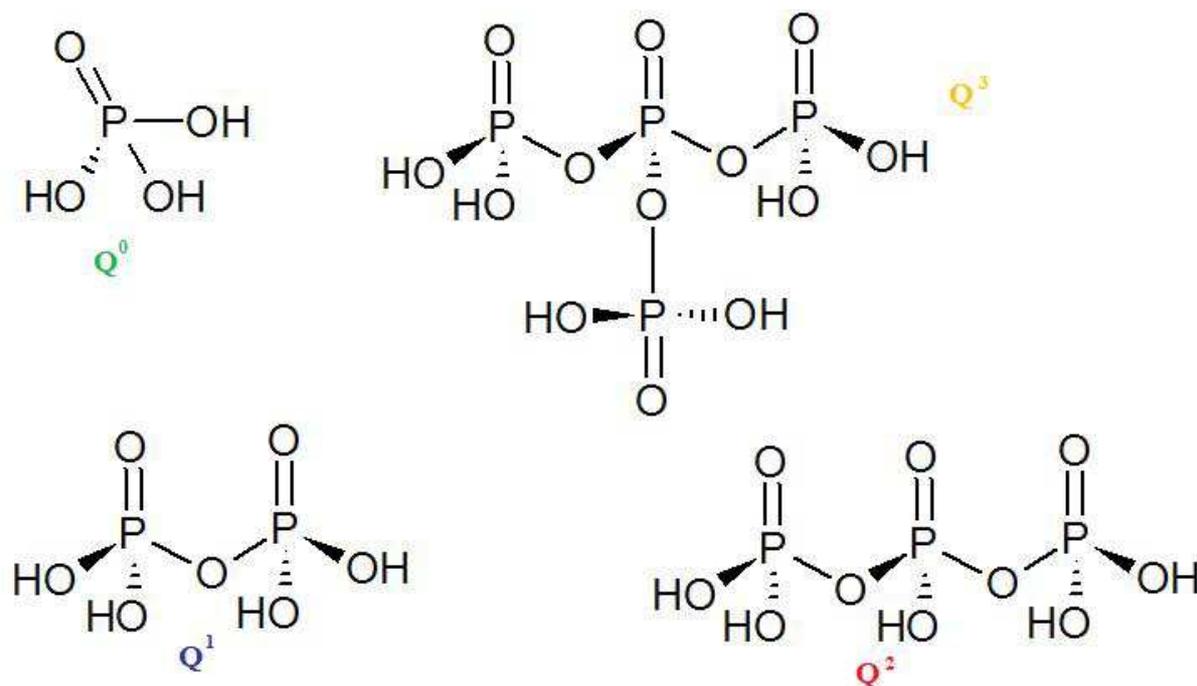


Figure 89 : Nomenclature des espèces phosphorées

Dans cette notation, l'exposant correspond au nombre d'oxygènes pontant dans le tétraèdre PO_4 . Suivant cette notation, le pic à -25 ppm peut être attribué à des espèces phosphates PO_4 de type Q^2 possédant deux oxygènes pontant et deux oxygènes non pontant [151]. À 180 s, le spectre RMN pour le PLA-Mel-AP est le même que celui obtenu à 120 s, sauf pour les pics à -11 ppm et -25 ppm qui présentent des élargissements importants.

Une augmentation de la largeur à mi-hauteur s'explique par la formation d'une structure phosphatée désorganisée. Pour le PLA-Mel-AP-C30B1%, le profil du spectre RMN est très similaire à celui du PLA-Mel-AP. À 400 s, pour les deux formulations, la bande centrée à -25 ppm a disparu. Le signal à -11 ppm présente une largeur à mi-hauteur diminuée suggérant une organisation plus marquée qu'à 180 s. À 800 s, le spectre est quasiment identique que celui à 400 s pour le PLA-Mel-AP. En revanche, le PLA-Mel-AP-C30B1% montre un pic à 2 ppm qui vient s'ajouter aux signaux à 0 ppm et -11 ppm toujours présents. Ce signal à 2 ppm pourrait être attribué à des orthophosphates liés à des esters [152,153].

Pour chacune des formulations, la dégradation du polyphosphate d'ammonium suit le même mécanisme. Il se dégrade pour former des orthophosphates Q^0 (qui se lient avec des carbones aliphatiques et des carbones aromatiques formés lors de la dégradation du polylactide) ainsi que des pyrophosphates Q^1 et des phosphates Q^2 . Les Q^2 forment une structure très désordonnée, comme le montre la largeur à mi-hauteur du signal correspondant. Puis, l'ensemble des Q^2 se dégrade par un mécanisme de scission de chaîne pour former des Q^1 et des Q^0 . Les Q^2 apparaissent plus tard dans le PLA-Mel-AP-C30B1% que dans le PLA-Mel-AP. Par ailleurs, à 400 s et 800 s, les signaux correspondant aux Q^1 sont très intenses et très fins dans le PLA-Mel-AP. Cette faible largeur à mi-hauteur indique que les orthophosphates forment une structure très ordonnée. Par contre, dans le PLA-Mel-AP-C30B1%, les signaux attribués aux Q^1 ont une largeur à mi-hauteur plus grande. Cela montre que les orthophosphates forment une structure moins ordonnée que dans le PLA-Mel-AP. Cela peut s'expliquer par une formation d'une plus grande quantité de complexes avec les produits carbonés présents dans le char.

II.B)3) Caractérisation par RMN ^{27}Al solide

La RMN ^{31}P a révélé une possible formation d'aluminophosphates dans la formulation PLA-Mel-AP-C30B1%. La Cloisite 30B est une argile présentant un réseau « aluminosilicate ». Sur la base de travaux antérieurs du laboratoire [154], le polyphosphate d'ammonium pourrait réagir avec la cloisite pour former des aluminophosphates et des phosphosilicates. Dans le but de déterminer si la Cloisite 30B est réactive avec l'AP422 dans le cas particulier de cette formulation, une caractérisation par RMN solide ^{27}Al a été réalisée sur les shutters obtenus pour le PLA-Mel-AP-C30B1%. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 90.

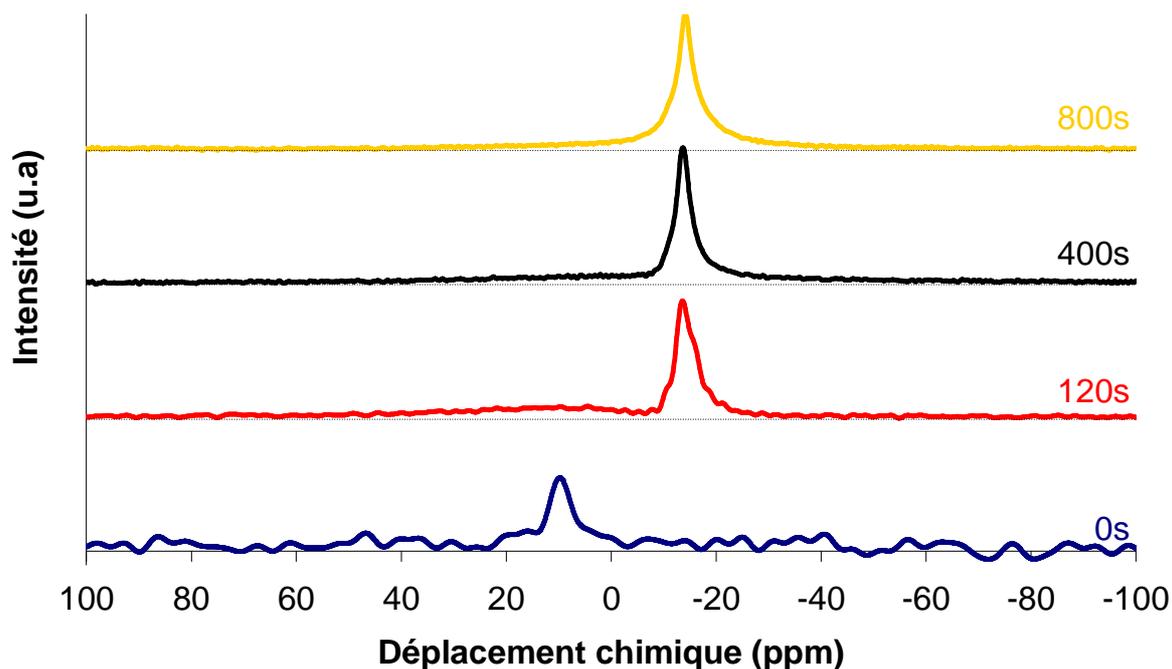


Figure 90 : RMN solide ^{27}Al des shutters du PLA-Mel-AP-C30B1%

À 120s, les données révèlent la présence d'un pic important à -14ppm, ainsi que d'une bande de faible intensité dont le sommet est à 8 ppm. Par la suite, à 400 s et 800 s, seul le pic à -14 ppm est observable. La Cloisite 30B seule montre un signal centré à 0 ppm attribuable à des AlO_6 en configuration octaédrique, ainsi qu'un signal beaucoup plus faible vers 68 ppm correspondant à des AlO_4 tétraédriques [139]. Sur la Figure 90, le signal centré à 8ppm pour le PLA-Mel-AP-C30B1% à 120s peut être attribué à des AlO_6 . Le décalage de 8ppm pourrait correspondre à un effet de structure lié à l'environnement chimique qui est notamment constitué de produits phosphorés. Or, les produits phosphorés présents au sein de la sphère de coordination des AlO_6 occasionnent un décalage du signal vers des champs plus élevés [154]. La grande largeur à mi-hauteur de ce signal centré à 8 ppm pourrait correspondre à une perte de l'ordre dans la structure causée par la dégradation thermique. Le signal qui devrait apparaître vers 68 ppm n'est pas visible car son intensité est trop faible pour le distinguer du bruit de fond.

Un signal à -14 ppm peut correspondre à un AlO_6 lié à un phosphate (noté $\text{Al}[\text{OP}]_6$) [154]. Toutefois, les aluminophosphates $\text{Al}[\text{OP}]_6$ font apparaître un signal visible entre -25ppm et -35ppm [154]. Néanmoins, compte tenu du faible taux de Cloisite 30B contenu dans la formulation PLA-Mel-AP-C30B1%, il n'y qu'une faible quantité

d'aluminophosphates formés. De ce fait, le signal est trop faible pour être visible sur les spectres RMN ^{31}P présentés et discutés précédemment [154].

Ces résultats indiquent que les produits phosphorés adoptent des structures particulières dans les revêtements intumescents et exerceraient une influence sur leurs propriétés. De ce fait, la détermination de la répartition du phosphore dans les chars apporterait des informations complémentaires pour la compréhension des mécanismes chimiques en phase condensée.

II.C) Cartographie des composés phosphorés

Les RMN ^{31}P et ^{27}Al ont révélé que lors de la dégradation thermique du polyphosphate d'ammonium en présence des autres additifs, il y avait formation de nombreux composés phosphorés et notamment des aluminophosphates en présence de la Cloisite 30B. Les composés phosphorés identifiés sont des phosphates PO_4 de type Q^0 , Q^1 et Q^2 , ainsi que des aluminophosphates. Les orthophosphates (Q^0) sont en partie liés à des carbones aliphatiques ou aromatiques, voire à des produits aminés. De ce fait, la répartition des produits phosphorés pourrait exercer une influence sur l'efficacité de la barrière thermique. Cette influence pourrait être corrélée avec les propriétés de retard au feu mesurées au cours des scénarios feu. De ce fait, une cartographie des éléments phosphorés présents dans la phase condensée a été réalisée pour les échantillons de PLA-Mel-AP et de PLA-Mel-AP-C30B. Cette cartographie a été réalisée par microsonde électronique de Castaing, dans les conditions décrites dans le chapitre traitant de la partie expérimentale. La Figure 91 montre une vue d'ensemble des résultats obtenus et permet de situer les prélèvements réalisés sur un exemple de coupe de char. La dénomination « haut » signifie que le prélèvement a été effectué à la surface du char. La dénomination « bas » correspond au fond du char (autrement dit la zone la plus éloignée de la source de chaleur).

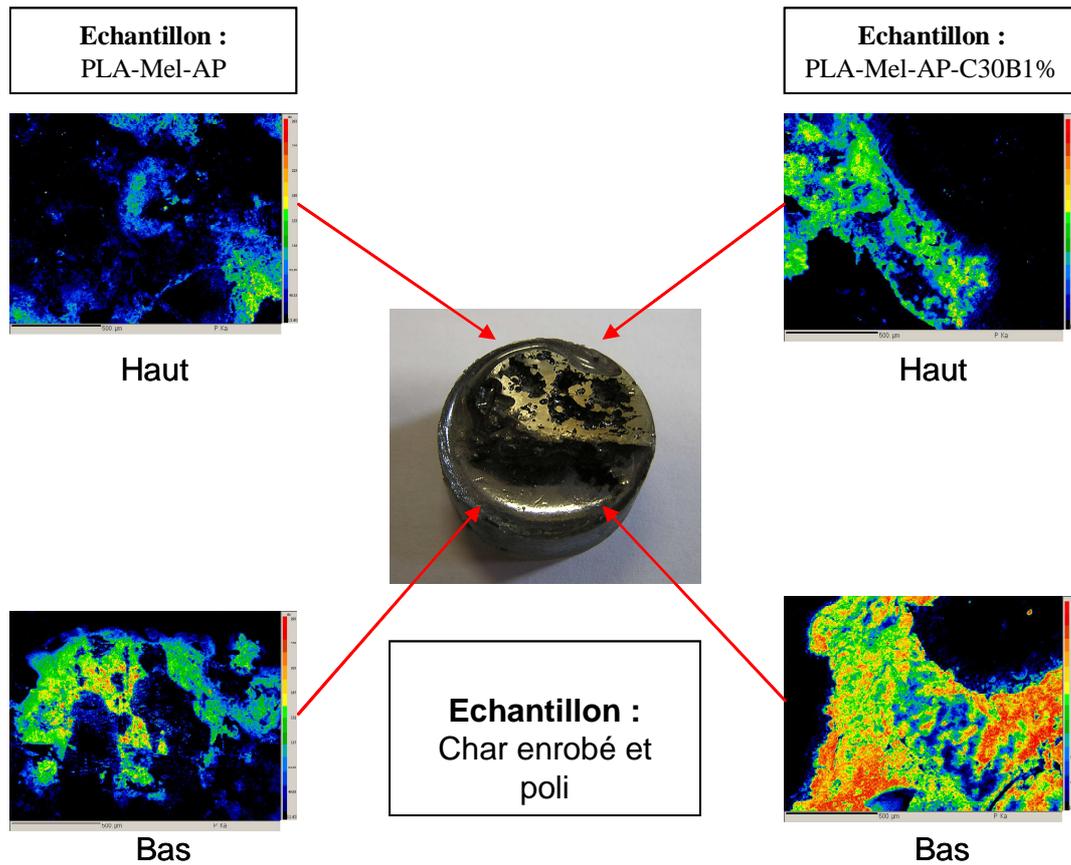


Figure 91 : Cartographie des éléments phosphorés par microsonde électronique dans le PLA-Mel-AP et le PLA-Mel-AP-C30B1%

La Figure 92 et la Figure 93 représentent respectivement les résultats pour le haut et le bas du char du PLA-Mel-AP. Cette cartographie indique que la surface du char contient une concentration plus faible d'éléments phosphorés que le bas du char.

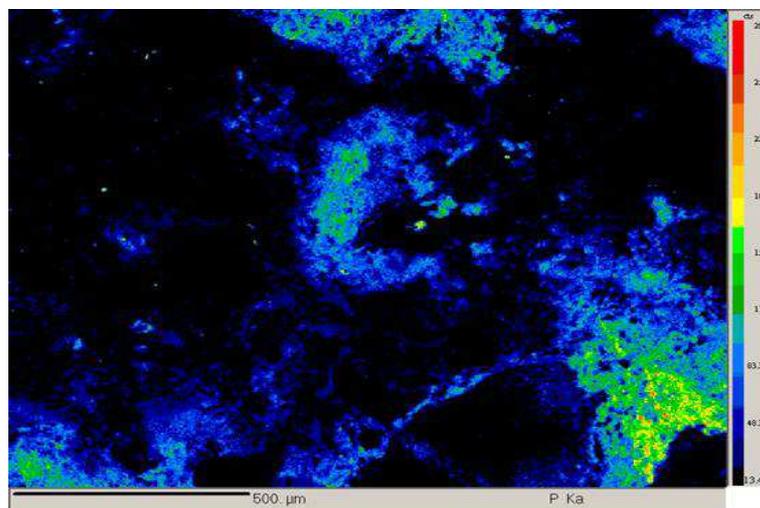


Figure 92 : Cartographie des éléments phosphorés dans le sommet du char du PLA-Mel-AP

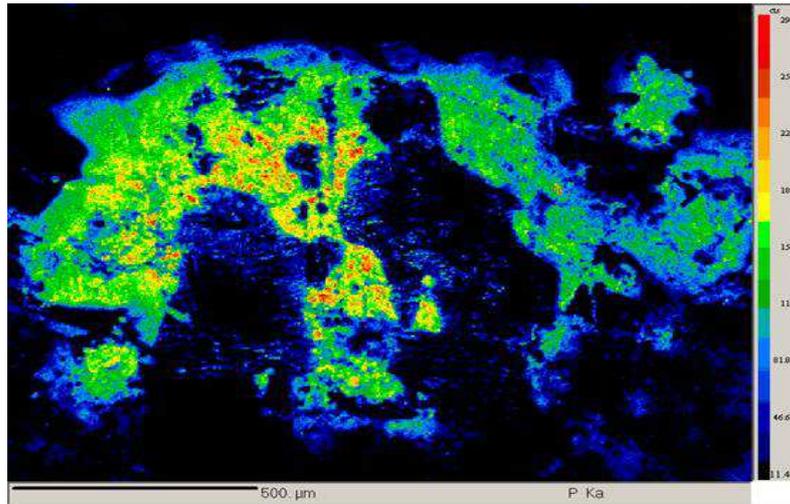


Figure 93 : Cartographie des éléments phosphorés dans le bas du char du PLA-Mel-AP

Cette différence de concentration pourrait s'expliquer par l'hydrodynamique de l'intumescence [155]. Il s'agirait d'un gonflement de la structure lié à une distribution hétérogène des bulles. En d'autres termes, le haut du char serait constitué d'une structure plus expansée que le bas du char. Une vue en coupe d'un char de PLA-Mel-AP (Figure 94) montre clairement une répartition hétérogène des cavités. Le sommet du char présente des cavités plus volumineuses que la base.

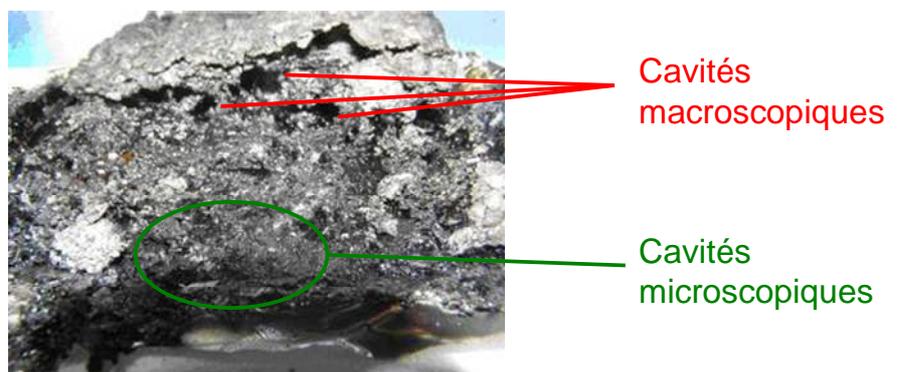


Figure 94 : Photographie de la coupe d'un char de PLA-Mel-AP

La Figure 95 et la Figure 96 représentent respectivement les résultats pour le sommet et le bas du char du PLA-Mel-AP-C30B1%. De la même façon que pour le PLA-Mel-AP, le sommet du char du PLA-Mel-AP-C30B1% contient une concentration moins élevée de produits phosphorés que le bas du char.

Toutefois, le char du PLA-Mel-AP-C30B1% étant moins volumineux que le char du PLA-Mel-AP, il est logique d'y retrouver une concentration plus grande de produits phosphorés. Cependant, cette technique expérimentale ne permet pas de quantifier précisément la quantité de phosphore contenu dans l'ensemble du char. De ce fait, il n'est pas possible de savoir si l'augmentation de la concentration de phosphore dans le char est réellement proportionnelle à sa diminution de volume. Le suivi de la perte de masse lors des tests de calorimétrie conique indique qu'elle est quasiment identique pour les deux types de matériau.

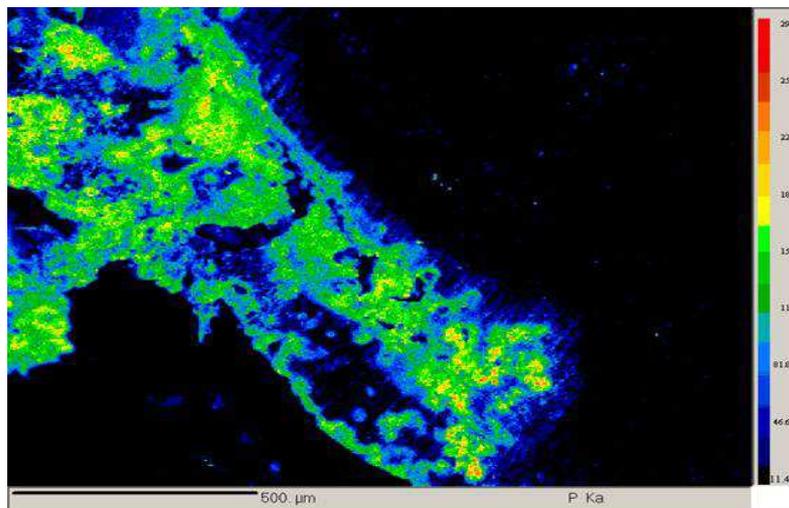


Figure 95 : Cartographie des éléments phosphorés dans le sommet du char du PLA-Mel-AP-C30B1%

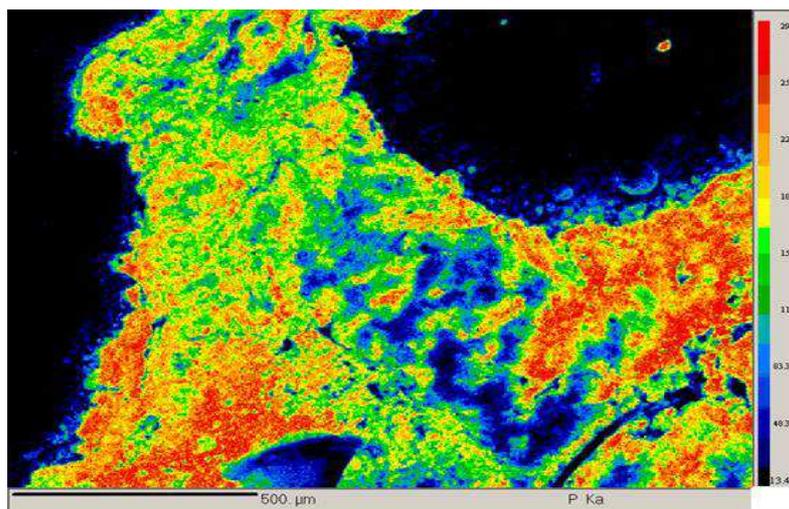


Figure 96 Cartographie des éléments phosphorés dans le bas du char du PLA-Mel-AP-C30B1%

En conclusion, les deux chars présentent le même profil global en termes de répartition des produits phosphorés : le haut du char contient une concentration moins élevée de produits

phosphorés que le bas du char. Cela est causé par l'hydrodynamique de l'intumescence (le sommet du char est constitué de bulles de gaz plus volumineuses que le bas du char). De ce fait, cette étude se poursuivra avec une étude dynamique qui apportera des informations sur les mécanismes physiques qui se produisent en phase condensée.

III. Étude du comportement dynamique des revêtements intumescents

Cette partie est consacrée dans un premier temps à l'étude de l'efficacité des protections thermiques qui ont été caractérisée par des mesures de température dans les chars. Dans un second temps, l'étude s'est orientée sur la mesure de la cinétique de gonflement des protections thermiques.

III.A) Gradient thermique dans les structures intumescentes

Dans le but d'évaluer qualitativement l'efficacité de la protection en termes d'isolation thermique, des mesures de température dans les chars ont été réalisées. Toutefois, le matériau PLA-Mel-AP-NTC1% n'a pas été étudié car son gonflement limité ne le rend pas suffisamment épais pour mesurer un gradient thermique significatif. Les données expérimentales sont présentées sur la Figure 97 et la Figure 98 qui concernent respectivement les échantillons PLA-Mel-AP et PLA-Mel-AP-C30B1%.

Les mesures de température ne sont pas à prendre en compte lorsque le thermocouple n'est pas dans la matière. Les traits pointillés indiquent que le thermocouple se trouvait à l'air libre. Les traits pleins signifient que le thermocouple se trouve dans la matière. Il est important de remarquer que, quel que soit l'échantillon analysé, au cours des 3 à 4 premières minutes, les valeurs indiquées par les thermocouples placés à 0,5 cm et 1 cm ne sont pas significatives car ceux-ci ne sont pas recouverts par le char.

En ce qui concerne la formulation PLA-Mel-AP (Figure 97), la température relevée par chacun des thermocouples augmente au cours des 9 premières minutes, puis atteint un état pseudo-stationnaire à des valeurs respectives de 470°C (1 cm, en vert), 400°C (0,5 cm, en rouge) et 320°C (thermocouple matière, en bleu). Entre le thermocouple placé dans le matériau et celui à 1 cm de hauteur, le gradient thermique est de 150°C.

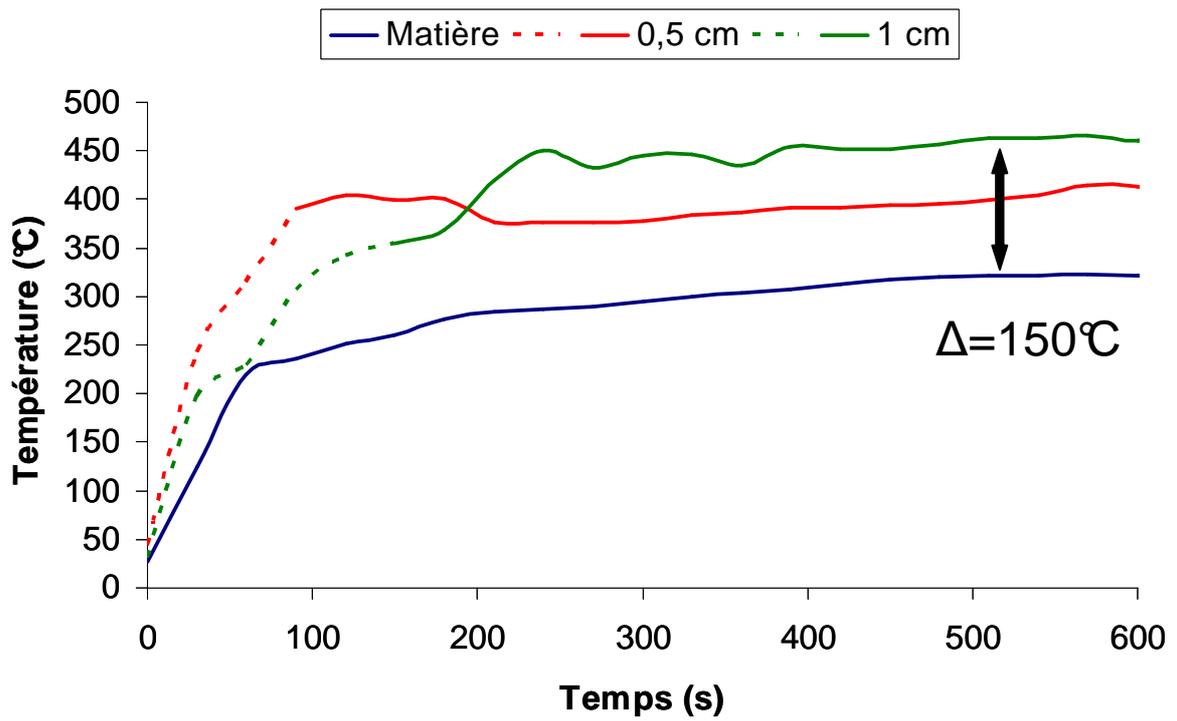


Figure 97 : Mesure du gradient thermique du char de PLA-Mel-AP

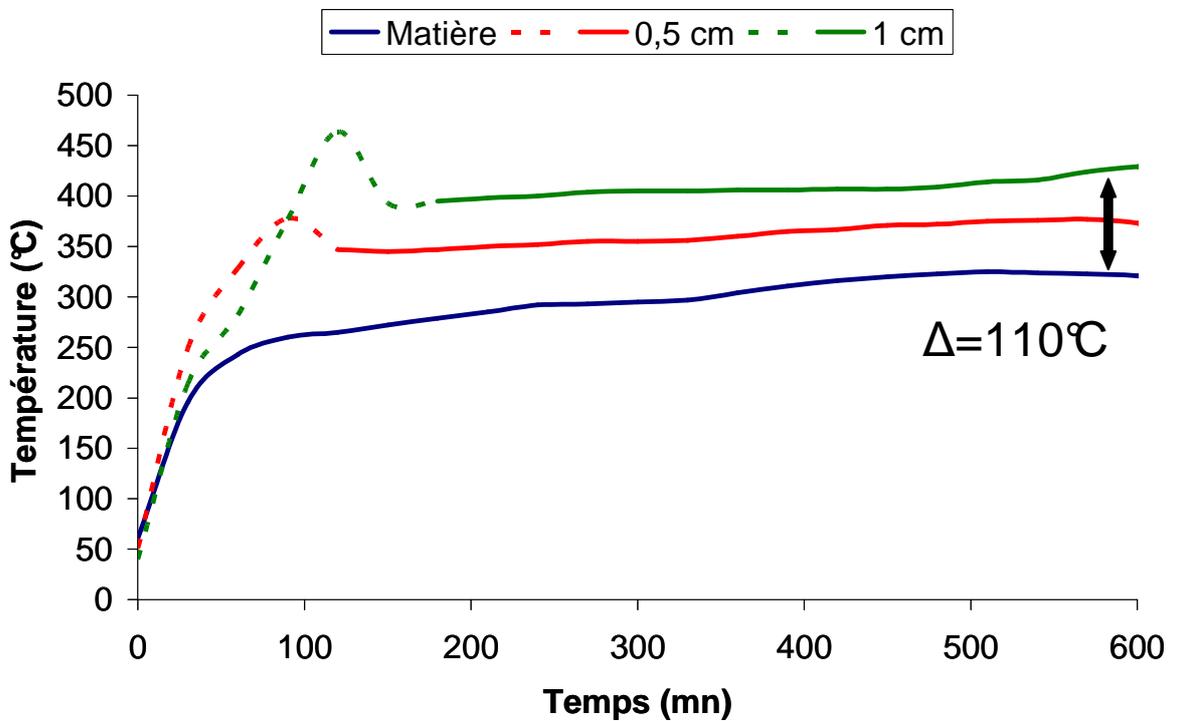


Figure 98 : Mesure du gradient thermique du char de PLA-Mel-AP-C30B1%

La Figure 98 donne pour le PLA-Mel-AP-C30B1% des valeurs de thermocouples de 430°C (1 cm), 360°C (0,5 cm) et 320°C (0,5 cm). De ce fait, le gradient thermique mesuré entre le thermocouple placé dans le matériau et celui à une hauteur de 1 cm est de 110°C. L'augmentation de la température relevée par les thermocouples se stabilise également entre 8 et 9 minutes.

L'ensemble de ces données permet de quantifier l'efficacité du char employé en tant que barrière thermique. Au premier abord, il semblerait que le char du PLA-Mel-AP soit plus efficace que le char du PLA-Mel-AP-C30B1% pour servir de protection thermique, car le gradient thermique entre deux points espacés de 1 cm est de 150°C pour le PLA-Mel-AP contre 110°C pour le PLA-Mel-AP-C30B1%. Le gradient de température est relativement constant dans le PLA-Mel-AP, car la température varie de 80°C entre les thermocouples situés dans le matériau et à une hauteur de 0,5 cm ainsi que de 70°C entre les thermocouples situés à 0,5 cm et 1 cm. En revanche, le gradient de température est progressif dans le PLA-Mel-AP-C30B car la température varie de 40°C entre les thermocouples situés dans le matériau et 0,5 cm ainsi que de 70°C entre les thermocouples situés à 0,5 cm et 1 cm.

Ces données indiquent que le char du PLA-Mel-AP-C30B1% possède une structure différente par rapport à celui du PLA-Mel-AP. Néanmoins, les mesures de gradient thermique indiquent qu'il n'y a pas de différence notable en termes d'isolation thermique entre le char de la formulation contenant de la Cloisite 30B et le char du PLA-Mel-AP.

III.B) Étude de gonflement

Des travaux réalisés au laboratoire ont montré que la cinétique de gonflement joue un rôle important dans l'établissement de la barrière thermique protectrice [52]. Connaître et quantifier cette cinétique apporte donc des renseignements importants pour la compréhension du système intumescent appliqué au polylactide.

L'échantillon a été placé à une distance plus importante du flux irradiant pour être filmé par une caméra thermique, car le sommet du char était masqué dans les conditions standards. Le flux irradiant a été calibré en conséquence. Cette étude de gonflement est réalisée dans le cadre d'une hypothèse unidimensionnelle où seule la hauteur est prise en compte. Le gonflement est donc mesuré image par image en suivant l'évolution de la hauteur du char (Figure 99).

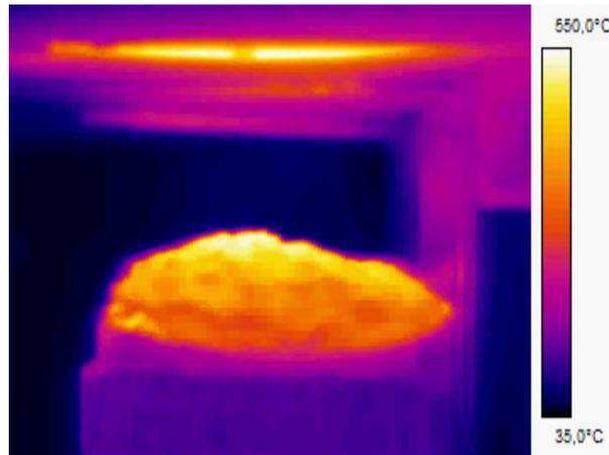


Figure 99 : Polylactide intumescent sous à une irradiance de 35kW.m^{-2} filmé par caméra thermique

La vitesse de gonflement est mesurée pour les échantillons de PLA-Mel-AP et de PLA-Mel-AP-C30B1%. Les résultats sont présentés sur la Figure 100. Sur cette figure, une valeur de gonflement de 0,3 cm correspond à une augmentation de la hauteur de 100%. L'échantillon PLA-Mel-AP-NTC1% n'a pas été analysé car son gonflement est si faible que le sommet de son char ne dépasse pas du porte-échantillon (et n'entre donc pas dans le champ de la caméra thermique). Les courbes dérivées, calculées pour chaque échantillon, sont également affichées sur la Figure 100.

Le gonflement du PLA-Mel-AP se décompose en quatre étapes. La première, se déroulant entre 0 s et 250 s, concerne une augmentation très rapide de la hauteur du char de l'ordre de 300% environ (0,9 cm). La seconde étape est un palier durant lequel le char ne gonfle plus sur une période allant de 250 s à 550 s. De 550 s à 650 s, la troisième étape est de nouveau attribuable à un gonflement du char dont la hauteur augmente pour atteindre un gonflement total de 400% (1,2 cm). La dernière et quatrième étape est également un gonflement, mais beaucoup plus lent que le précédent. De 650 s à 1100 s, la hauteur du char passe à 450% de gonflement (1,35 cm).

Le PLA-Mel-AP-C30B1% se décompose également en quatre étapes qui sont très similaires à celles observées pour le PLA-Mel-AP. La première, de 0 à 250 s, est un gonflement où le char atteint une hauteur de 0,6 cm (200% de gonflement total). Puis s'ensuit un palier de 250 s à 450 s où le char ne gonfle plus. La troisième étape est attribuable à un nouveau gonflement rapide où, entre 450 s et 800 s, le char atteint une hauteur de 0,9 cm (300% de gonflement total). La dernière et quatrième étape est un gonflement moins rapide. Entre 800 s et 1300 s, le char évolue jusqu'à atteindre une hauteur de 1,05 cm (350% de gonflement total).

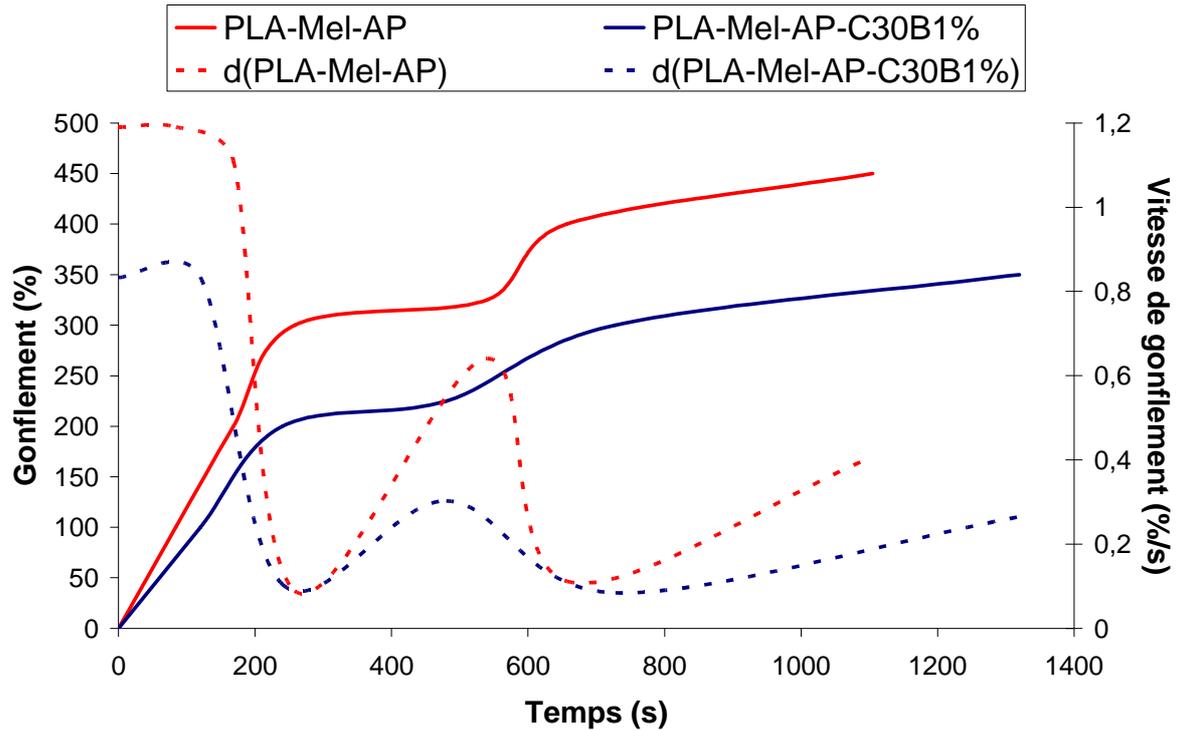


Figure 100 : Mesure de la cinétique de gonflement des formulations intumescents

Avec ou sans Cloisite 30B, les deux matériaux ont un profil de cinétique très proche. Toutefois, la courbe dérivée du PLA-Mel-AP est toujours supérieure ou égale à celle du PLA-Mel-AP-C30B1% ce qui se traduit par une vitesse de gonflement plus rapide ou équivalente. Les deux étapes de gonflement rapides suggèrent qu'au moins deux types de phénomènes se produisent pour modifier la structure du char. Cependant, lors de l'ajout de la C30B dans le système PLA-Mel-AP, le gonflement du char est de façon générale moins rapide et moins important. Lors de la première étape, le gonflement du PLA-Mel-AP-C30B n'atteint que 200% là où le PLA-Mel-AP atteint 300%. Toutefois, la réaction produisant ce gonflement s'achève en même temps pour le PLA-Mel-AP que pour le PLA-Mel-AP-C30B. Par la suite, l'écart de hauteur entre les deux types de char n'évolue que très peu pour atteindre à peine 150% de différence (300% de gonflement total pour le PLA-Mel-AP-C30B et 450% de gonflement total pour le PLA-Mel-AP). Concrètement, la différence de cinétique de gonflement entre les deux chars est plus marquée lors de la première étape.

Des travaux réalisés par Jimenez et al. ont montré que la viscosité du matériau joue un rôle important dans la cinétique de gonflement des formulations intumescents [156]. Une viscosité plus élevée peut diminuer la cinétique de gonflement par rapport à une viscosité plus faible.

Or, des études ont montré une augmentation de la viscosité dans le cas d'un polylactide contenant de la Cloisite 30B exfoliée ou intercalée à des taux de charge de 1%, 3% et 5% [157]. Dans la présente étude, les analyses par microscopie électronique en transmission ont montré que la Cloisite 30B n'est pas bien dispersée et que le PLA-Mel-AP-C30B1% est un microcomposite. Toutefois, il n'est pas incohérent de penser que la présence de Cloisite 30B à hauteur de 1% en masse dans ce matériau augmente sa viscosité de manière suffisamment significative, ce qui se traduirait par une influence sur le gonflement (Figure 100).

Concernant la formulation PLA-Mel-AP-NTC1%, le scénario feu de la calorimétrie conique a révélé un très faible gonflement et la mise en place d'une protection thermique inefficace. Par ailleurs, la caractérisation par TEM a montré que cet échantillon était parcouru par un réseau de NTC interconnectés. Il est possible de supposer que ce réseau de NTC interconnectés augmente la viscosité de la matrice polymère et perturbe le gonflement destiné à former un char protecteur lors de la dégradation thermique de l'échantillon PLA-Mel-AP-NTC1% lors du scénario de calorimétrie conique. Comme cela a été évoqué précédemment, l'efficacité d'un système intumescent est intimement liée à la viscosité du matériau [156]. Un matériau trop visqueux peut former un char trop rigide qui craquerait sous la pression des gaz de dégradation et ne gonflerait pas.

Afin de valider cette hypothèse, une formulation de PLA-Mel-AP-NTC0,3% (contenant 0,3% en masse de nanotubes de carbone) a été préparée. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles employées pour les autres échantillons. Ce nouveau matériau a été testé en calorimétrie conique, ainsi que caractérisé par TEM. Les clichés des chars sont présentés sur la Figure 101. Toutefois, dans les conditions de l'étude de gonflement, il n'est pas possible de mesurer le flux de chaleur dégagé car l'échantillon est trop bas et les fumées ne passent pas à travers la cheminée où sont positionnés les instruments de mesure.

Le char du PLA-Mel-AP-NTC1% se présente sous la forme d'une croûte fine, fragile et creuse. La surface n'est pas homogène sur l'ensemble de l'échantillon et certaines zones sont dépourvues de char. La hauteur maximale de ce char ne dépasse pas 0,5 cm (65% de gonflement par rapport au matériau d'origine). En revanche, le PLA-Mel-AP-NTC0,3% a un char plus volumineux. Sa surface est homogène sur l'ensemble de l'échantillon, bien qu'elle présente un aspect raviné.

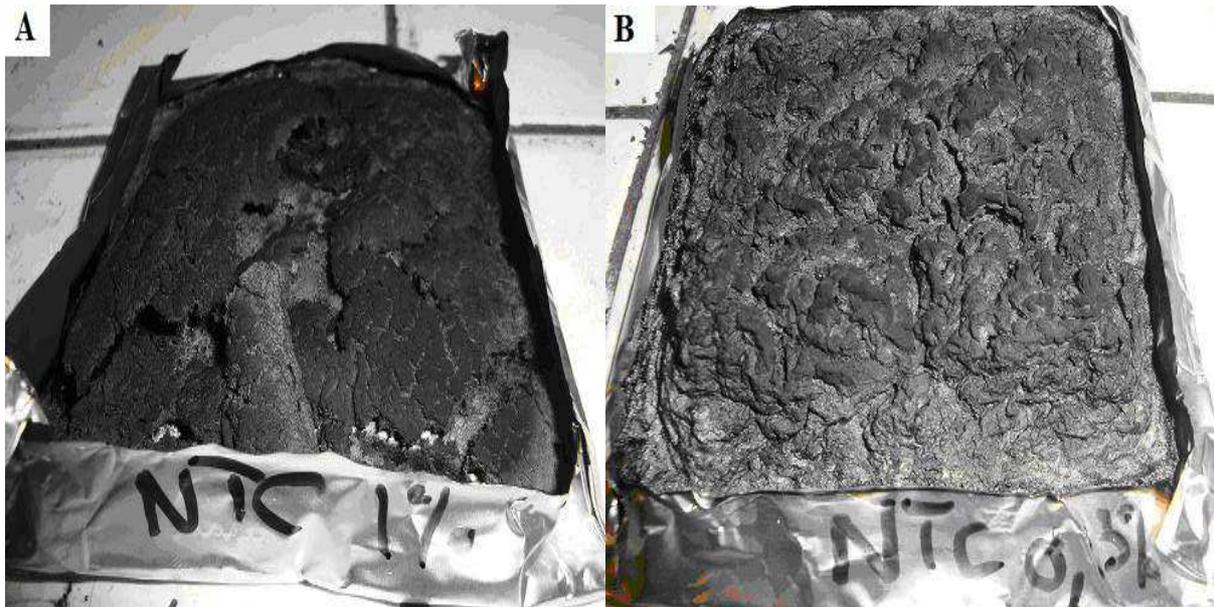


Figure 101 : Chars obtenus par calorimétrie conique de PLA-Mel-AP-NTC1% (A) et de PLA-Mel-AP-NTC0,3% (B)

Ce char se présente également sous la forme d'une croûte creuse, mais il présente une fragilité moindre à priori que celle du char du PLA-Mel-AP-NTC1%. Par ailleurs, sa hauteur est plus élevée et se situe entre 0,5 et 0,7 cm (65% à 130% de gonflement). De toute évidence, une quantité moindre de nanotubes permet de retrouver un comportement intumescent plus important du matériau lorsqu'il est soumis au test de calorimétrie conique.

Par ailleurs, les résultats de l'analyse TEM du PLA-Mel-AP-NTC0,3% sont présentés sur la Figure 102.

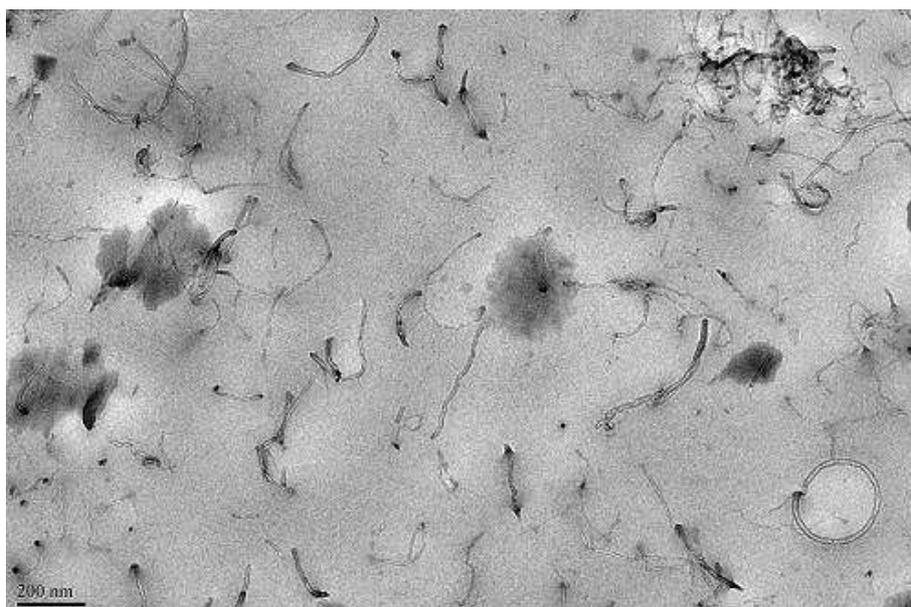


Figure 102 : Analyse TEM de la dispersion des NTC dans le PLA-Mel-AP-NTC0,3%

L'analyse TEM indique que dans le PLA-Mel-AP-NTC0,3%, malgré quelques agglomérats, il est possible de trouver de nombreux NTC bien dispersés, isolés et séparés les uns des autres. Il est intéressant de constater que le taux de 0,3% en masse de NTC est inférieur au seuil de percolation. De ce fait, les NTC ne forment pas de réseau et sa viscosité est probablement inférieure à celle de la formulation PLA-Mel-AP-NTC1%.

De ce fait, en conclusion, l'ajout de NTC à 1% en masse réduit considérablement le gonflement et entraîne la formation d'un char craquelé qui n'isole pas le matériau de la source de chaleur, ce qui diminue sa réaction au feu. La réduction du gonflement dépend de la viscosité du système intumescent qui est intimement reliée au taux de NTC présents dans la matrice polylactide. En effet, la dispersion des NTC est relativement bonne. La microscopie électronique a montré que les NTC se répartissaient en une bi-population constituée de nanotubes de carbone possédant un facteur de forme nanométrique et de nanotubes de carbone agglomérés possédant un facteur de forme micrométrique. Cette dispersion permet aux nanotubes de former un réseau interconnecté qui augmente la viscosité et réduit le gonflement du char. En revanche, la Cloisite 30B se disperse relativement mal dans la matrice polylactide et permet de considérer le PLA-Mel-AP-C30B1% comme étant un microcomposite. Toutefois, cette dispersion n'est pas incompatible avec une augmentation de la viscosité du matériau suffisante pour diminuer la cinétique de gonflement par rapport à l'échantillon PLA-Mel-AP.

III.C) Discussion et conclusion

La combinaison de la mélamine et d'un polyphosphate d'ammonium dans le PLA conduit à la formation d'une structure intumescence permettant d'améliorer les propriétés feu du matériau final dans le cadre de scénarios feu donnés. Comme cela a été présenté et discuté dans le chapitre III, ainsi que par RMN ^{13}C au cours de chapitre, le polylactide se dégrade thermiquement pour former principalement des composés carbonés aromatiques et aliphatiques dans la phase condensée. D'autres composés, tels que du lactide, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, des esters et des aldéhydes sont libérés dans la phase gaz. Le polyphosphate d'ammonium se dégrade thermiquement et, par des mécanismes de scission de chaîne, forme des phosphates Q^2 , Q^1 et Q^0 . Ces phosphates présentent un caractère acide qui réagit avec les composés carbonés de la phase condensée et la mélamine pour obtenir le phénomène d'intumescence (Figure 103).

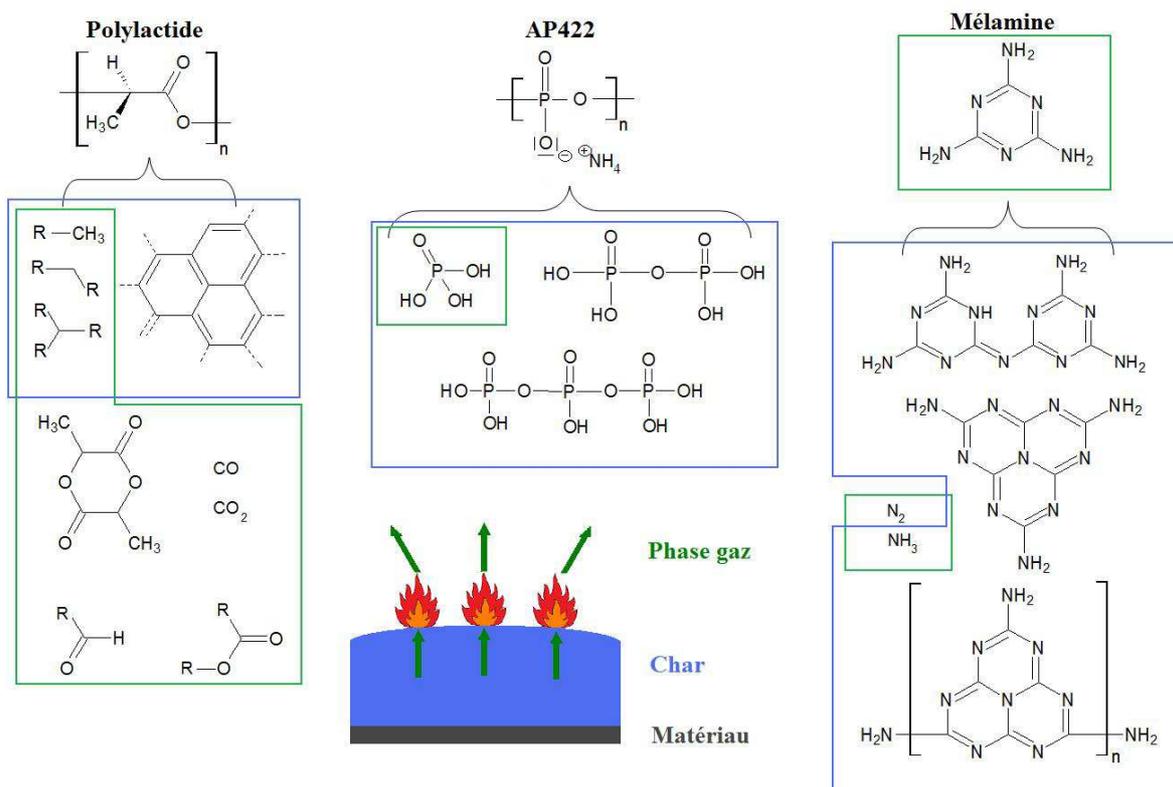


Figure 103 : Obtention de la protection thermique par intumescence

Dans le cas du PLA-Mel-AP, la viscosité est adaptée pour obtenir la formation d'une protection thermique par intumescence. Cette barrière thermique améliore grandement les propriétés feu. En présence de nanotubes de carbone à 1% en masse (pour le matériau PLA-Mel-AP-NTC1%), le seuil de percolation est dépassé et le réseau interconnecté de nanotubes de carbone augmente la viscosité. Cette viscosité trop élevée empêcherait la formation d'une barrière thermique, ce qui se traduit par de moins bonnes propriétés feu par rapport au PLA-Mel-AP.

Pour le PLA-Mel-AP-C30B1%, l'ajout de Cloisite 30B augmente la viscosité. Cette augmentation est suffisamment significative pour avoir une influence sur la cinétique de gonflement. La protection thermique qui se met en place est alors moins volumineuse que celle du PLA-Mel-AP. Néanmoins, cette protection thermique s'avère aussi efficace que celle du PLA-Mel-AP pour isoler le matériau de la source de chaleur externe.

Bien que la protection thermique soit aussi efficace dans un cas comme dans l'autre, il n'en demeure pas moins que le PLA-Mel-AP-C30B1% présente de meilleures propriétés feu dans les scénarios feu de LOI, d'UL-94 et de calorimétrie conique. Cette différence s'exerce au niveau de l'inflammabilité du matériau. En effet, comme cela a été souligné lors des expériences de calorimétrie conique, le PLA-Mel-AP présente des flammes à la surface du

char. Or, le PLA-Mel-AP-C30B1% ne brûle quasiment pas. Pour être plus précis, les flammes s'éteignent au maximum 30s après l'ignition. Le PCFC indique pourtant que les deux échantillons dégagent la même quantité de gaz combustibles dans des conditions de pyrolyse. Dans les conditions de la calorimétrie conique, la perte de masse est identique pour les deux formulations. L'explication la plus vraisemblable serait que les deux chars possèdent une structure différente qui exerce une influence sur la libération des gaz (Figure 104).

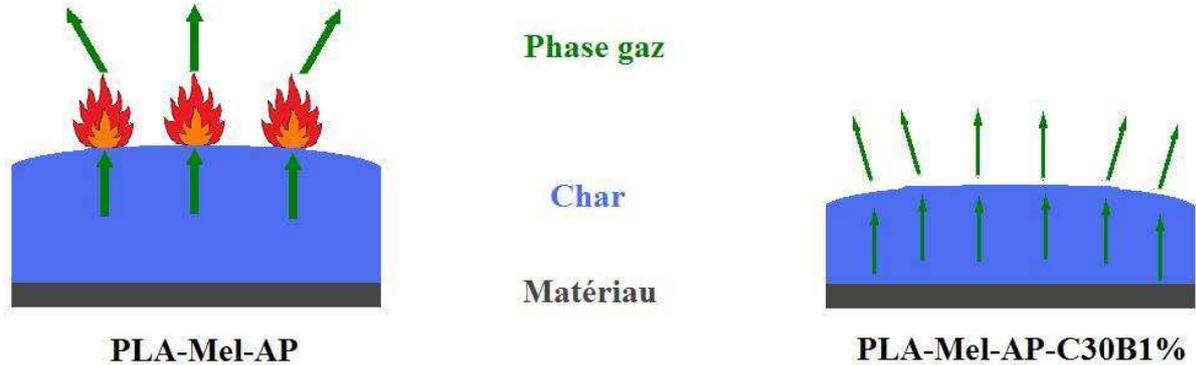


Figure 104 : Libération des gaz à travers les chars des matériaux PLA-Mel-AP et PLA-Mel-AP-C30B1%

Le PLA-Mel-AP forme un char dont l'expansion, la densité et la viscosité pourrait être adaptées à la formation de chemins préférentiels par les flux gazeux pour se libérer. Cela augmenterait alors la concentration en gaz combustibles en certains points localisés de la surface. Cette concentration serait suffisante pour entretenir un phénomène de combustion avec des flammes. En revanche, le char du PLA-Mel-AP-C30B1% est plus dense que celui du PLA-Mel-AP et contient d'autres composés chimiques, comme des aluminophosphates, qui exercent une influence sur sa structure. La viscosité pourrait également être plus élevée en présence de Cloisite 30B. Il est donc possible de penser que le char du PLA-Mel-AP-C30B1% serait plus résistant à la pression interne exercée par les gaz de dégradation. De ce fait, les gaz ne pourraient pas former de chemins préférentiels et devraient s'échapper en empruntant davantage de chemins. Il en résulterait alors une libération du flux gazeux beaucoup plus homogène à la surface du char du PLA-Mel-AP-C30B1% et la concentration des gaz combustibles aux points de libération ne serait plus suffisante pour entretenir une combustion.

En conclusion, la combinaison d'AP422 et de mélamine pour obtenir un phénomène d'intumescence visant à mettre en place une barrière thermique est un moyen efficace d'améliorer les propriétés feu du polylactide. La combinaison avec une argile organomodifiée comme la Cloisite 30B permet d'obtenir un effet de synergie qui améliore davantage les

propriétés feu. En effet, l'argile augmenterait la viscosité, ce qui exercerait une influence significative sur la cinétique de gonflement, et réagit avec le polyphosphate d'ammonium pour former des aluminophosphates qui contribuent à modifier la structure du char. Cette structure différente entraîne une libération des gaz combustibles plus homogène sur la surface de char, ce qui réduit suffisamment leur concentration locale (pas d'accumulation en quelques points de la surface) pour empêcher leur combustion et cela tout en préservant l'efficacité de la protection en termes d'isolation thermique.

Conclusion générale

Le polylactide est un polymère qui est traditionnellement employé pour des applications jetables, telles que des couverts ou des emballages. Toutefois, en raison d'impératifs écologiques et économiques, il est intéressant de développer davantage la filière industrielle du polylactide et d'élargir son champ d'applications. Le but de ces travaux était de démontrer qu'il est possible d'améliorer les propriétés de résistance au feu d'une matrice polylactide pour des applications durables (industries automobile, textile, informatique, électronique, etc...). Pour cela, cette étude réalisée dans le cadre du projet européen Interreg IV « Nanolac » s'est orientée d'une part vers la synthèse de différents polylactides par un procédé d'extrusion réactive propre et, d'autre part, vers le développement de propriétés de retard au feu du polylactide.

Ces travaux ont démontré l'intérêt d'un protocole d'extrusion réactive pour la polymérisation du lactide en vue d'obtenir des matrices polylactides. En effet, ce procédé permet de contrôler efficacement et facilement la réaction de polymérisation. Il est totalement adapté pour l'obtention de polylactides homochiraux et pour la stéréocomplexation des isomères L et D du lactide permettant d'obtenir des polylactides multiblocs stéréocomplexés. Les matériaux obtenus présentent des propriétés cristallines comparables aux polylactides obtenus par d'autres procédés de polymérisation et décrits dans la littérature. Toutefois, ces polylactides présentent une stabilité thermique moins élevée que celle du polylactide commercial et de faibles propriétés de résistance au feu.

L'extrusion réactive permet non seulement l'obtention aisée de polylactides homochiraux et stéréocomplexés, mais présente également l'avantage d'être adaptée pour l'incorporation de nanocharges pendant la réaction de polymérisation pour l'obtention de polylactides nanocomposites. Il est également possible d'ajouter des additifs pour stabiliser les polylactides après la polymérisation, notamment pour désactiver le catalyseur résiduel de polymérisation. L'incorporation de nanotubes de carbone ne modifie pas ou peu la cinétique de polymérisation du polymère. Ces nanocharges exercent un effet nucléant sur les phases cristallines homochirales et stéréocomplexées, augmentent la stabilité thermique des différents polylactides et améliorent leur réaction au feu. L'ajout de l' α -tropolone permet de complexer le catalyseur résiduel de polymérisation et de le désactiver. Il en résulte une amélioration de la stabilité thermique des polylactides, stéréocomplexés ou non.

La désactivation du catalyseur entraîne également un ralentissement de la cinétique de transestérification qui stabilise les chaînes du polylactide multibloc et préserve sa cristallinité de type stéréocomplexe. Toutefois, malgré le succès des travaux destinés à formuler des polylactides, homochiraux et stéréocomplexés, stabilisés et nanocomposites, l'amélioration des propriétés feu par l'ajout de nanotubes de carbone reste insuffisante.

En vue d'obtenir une meilleure résistance au feu des polylactides, ces travaux ont été complétés par le développement d'une formulation intumescente, obtenue par combinaison de polyphosphate d'ammonium et de mélamine, et par l'étude de son mécanisme réactionnel dans des conditions d'incendie. La formulation intumescente permet la mise en place d'un bouclier thermique qui protège efficacement le matériau, mais qui n'empêche pas la libération de gaz combustibles qui sont concentrés à la surface du char et qui entretiennent une combustion. L'ajout d'argile organomodifiée (Cloisite30B) permet d'obtenir un effet de synergie remarquable. L'incorporation d'argile permet la formation d'une protection thermique plus efficace en évitant la formation de chemins préférentiels pour les gaz de dégradation. Il en résulte une dilution des gaz combustibles qui ne sont alors plus suffisamment concentrés à la surface pour entretenir la combustion. Cela confère d'excellentes propriétés feu au matériau.

Perspectives

Ce travail de thèse a mis en évidence l'intérêt de l'extrusion réactive pour la formulation de polylactides, homochiraux ou stéréocomplexés, stabilisés et/ou nanocomposites. L'ajout d'un ligand pour désactiver le catalyseur de polymérisation permet d'améliorer la stabilité thermique des polylactides et de ralentir la cinétique de transestérification. L'ajout de nanotubes de carbone augmente la stabilité thermique et améliore faiblement la réaction au feu des polylactides. L'emploi d'une formulation intumescente est une méthode efficace pour améliorer la résistance au feu des polylactides.

Sur la base de ces conclusions, les perspectives de cette étude seraient de combiner le protocole d'extrusion réactive et les formulations intumescentes pour obtenir des polylactides stéréocomplexés stabilisés nanocomposites intumescents. À notre connaissance, ce concept n'a encore jamais été évalué dans ces matériaux. Concrètement, ce type de matériau présenterait à la fois une cristallinité de type stéréocomplexe et des propriétés feu fortement améliorées. Pour le vérifier, des travaux préliminaires ont été réalisés au laboratoire où du polyphosphate d'ammonium, de la mélamine et de la Cloisite 30B ont été ajoutés (dans des proportions identiques à celles étudiées au chapitre V) à la fin de la réaction de polymérisation du PDLLA- α (obtenu de la même façon qu'au chapitre IV), pour formuler un matériau noté « PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% » (Figure 105).



Figure 105 : Obtention du PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% par extrusion réactive

Ce matériau a, par la suite, été thermoformé à 220°C pour obtenir un échantillon pouvant être testé par calorimétrie conique. Dans le but de s'assurer que le thermoformage n'a pas dégradé les propriétés cristallines du PDLLA- α -Mel-AP-C30B1%, une caractérisation par DSC a été réalisée avant et après le procédé de thermoformage (Figure 106 et Tableau 30).

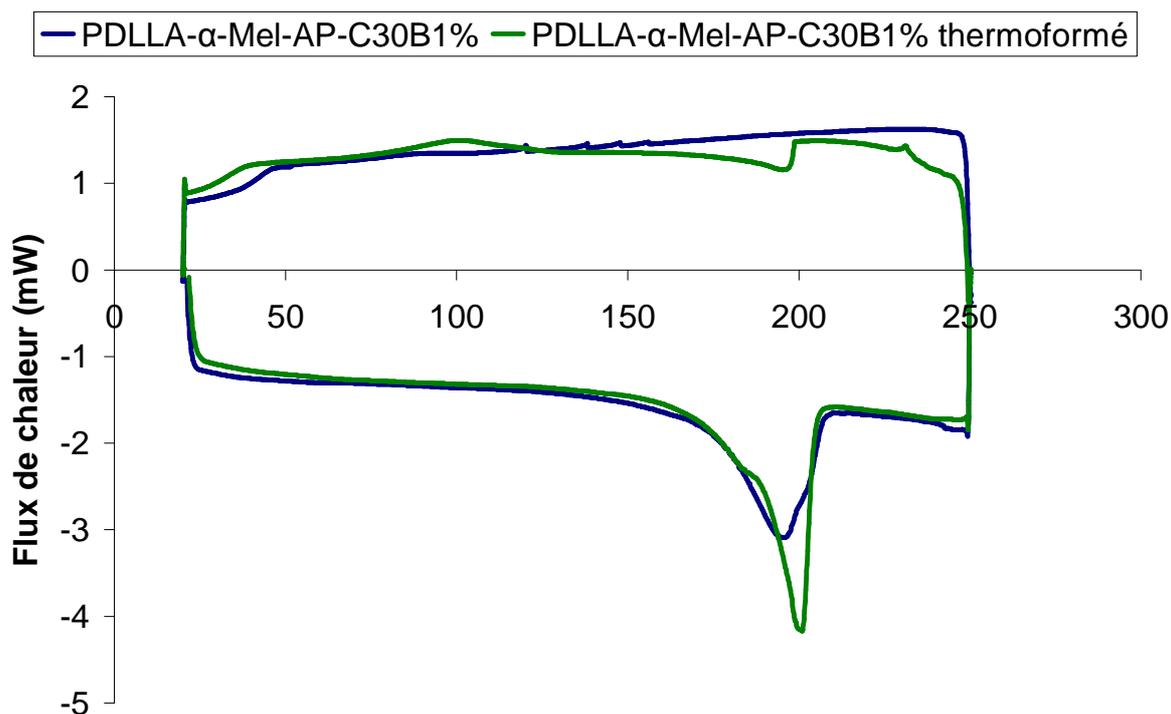


Figure 106 : DSC de la formulation PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% avant et après thermoformage (10°C.min⁻¹)

Les températures de fusion obtenues par DSC montrent que le PDLLA- α -Mel-AP-C30B1%, avant et après thermoformage, possède une cristallinité de type stéréocomplexe. L'enthalpie de fusion du PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% et du PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% thermoformé indiquent une forte cristallinité dans les matériaux.

Échantillons	T _g (°C)	T _{cf} (°C)	ΔH_{cf} (J.g ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
PDLLA- α -Mel-AP-C30B1%	-	-	-	194	31	-	-
PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% thermoformé	-	-	-	201	45	98	3

Tableau 30 : Données caractéristiques obtenues par DSC pour le PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% avant et après thermoformage

L'analyse DSC montre également que le phénomène de transition vitreuse est trop faible pour être détecté dans ces conditions expérimentales. Le PDLLA- α -Mel-AP-C30B1%, avant et après thermoformage, ne présente pas de phénomène de cristallisation froide. Ce résultat suggère que le PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% cristallise très fortement, que ce soit à la sortie de l'extrudeuse ou après le procédé de thermoformage, ce qui pourrait être lié à la

présence des nanoparticules d'argile. De ce fait, ces travaux préliminaires indiquent que l'ajout de mélamine, de polyphosphate d'ammonium et de Cloisite 30B n'empêche pas la formation de phases cristallines stéréocomplexes, voire augmenterait le taux de cristallinité. Ils montrent également que le PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% est un matériau apte à être thermoformé.

Ce matériau est ensuite testé par calorimétrie conique (Figure 107 et Figure 108). Lors du test par calorimétrie conique, il y a formation d'un char intumescent qui joue le rôle de bouclier thermique.

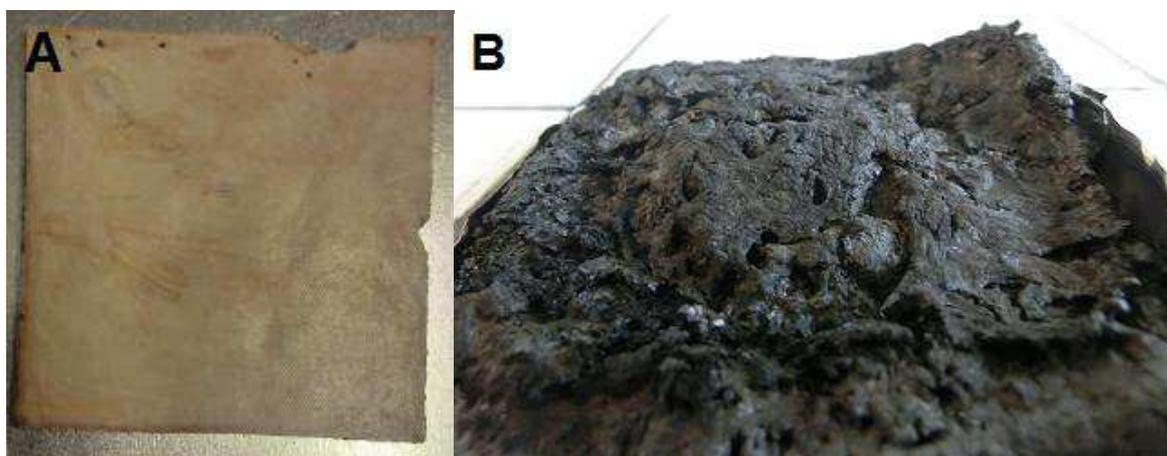


Figure 107 : PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% thermoformé, avant (A) et après (B) le test par calorimétrie conique

Le PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% montre un profil de courbe de RHR identique à celui du PLA-Mel-AP-C30B1%, mais avec un temps d'ignition plus court (40s au lieu de 110s). Son pRHR et son THR sont très proches de ceux du PLA-Mel-AP-C30B1%. Le temps d'ignition plus court pourrait s'expliquer par la stabilité thermique moins élevée du PDLLA- α -Mel-AP-C30B1% par rapport au PLA-Mel-AP-C30B1%.

Ces résultats préliminaires montrent une perspective de travail très prometteuse pour le développement de polylactides stéréocomplexes. En effet, il est possible d'adapter le protocole d'extrusion réactive pour obtenir des polylactides stéréocomplexés ignifugés. Il est possible d'envisager d'incorporer d'autres types de retardateurs de flamme efficaces dans les polylactides traditionnels (phosphinates, polyphosphates de mélamine, ...) [85].

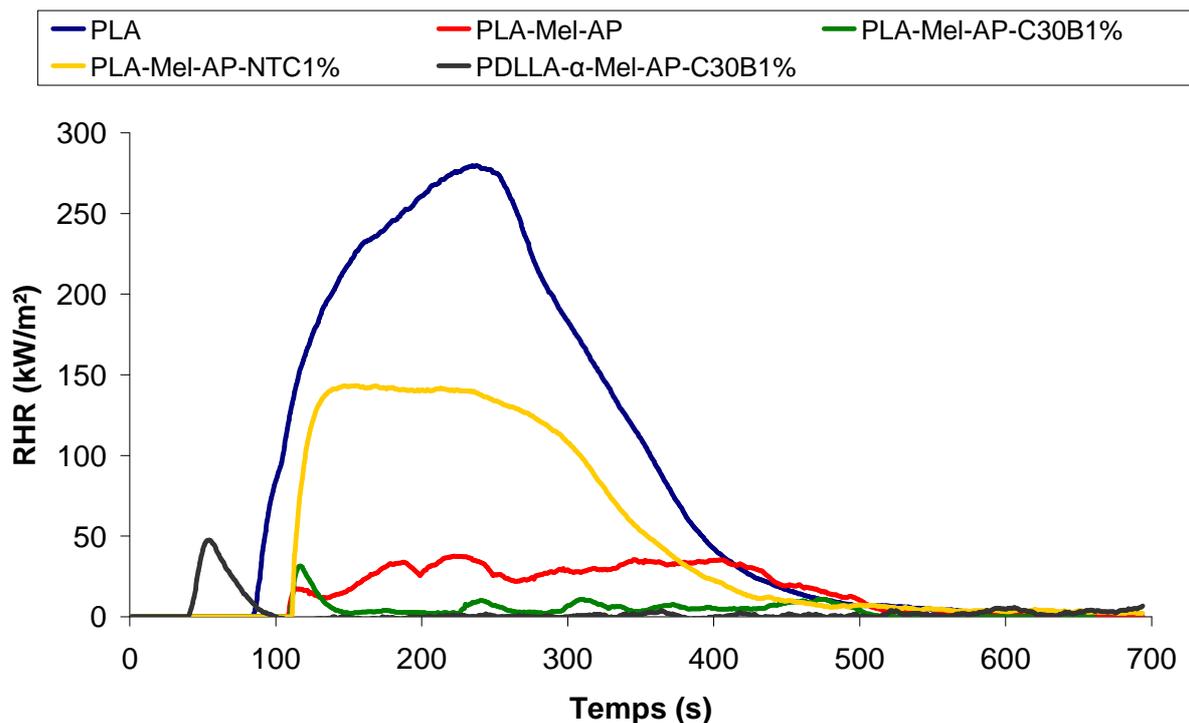


Figure 108 : Réaction au feu des polylactides homochiraux et stéréocomplexes intumescentés par calorimétrie conique (35kW.m⁻²)

Il serait également possible de tester d'autres compositions de formulations intumescentes, comme le polyphosphate d'ammonium combiné avec le pentaerythritol, la lignine ou l'amidon, qui ont donné d'excellents résultats dans les polylactides classiques [97]. Il est également possible d'incorporer d'autres types de nanocharges (graphite expansé, graphite expansible, argiles organomodifiées...) dans des proportions plus importantes. En vue d'améliorer la stabilité thermique, il serait également intéressant de tester d'autres types de ligands pour désactiver le catalyseur de manière plus efficace ou bien d'optimiser le protocole d'incorporation de ces ligands. Il serait aussi envisageable d'incorporer des antioxydants pour améliorer la stabilité thermique et la réaction au feu des matrices polylactides stéréocomplexées. Par ailleurs, l'aptitude au thermoformage des stéréocomplexes multiblocs stabilisés aux propriétés feu améliorées obtenus par extrusion réactive ouvre la voie à de nombreuses applications concrètes (notamment dans les secteurs automobiles, électroniques et textiles) et permet d'envisager un passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote.

Publications et communications orales

➤ ***Publications***

S. Bourbigot, G. Fontaine, A. Gallos, C. Gérard, S. Bellayer

« Fonctionnalized-carbon multiwall nanotubes as Flame Retardant for Polylactid Acid »

Publié dans « Fire and Polymers V », par C.A. Wilkie, A.B. Morgan, G.L. Nelson ACS 25-34 (2009)

S. Bourbigot, G. Fontaine, A. Gallos, S. Bellayer

« Reactive extrusion of PLA and of PLA/carbon nanotubes nanocomposite: processing, characterization and flame retardancy »

Polymers for Advanced Technologies 22 (2011) 30-37

M. Murariu, A-L. Dechief, L. Bonnaud, Y. Paint, A. Gallos, G. Fontaine, S. Bourbigot, P. Dubois

« The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite »

Polymer Degradation and Stability 95-5 (2010) 889-900

➤ ***Communications orales***

A. Gallos, G. Fontaine, S. Bourbigot

« Étude de la réaction au feu d'un polylactide intumescent »

2^e Journée des Jeunes Polyméristes du Nord

Lille - 2 décembre 2009

G. Fontaine, A. Gallos, S. Bourbigot

« Intumescent PLA for durable applications »

4th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Envrionmental Applications

Cracovie (Pologne) - décembre 2010

G. Fontaine, A. Gallos, S. Bourbigot

« PDLA/PLLA stereocomplexes and PDLA/PLLA/carbon nanotubes stereocomplexes nanocomposites: processing, characterization and properties »

Polymers for Advanced Technologies

Lodz (Pologne) - 2-5 octobre 2011

M. Muller, A. Gallos, S. Bourbigot

« Extrusion réactive de nanocomposites à matrice PLA et son application à l'ignifugation »

3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers

Strasbourg - 29-31 novembre 2011

A. Gallos, G. Fontaine, S. Bourbigot

« Reactive extrusion of PLLA/PDLA stereocomplexes nanocomposites: Processing, characterization and properties »

Société Française de Génie des Procédés

Lille – 1^{er} décembre 2011

Bibliographie

- ¹ PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG), via <http://www.proplast.org>
(consulté en septembre 2011)
- ² R. Auras, B. Harte, S. Selke *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 835-864
- ³ H.R. Kricheldorf, I. Kraiser-Saunders, C. Jurgens, D. Wolter *Macromol. Symp.* 103 (1996) 85
- ⁴ Y. Zhao, Z. Wang, J. Wang, H. Mai, B. Yan, F. Yang *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2143
- ⁵ H. Tsuji "Polylactides", dans : *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, 1st edition, Y. Doi, A. Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002) 129–177
- ⁶ A.C. Albertsson, I.K. Varma *Biomacromolecules* 4 (2003) 1466
- ⁷ S.H. Hyon, K. Jamshid, Y. Ikada *Biomaterials* 18 (1997) 1503-1508
- ⁸ T. Trimaille, M. Moller, R. Gurny *J. Polym. Sci.* 42 (2004) 4379-4391
- ⁹ S. Bourbigot, G. Fontaine, A. Gallos, S. Bellayer *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 30-37
- ¹⁰ A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek *Macromolecules* 33 (2000) 7359-7370
- ¹¹ S. Jacobsen, H.G. Fritz, Ph Degée, Ph Dubois, R Jérôme *Polymer* 41 (2000) 3395-3403
- ¹² J. Ahmed, J.-X. Zhang, Z. Song, S. K. Varshney *J. Therm. Anal. Cal.* 95 (2009) 3 957–964
- ¹³ N. Rahman, T. Kawai, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, H. Watanabe, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, M. Matsuda, K. Nakajima, N. Honma *Macromol.* 42 (2009) 4739–4745
- ¹⁴ R. Vasanthakumari, A.J. Pennings *Polymer* 24 (1983) 175
- ¹⁵ K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada *Polymer* 29 (1998) 2229
- ¹⁶ H. Tsuji, Y. Ikada *Polymer* 36 (1995) 2709
- ¹⁷ S. Brochu, R.E. Prud'homme, I. Barakat, R. Jérôme *Macromol.* 28 (1995) 5230
- ¹⁸ K.A.M. Thakur, R.T. Kean, E.S. Hall, J.J. Kolstad, T.A. Lindgren, M.A. Doscotch, J.I. Siepmann, E.J. Munson *Macromol.* 29 (1996) 8844
- ¹⁹ R. Auras, Ph.D. Thesis, Michigan State University, East Lansing (2004) 268
- ²⁰ D. Garlotta *J. Polym. Environ.* 9 (2001) 63
- ²¹ G. Kister, G. Cassanas, M. Vert *Polymer* 39 (1998) 267
- ²² G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, B. Pauvert, A. Terol *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 307
- ²³ A. Sodergard, M. Stolt *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1123-1163
- ²⁴ M. Pyda, R.C. Bopp, B. Wunderlich *J. Chem. Thermodynamics* 36 (2004) 731–742

-
- ²⁵ *W.H. Watanabe, C.F. Ryan, P.C. Fleischer Jr., B.S. Garrett* J. Phys. Chem. 65 (1961) 896
- ²⁶ *T. Fukuzawa, I. Uematsu, Y. Uematsu* Polym. J. 6 (1974) 537–541
- ²⁷ *N. Matawhima, K. Hikichi, A. Tsutsumi, M. Kaneko* Polym. J. 3 (1975) 382–386
- ²⁸ *Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.H. Hyon* Macromolecules 20 (1987) 904–906
- ²⁹ *M. Kakuta, M. Hirata, Y. Kimura* Polymer Reviews 49:2 (2009) 107-140
- ³⁰ *H. Tsuji, F. Horii, S.H. Hyon, Y. Ikada* Macromolecules 24 (1991) 2719–2724
- ³¹ *H. Tsuji, S.H. Hyon, Y. Ikada* Macromolecules 24 (1991) 5651–5656
- ³² *J. Yu, J. Yang, B. Liu, X. Ma* Bioresource Technology 100 (2009) 2832–2841
- ³³ *A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez, J.-M. Lopez Cuesta* Polym. Degrad. Stab. 94-4 (2009) 670–678
- ³⁴ *L. Urbanczyk, F. Ngoundjo, M. Alexandre, C. Jérôme, C. Detrembleur, C. Calberg* Eur. Polym. J. 45 (2009) 643–648
- ³⁵ *K. Chrissopoulou, I. Altintzi, I. Andrianaki, R. Shemesh, H. Retsos, E.P. Giannelis, S.H. Anastasiadis* J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 46 (2008) 2683–2695
- ³⁶ *K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes* Composites Science and Technology 69-11/12 (2008) 1756–1763
- ³⁷ *A. López-Galindo, C. Viseras, P. Cerezo* Applied Clay Science 36 (2007) 51-63
- ³⁸ *C. Deshmane, Q. Yuan, R.D.K. Misra* Mater. Sci. Eng. A 460-461 (2007) 277-287
- ³⁹ *I.K. Yang, C.C. Hu* Eur Polym J. 9 42 (2006) 402-409
- ⁴⁰ *Q. Yuan, R.D.K. Misra* Polymer 47 (2006) 4421–4433.
- ⁴¹ *C.M.L. Preston, G. Amarasinghe, J.L. Hopewell, R.A. Shanks, Z. Mathys* Polym. Degrad. Stab. 84 (2004) 533-544
- ⁴² *M.A. Cárdenas, D. Garcíá-López, J.F. Fernández, I. Gobernado-Mitre, J.C. Merino, J.M. Pastor, J. de Dios Martínez, J. Barbeta, D. Calveras* Macromol. Mater. Eng. 292 (2007) 1035-1046
- ⁴³ *Ş. Uğur, Ö. Yarg, E. Günister, Ö. Pekcan* Applied Clay Science 42 (2008) 39-49
- ⁴⁴ *A. Saiter, H. Couderc, J. Grenet* J. Therm. Anal. Cal. 88 (2007) 483-488
- ⁴⁵ *M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M.-A. Paul, P. Dubois* J. Appl. Polym. Sci. 86 (2002) 1497-1506
- ⁴⁶ http://www.hort.purdue.edu/newcrop/tropical/lecture_06/02m.jpg
(consulté en novembre 2010)

-
- ⁴⁷ http://serc.carleton.edu/images/NAGTWorkshops/mineralogy/montmorillonite_structure.jpg
(consulté en novembre 2010)
- ⁴⁸ *S. Bourbigot, D.L. Vanderhart, J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D. Davis, A.B. Morgan, C.A. Wilkie* *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 41 (2003) 3188–3213
- ⁴⁹ *W. Song, Z. Zheng, W. Tang, X. Wang* *Polymer* 48 (2007) 3658–3663
- ⁵⁰ *T.S. Lin, L.Y. Cheng, C.-C. Hsiao, A.C.-M. Yang* *Material Chemistry and Physics* 94 (2005) 438–443
- ⁵¹ *Y.-B. Luo, W.-D. Li, X.-L. Wang, D.-Y. Xu, Y.-Z. Wang* *Acta Materialia* 57 (2009) 3182–3191
- ⁵² *C. Gérard* « Contribution of nanoparticles to the flame retardancy of epoxy resins ». Université des sciences et technologies de Lille, thèse de doctorat soutenue le 21 juin 2011.
- ⁵² *M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot* *Surface and Coatings Technology* 201(3-4) (2006) 979–987
- ⁵³ *O. Starkovaa, Z. Zhangb, H. Zhangb, H.-W. Parkc* *Materials Science and Engineering A* 498 (2008) 242–247
- ⁵⁴ *M. F. Meléndrez Castro, G. Cárdenas Triviño, J. Morales, J. Díaz Visurraga, C.C. Contreras* *Polym. Bull.* 62 (2009) 355–366
- ⁵⁵ *M. Sato, A. Kawata, S. Morito, Y. Sato, I. Yamaguchi* *European Polymer Journal* 44 (2008) 3430–3438
- ⁵⁶ *A. Somwangthanaroj, C. Phanthawong, S. Ando, W. Tanthapanichakoon* *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 1921–1928
- ⁵⁷ <http://tresen.vscht.cz/min/en/research-team-mineralogy> (consulté en mars 2011)
- ⁵⁸ *C.-M. Liao, Y.-H. Chiang, C.-P. Chio* *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 57–65
- ⁵⁹ *M.L. Singla, M.M. Shafeeq, M. Kumar* *Journal of Luminescence* 129 (2009) 434–438
- ⁶⁰ *H. Tsuji, Y. Kawashima, H. Takikawa, S. Tanaka* *Polymer* 48 (2007) 4213–4225
- ⁶¹ *T. Villmow, P. Pötschke, S. Pegel, L. Häußler, B. Kretzschmar* *Polymer* 49 (2008) 3500–3509
- ⁶² *D. Wu, L. Wu, M. Zhang, Y. Zhao* *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1577–1584
- ⁶³ *M. Wang, K.P. Pramoda, S.H. Goh* *Polymer* 46 (2006) 11510–11516
- ⁶⁴ *G.-X. Chen, H.-S. Kim, B.H. Park, J.-S. Yoon* *Polymer* 47 (2006) 4760–4767
- ⁶⁵ *B. Philip, J. Xie, A. Chandrasekhar, J. Abraham, V.K. Varadan* *Smart Mater. Struct.* 13 (2004) 295–298

-
- ⁶⁶ S. Bourbigot, G. Fontaine, A. Gallos, C. Gérard, S. Bellayer Book ACS 2008 – Functionalized MWNT in PLA
- ⁶⁷ S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, J.E. Herrera, D.E. Resasco *Macromolecules* 37 (2004) 9963-9967
- ⁶⁸ Y. Zhao, Z. Qiu, W. Yang *Composites Science and Technology* 69 (2009) 627–632
- ⁶⁹ Z. Yang, X. Chen, C. Chen, W. Li, H. Zhang, L. Xu, B. Yi *Polymer Composites* 37 (2007) 36-41
- ⁷⁰ M. Alexandre, P. Dubois *Materials Science and Engineering* 28 (2000) 1-63
- ⁷¹ W.-M. Chiu, Y.-A. Chang, H.-Y. Kuo, M.-H. Lin, H.-C. Wen *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 3024–3030
- ⁷² G.-X. Chen, H.-S. Kim, B.H. Park, J.-S. Yoon *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 389–398
- ⁷³ H.-S. Kim, B.H. Park, J.-S. Yoon, H.-J. Jin *European Polymer Journal* 43 (2007) 1729–1735
- ⁷⁴ S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda *Chem. Mater.* 15 (2003) 1456-1465
- ⁷⁵ K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino *Materials Science and Engineering C* 29-4 (2009) 1433–1441
- ⁷⁶ Y.-T. Shieh, G.-L. Liu *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 45 (2007) 1870–1881
- ⁷⁷ A. Hasook, S. Tanoue, Y. Iemoto *Polym. Eng. Sci.* 46 (2006) 1001
- ⁷⁸ S. Sinha Ray, P. Maiti, M. Okamoto *Macromolecules* 35 (2002) 3104
- ⁷⁹ S.-Y. Gu, J. Ren, B. Dong *J. Polym. Sci. B : Polym. Phys.* 45 (2007) 3189–3196
- ⁸⁰ P. M. Ajayan *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787-1799
- ⁸¹ S.S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda *Polymer* 44 (2003) 857–866
- ⁸² J. Hong, C.K. Hong, S. Choe, S.E. Shim *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 45 (2007) 3477-3481
- ⁸³ S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, J.E. Herrera, D.E. Resasco, S.M. Bachilo, R.B. Weisman *Macromol.* 37 (2004) 3965-3967
- ⁸⁴ M. Zammarano, *Thermoset Fire Retardant Nanocomposites, Flame retardant Polymer Nanocomposites*, ed. A.B. Morgan, C.A. Wilkie (2007)
- ⁸⁵ S. Bourbigot, G. Fontaine *Polym. Chem.* 1 (2010) 1413-1422
- ⁸⁶ K. Kimura, Y. Horikoshi *Fujitsu Sci. Tech. J.* 41 (2005) 173-180
- ⁸⁷ A. Nodera, Y. Hayata « Compatibilization and Characteristics of PC/PLA alloy » Nagoya (2006)

-
- ⁸⁸ K. Iga, T. Ueno, K. Mizuno, T. Ishikawa, K. Takeda *Kobunshi Ronbunshu* 64 (2007) 561-567
- ⁸⁹ H. Nishida, Y. Fan, T. Mori, N. Ogayi, Y. Shirai, T. Endo *Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1433-1437
- ⁹⁰ H. Kubokawa, T. Hakateyama *Seni' Gakkaishi* 55 (1999) 349-355
- ⁹¹ H. Kubokawa, M. Ohta, T. Hakateyama *Seni' Gakkaishi* 55 (1999) 290-297
- ⁹² H. Kubokawa, H. Komatsu *Seni' Gakkaishi* 56 (2000) 497-500
- ⁹³ S.P.S Ribeiro, L.R.M. Estevão, C. Pereira, J. Rodrigues, R.S.V. Nascimento *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 421-431
- ⁹⁴ S. Bellayer, E. Tavad, S. Duquesne, A. Piechaczyk, S. Bourbigot *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 797-803
- ⁹⁵ J.-S. Wang, Y. Liu, H.-B. Zhao, J. Liu, D.-Y. Wang, Y.-P. Song, Y.-Z. Wang *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 625-631
- ⁹⁶ S. Bourbigot, S. Duquesne *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2283-2300
- ⁹⁷ C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 628-635
- ⁹⁸ J. Zhan, L. song, S. Nie, Y. Hu *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 291-296
- ⁹⁹ S. Xuan, X. Wang, L. Song, W. Xing, H. Lu, Y. Hu *Polym. Int.* 60 (2011) 1541-1547
- ¹⁰⁰ M. Murariu, L. Bonnaud, P. Yoann, G. Fontaine, S. Bourbigot, P. Dubois *Polym. Degrad. Stab.* 95-3 (2010) 374-381
- ¹⁰¹ Nanocyl™ NC7000 – Product Datasheet – Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes
- ¹⁰² S. Jacobsen, H.G. Fritz, Ph. Degée, Ph. Dubois, R. Jérôme *Polymer* 41 (2000) 3395-3403
- ¹⁰³ ISO (1996) 4589 Plastiques – Détermination du comportement au feu au moyen de l'indice d'oxygène
- ¹⁰⁴ Underwriters Laboratory (2006) UL-94 Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances
- ¹⁰⁵ D. Masaki, Y. Fukui, K. Toyohara, M. Ikegame, B. Nagasaka, H. Yamane *Sen'i Gakkaishi* 64 (2008) 212-219
- ¹⁰⁶ H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7512-7515
- ¹⁰⁷ R.G. Sinclair « Biodegradable packaging thermoplastics from lactides » Brevet USA5180765, 6 septembre 1990

-
- ¹⁰⁸ M. Spasova, N. Manolova, D. Paneva, R. Mincheva, P. Dubois, I. Rashkov, V. Maximova, D. Danchev *Biomacromolecules* 11 (2010) 151–159
- ¹⁰⁹ Y. He, Y. Xu, J. Wei, Z. Fan, S. Li *Polymer* 49 (2008) 5670–5675
- ¹¹⁰ K.A.M Thakur, R.T. Kean, E.S. Hall, J.J. Kolstad, T.A. Lindgren, M.A. Doscotch, J.I. Siepmann, E.J. Munson *Macromolecules* 30 (1997) 2422–2428
- ¹¹¹ H. Tsuji, S. Kamo, F. Horii *Polymer* 51 (2010) 2215–2220
- ¹¹² P. Scherrer *Gött. Nachr.* (1918) 98
- ¹¹³ F. Atsuhiko, N. Ninomiya, T. Masuko *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 1735–1744
- ¹¹⁴ H. Wu, M. Liang, C. Lu *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 257–264
- ¹¹⁵ Y.J Fan, H. Nishida, Y. Shirai, T. Endo *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 503–514
- ¹¹⁶ C. Réti « Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées ». Université des sciences et technologies de Lille, thèse de doctorat soutenue le 1er décembre 2009.
- ¹¹⁷ I.C. McNeil, H.A. Leiper *Polym. Degrad. Stab.* 11 (1985) 309–326
- ¹¹⁸ Q. Zhou, M. Xanthos *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 327–338
- ¹¹⁹ O. Wachsen, K.H. Reichert, R.P. Kruger, H. Much, G. Schulz *Polym. Degrad. Stab.* 55 (1997) 225–231.
- ¹²⁰ Y.J. Fan, H. Nishida, S. Hoshihara, Y. Shirai, Y. Tokiwa, T. Endo *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 547–562.
- ¹²¹ F.D. Kopinke, K. Mackenzie *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 40 (1997) 43–53
- ¹²² F.D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder, O. Wachsen *Polym. Degrad. Stab.* 53 (1996) 329–342
- ¹²³ X. Liu, Y. Zou, W. Li, G. Cao, W. Chen *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 3259–3265
- ¹²⁴ Y. Wang, B. Steinhoff, C. Brinkmann, I. Alig *Polymer* 49 (2008) 1257–1265
- ¹²⁵ K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada *Polymer* 29 (1988) 2229–2234
- ¹²⁶ A. Arraiza, J.R. Sarasua, J. Verdu, X. Colin *Int. Polym. Process* 22 (2007) 389–394
- ¹²⁷ O. Wachsen, K. Platkowski, K.-H. Reichert *Polym. Degrad. Stab.* 57 (1997) 87–94
- ¹²⁸ Y. Hong, C. Gao, Y. Xie, Y. Gong, J. Shen *Biomaterials* 26 (2005) 6305–6313
- ¹²⁹ M.A. Rangelov, G.P. Petrova, V.M. Yomtova, G.M. Vayssilov *J. Org. Chem.* 75 (2010) 6782–6792

-
- ¹³⁰ P. Bachelet « Bionanocomposites à matrice PLA : procédés d'élaboration et de réaction au feu ». Conservatoire National des Arts et Métiers, mémoire Ingénieur CNAM soutenu le 15 février 2007.
- ¹³¹ T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas *Macromol. Rapid. Commun.* 23 (2002) 761-765
- ¹³² K. Nomiya, K. Onodera, K. Tsukagoshi, K. Shimada, A. Yoshizawa, T. Itoyanagi, A. Sugie, S. Tsuruta, R. Sato, N.C. Kasuga *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 43-55
- ¹³³ S. SolarSKI, M. Ferreira, E. Devaux *Polymer* 46 (2005) 11187–11192
- ¹³⁴ M. Bero, J. Kasperczyk, J.Z. Jedlinski *Macromol. Chem.* 191 (1990) 2287–2296
- ¹³⁵ K. Fukushima, Y. Furuhashi, K. Sogo, S. Miura, Y. Kimura *Macromol. Biosci.* 5 (2005) 21–29.
- ¹³⁶ J. Kasperczyk, M. Bero *Polymer* 41 (2000) 391-395
- ¹³⁷ M. Le Bras, S. Bourbigot *Fire Mater.* 20 (1996) 39
- ¹³⁸ S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi *Fire Mater.* 24 (2000) 201-208
- ¹³⁹ F. SolarSKI-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 de doctorat soutenue le 15 novembre 2007.
- ¹⁴⁰ G. Fontaine, S. Bourbigot *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 3860-3865
- ¹⁴¹ G. Camino, M.P. Luda – Mechanistic study on intumescence – M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot and R. Delobel (eds), Pub. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 224 (1998) 48-63
- ¹⁴² H.L. Vandersall *Journal of Fire and Flammability* (1971) 97-140
- ¹⁴³ W. Xie, R. Xie, W-P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L-S. Tan, R. Vaia *Chemistry of Materials* 14 (2002) 4837-4845
- ¹⁴⁴ J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauich-Rodriguez, H. Vazquez-Torres *Thermochimica Acta* 457 (2007) 92-102
- ¹⁴⁵ G.E. Maciel, V.J. Bartuska, F.P. Miknis *Fuel* 58 (1979) 391-394
- ¹⁴⁶ G. Camino, L. Costa, G. Clouet, A. Chiotis, J. Brossas, M. Bert, A. Guyot *Polym. Degrad. Stab.* 6 (1984) 105-121

-
- ¹⁴⁷ *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.
- ¹⁴⁸ *G.E. Maciel, M.J. Sullivan, L. Petrakis, D.W. Grandy* Fuel 61 (1982) 411-414
- ¹⁴⁹ *J.R. Van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery, R.C. Jones* Journal of the American Chemical Society 78 (1956) 5715-5726
- ¹⁵⁰ *T.M. Duncan, D.C. Douglas* Chemical Physics 87 (1984) 339-349
- ¹⁵¹ *G. Walter, U. Hoppe, J. Vogel, G. Carl, P. Hartmann* Journal of Non-Crystalline Solids 333 (2004) 252-262
- ¹⁵² *I.V. Kovalev, N.O. Kovaleva* Eurasian Soil Science 44;1 (2011) 34-43
- ¹⁵³ *M.I. Makarov, L. Haumaier, W. Zech* Soil Biology & Biochemistry 34 (2002) 1467-1477
- ¹⁵⁴ *S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J. W. Gilman, T. Kashiwagi* Fire and Mater. 24 (2000) 201-208
- ¹⁵⁵ *K.M. Butler, H.R. Baum, T. Kashiwagi* – Proceedings of the International Conference on Fire Research and Engineering – Orlando 261 (1995)
- ¹⁵⁶ *M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot* Surface and Coatings Technology 201(3-4) (2006) 979-987
- ¹⁵⁷ *L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Médéric, M. Kaci, Y. Grohens* J. Appl. Polym. 116 (2010) 1357-1365

Poly lactides stéréocomplexés et ignifugés : Élaboration par extrusion réactive et caractérisation

Ces travaux ont pour objectif d'améliorer les propriétés physico-chimiques et la réaction au feu du polylactide pour des applications durables. Le manuscrit commence par un état de l'art des propriétés et des méthodes d'ignifugation du polylactide. Ensuite, un procédé par extrusion réactive a été développé et optimisé pour la polymérisation de différents polylactides, stéréocomplexés ou non, à partir des isomères L et D du lactide. Le polylactide stéréocomplexe multibloc ainsi obtenu possède des propriétés supérieures à celles du polylactide commercial (température de fusion et taux de cristallinité augmentés), mais une stabilité thermique plus faible à cause de la présence du catalyseur de polymérisation résiduel. Le protocole d'extrusion réactive est ensuite modifié afin d'améliorer la stabilité thermique des polylactides et de former des nanocomposites. L'ajout d'un ligand (α -tropolone) pour désactiver le catalyseur de polymérisation résiduel améliore la stabilité thermique. Les polylactides chargés en nanotubes de carbone montrent une faible amélioration de leur réaction au feu. De ce fait, des polylactides intumescents ont été élaborés en combinant des retardateurs de flamme conventionnels (polyphosphate d'ammonium et mélamine) avec des nanoparticules (argile organomodifiée). La réaction au feu des polylactides intumescents est fortement améliorée, en particulier avec l'ajout d'argile organomodifiée. Un mécanisme réactionnel expliquant la synergie se produisant entre l'argile organomodifiée et les retardateurs de flamme est proposé.

Mots-clefs : Polylactide, extrusion réactive, stéréocomplexe, nanocomposite, ignifugation, intumescent, nanotubes de carbone, montmorillonite

Flame retarded and stereocomplexed polylactides: Reactive extrusion processing and characterization

The aim of this work is to enhance the physical and chemical properties and the fire reaction of polylactides for durable applications. A state of the art first reviews the properties and fire retardancy of polylactide. Then, a reactive extrusion process to polymerize L and D lactides monomers into various polylactides, including stereocomplexed polylactides (PLA), has been developed and optimized. The multibloc stereocomplexed polylactide shows enhanced properties compared to commercial PLA (increased fusion temperature and crystallinity rate), but less thermal stability due to residual catalyst of polymerization. Reactive extrusion process is thereafter updated in order to enhance thermal stability and to make PLA nanocomposites. The thermal stability is increased by catalyst deactivation with a ligand (α -tropolon). The polylactides filled with carbon nanotubes exhibit slight improvement in terms of fire retardancy. To overcome this issue, intumescent polylactides have been processed by combination of conventional fire retardants (ammonium polyphosphate and melamine) and nanofillers (organoclay). The fire retardancy of these materials is dramatically enhanced, especially when organoclay is used as synergist. A mechanism of action explaining synergy between fire retardant and organoclay is then proposed.

Keywords: Polylactide, reactive extrusion, stereocomplex, nanocomposite, fire retardancy, intumescent, carbon nanotubes, montmorillonite

Adresse du laboratoire :

Unité Matériaux Et Transformations (UMET) – CNRS UMR 8207