



Thèse de doctorat

---

# Synthèse de composites à matrice polylactide par procédé RTM (Resin Transfer Molding)

---

Soutenue le **30 Septembre 2019** à  
**L'Université de Lille – Sciences et Technologies**

Par  
**Elodie LOUISY**

En vue d'obtenir le grade de  
**DOCTEUR**  
**Spécialité : Molécules et Matière Condensée**

Thèse dirigée par  
**Dr. Fanny Bonnet et Prof Gaëlle Fontaine**

Président du jury	Prof. Yves Grohens	Université de Bretagne Sud
Rapporteur	Dr. Véronique Bounor-Legaré	CNRS, Université de Lyon
Rapporteur	Prof. Laurence Rozes	Sorbonne Université
Directrice de thèse	Dr. Fanny Bonnet	CNRS, Université de Lille
Co-directrice de thèse	Prof. Gaëlle Fontaine	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)
Co-encadrante	Dr. Fabienne Samyn	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)
Invité	Prof. Serge Bourbigot	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

Thèse réalisée au sein de l'Unité Matériaux et Transformations - UMR 8207 et de L'Unité Catalyse et Chimie du Solide – UMR 8181. Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement



*A mes parents*



# Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier la région Hauts-de-France et l'Université de Lille pour le financement du projet, et les professeurs Patrice Woisel, directeur de l'Unité Matériaux et Transformations, et Franck Dumeignil, directeur de l'Unité Catalyse et Chimie du Solide, pour m'avoir permis d'intégrer leurs laboratoires et d'y effectuer mon doctorat.

J'aimerais par la suite remercier particulièrement mes encadrants, ma directrice de thèse, Fanny Bonnet, ma co-directrice de thèse, Gaëlle Fontaine et ma co-encadrante Fabienne Samyn, pour leur implication, que ce soit sur place ou à distance, leurs conseils scientifiques et leur encadrement tout au long de ces années. J'aimerai également remercier le professeur Serge Bourbigot, responsable du groupe « Ingénierie des Systèmes Polymères » (ISP) de l'Unité matériaux et transformation (UMET), et le docteur Grégory Stoclet, qui bien que ne faisant pas partie des encadrants officiels, se sont montrés très présents et très impliqués dans ce projet.

Je remercie le professeur Yves Grohens pour avoir accepté de présider le jury, mais également le docteur Véronique Bounor-Legaré et le professeur Laurence Rozes d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Dans un cadre plus technique j'aimerais remercier Romain Jooris pour l'aide apportée sur la chauffe de la cuve RTM, Aurélie Malfait et Jonathan Potier pour les analyses CES, Pierre Bachelet, Johan Sarazin et Benjamin Dewailly pour leur support et leur aide technique toujours dans la bonne humeur et plus spécialement Morgane Bernier, technicienne engagée dans le cadre du projet POLCA, dont la collaboration a permis d'aboutir aux premiers composites de cette thèse.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans mentionner l'ensemble des membres de l'UMET et de l'UCCS et plus particulièrement mes collègues doctorants et stagiaires qui m'ont supporté durant ces trois années et dont la présence ne pourra que me manquer. La team UCCS avec Maxime, Bastien, Martin, Paul-Henri, Raynald, Maëva, Nicolas, Grégory, Valentin, Florian, Tristan, Sami, Kader, Julie, Obaid, Yohan, Tom, Mathieu, Clément, Emma et Jash. La team UMET avec mes « girlz » Morgane, Charlotte, Sophie, Angeline, Manon, Laura, Anne-lise, Fatouma et les « boyz » Adi, Roland, Alexandre, Tatenda, Fei, Hakim, Chi, Missipsa et Pierre-Marie. Mention spéciale à Morgane, Charlotte, Adi, Pierre-Marie et Maxime ou comme

## Remerciements

---

j'aime à les surnommer « mes best du labo ». Je remercie vraiment chacune de ces personnes, car une bonne ambiance de travail permet de supporter toutes les situations et avec eux je n'aurais pas pu mieux tomber.

Pour finir j'aimerais remercier toute ma famille, plus spécialement ma mère, mon père et mon frère, pour leur soutien sans faille et mes amis Nicolas, Djémaël, Morgane, Kenty, Béatrice, Richard, Cédric, Johan, Jordan, Maxime, Izdra, Caroline, Suzanne, Florian, Quentin, Jorys, Nythia, Thomas et Prescillia, car bien qu'ils n'appartiennent pas aux laboratoires ont été tout aussi présents durant ces années et bien avant.

## Table des matières

Liste des abréviations .....	1
Introduction générale.....	3
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>9</b>
I.    Les composites .....	11
I.1.    Les matrices utilisées dans les composites .....	11
I.2.    Les renforts utilisés dans les composites.....	20
I.3.    Procédés d'élaboration des matériaux composites thermoplastiques fibres continues.....	27
II.   Etude de l'état de l'art du polylactide dans l'optique d'une application en procédé RTM .....	40
II.1.   Le Polylactide.....	40
II.2.   Les composites biosourcés à matrice PLA .....	41
II.3.   Synthèse du PLLA : Polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide.....	44
II.4.   Conclusions : catalyseurs les plus adaptés à la POC du L-lactide en procédé RTM.....	54
III.   Conclusion du chapitre .....	55
<b>Chapitre 2 : Matériel et Méthodes .....</b>	<b>57</b>
I.    Matériel : .....	59
I.1.   Le monomère et les catalyseurs.....	59
I.2.   Les fibres .....	59
I.3.   Dispositif de mise en œuvre de composites par RTM.....	61
II.   Procédés d'élaboration de la matrice polylactide .....	63
II.1.   Polymérisation du L-Lactide en ballon .....	63
II.2.   Polymérisation du L-lactide en procédé RTM .....	66
III.   Techniques d'analyse .....	70
III.1.   Résonance magnétique nucléaire .....	70
III.2.   Chromatographie d'exclusion stérique.....	71
III.5.   Calorimétrie différentielle à balayage .....	72
III.6.   Diffraction des rayons X .....	72
III.7.   Microscopie optique .....	73

## Table des matières

---

III.8. Propriétés mécaniques .....	73
<b>Chapitre 3 : Etude préliminaire de la polymérisation du L-lactide en ballon .....</b>	<b>75</b>
I. Détermination des principaux paramètres expérimentaux .....	78
I.1. Sélection de catalyseurs compatibles avec le procédé RTM .....	78
I.2. Choix de températures compatibles avec les réactifs et le procédé RTM .....	79
I.3. Choix des ratios en monomère par rapport au catalyseur .....	81
II. Influence de l'agitation sur la polymérisation du L-Lactide .....	86
II.1. Polymérisation avec Sn(Oct) <sub>2</sub> .....	87
II.2. Polymérisation avec Ti(OBu) <sub>4</sub> .....	87
III. Influence de la nature de l'atmosphère sur la polymérisation .....	89
IV. Etude cinétique de polymérisation du L-Lactide.....	91
IV.1. Polymérisation isotherme du L-Lactide .....	91
IV.2. Polymérisation du L-Lactide avec une chauffe dynamique du milieu .....	95
V. Etude de l'influence de la nature du renfort sur la polymérisation du L-lactide .....	98
V.1. Polymérisation du L-Lactide avec Sn(Oct) <sub>2</sub> en présence de fibres.....	98
V.2. Polymérisation du L-Lactide avec Ti(OBu) <sub>4</sub> en présence de fibres.....	100
VI. Autres catalyseurs.....	101
VII. Conclusion.....	103
<b>Chapitre 4 : Elaboration de composites PLLA / fibres de verre par RTM avec l'octanoate d'étain .....</b>	<b>105</b>
I. Elaboration d'un protocole permettant l'obtention de composites PLLA par RTM .....	107
I.1. Optimisation du remplissage du moule .....	108
I.2. Détermination d'un mode opératoire type.....	116
II. Préparation de composites à matrice PLLA/fibre de verre par procédés RTM avec l'octanoate d'étain.....	117
II.1. Essais RTM dans les conditions de polymérisation sélectionnées suite aux essais préliminaires en ballon. ....	117
II.2. Essais RTM réalisés en présence de Sn(Oct) <sub>2</sub> à 185 °C .....	119
II.3. Optimisation du procédé RTM: moulage par transfert de résine assisté par le vide (VARTM).....	120

## Table des matières

---

II.4.	Conclusion.....	125
III.	Caractérisation des polylactides synthétisés en RTM et VARTM .....	125
III.1.	Etude de l'imprégnation des fibres.....	126
III.2.	Propriétés thermiques et structurales des PLLA élaborés par RTM et VARTM .....	128
III.3.	Propriétés mécaniques en traction des polylactides synthétisés avec Sn(Oct) <sub>2</sub> en RTM et VARTM.....	132
IV.	Conclusion.....	135
<b>Chapitre 5 : Vers des composites plus verts.....</b>		<b>137</b>
I.	Elaboration de composites en présence de catalyseurs de faibles toxicités.....	140
I.1.	Essai en RTM en l'absence de renfort avec des catalyseurs de faible toxicité.....	140
I.2.	Essais en VARTM avec des catalyseurs de faible toxicité.....	142
I.3.	Caractérisation des composites et matrices polylactides synthétisés avec Zn(lactate) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	146
I.4.	Conclusion.....	150
II.	Elaboration de composites en présence de fibres recyclées avec Sn(Oct) <sub>2</sub> .....	151
II.1.	Essais en VARTM en présence de fibres recyclées avec Sn(Oct) <sub>2</sub> .....	151
II.2.	Caractérisation des composites de PLLA / fibres recyclées .....	153
II.3.	Conclusion.....	158
III.	Conclusion du chapitre .....	159
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>161</b>
<b>Liste des figures .....</b>		<b>185</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>		<b>191</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>193</b>



# Liste des abréviations

**(A/P) NT** : Aramide / PreOx non tissé

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**(A/V) T** : Aramide/ verre tissé

**Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>** : Borohydrure de calcium

**CES** : Chromatographie d'exclusion stérique

**DSC** : Analyse calorimétrique différentielle à balayage

**D** : Dispersité

**E** : Module d'Young

**FDA** : Food and Drug Administration

**LT** : Lin tissé

**Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** : Borohydrure de magnésium

**(P/A/V) T** : PreOx/Aramide/verre tissé

**PET** : Polyéthylène téréphtalate

**PLA** : polylactide

**PLLA** : Poly(L-lactide)

**PNT** : PreOx non tissé

**POC** : Polymérisation par ouverture de cycle

**(P/PET) NT** : PreOx/PET non tissé

**PTFE** : polytétrafluoroéthylène

**RTM** : Resin Transfer Molding (moulage par transfert de résine)

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**Sn(Oct)<sub>2</sub>** : Octanoate d'étain

## Liste des abréviations

---

**$T_{cc}$**  : Température de cristallisation froide

**$T_f$**  : Température de fusion

**$T_g$**  : Température de transition vitreuse

**Ti(OBu)<sub>4</sub>** : Butoxyde de titane

**VNT** : verre non tissé

**VT** : Verre tissé

**VARTM** : Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding

**WAXS** : Diffraction des rayons X aux grands angles

**Zn(lactate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>** : Zinc lactate hydraté

**Zn(lactate)<sub>2</sub>** : Zinc lactate déshydraté

**$\chi$**  : Cristallinité

**$\sigma$**  : Contrainte à la rupture

**$\epsilon$**  : Elongation à la rupture

# **Introduction générale**



Un matériau composite est par définition constitué d'au moins deux matériaux immiscibles possédant des propriétés différentes, généralement une matrice et un renfort (majoritairement sous forme de fibres) et dont la combinaison conduit à un matériau présentant des propriétés supérieures à celles de ces composants seuls. Les composites ont longtemps été utilisés pour résoudre des problèmes technologiques. Par exemple les premiers Egyptiens et Mésopotamiens utilisaient un mélange de boue et de paille, le torchis, pour créer des bâtiments solides et durables. La paille a continué à renforcer les produits composites anciens, y compris la poterie et les bateaux. Plus tard, les Mongols ont inventé le premier arc composite à l'aide d'une combinaison de bois, d'os et de « colle animale » ce qui améliorait leur puissance et leur précision. Le bois et les os sont d'ailleurs eux même des composites : le bois est constitué d'une matrice lignine et d'un renfort en fibres de cellulose, et l'os d'une matrice en collagène et de renforts en hydroxyapatite. Le bois, le torchis, le béton (pierre, ciment et sable), font donc partie des premiers composites utilisés par l'homme. Ce n'est que dans les années 1960, avec l'introduction des composites à base de polymères, que ces matériaux ont attiré l'attention des industries. Les grands avantages des matériaux composites sont la résistance et la rigidité combinées à la légèreté.<sup>1</sup> A titre d'exemple, le remplacement des composants en acier par des composites (dans la construction, le transport, le packaging, la manufacture...) peut entraîner une réduction de masse allant jusqu'à 80 %. En choisissant une combinaison appropriée de renfort et de matrice, les fabricants peuvent produire des composites dont les propriétés correspondent exactement aux exigences d'une structure particulière pour un usage particulier. Un autre avantage des matériaux composites est qu'ils offrent une flexibilité de conception et peuvent donc être moulés dans des formes complexes (ex : charpentes, poutres...) Par conséquent, les matériaux composites se retrouvent aujourd'hui dans les domaines variés de l'automobile, de l'aérospatiale, du civil, de la marine et des sports.

La prise de conscience croissante des problèmes environnementaux et des nouvelles réglementations oblige les industries à rechercher des matériaux plus respectueux de l'environnement. Les biocomposites à base de fibres naturelles ou de matrices polymères biosourcées remplissent ces critères et semblent être une solution aux menaces environnementales croissantes mais également aux incertitudes liées à l'approvisionnement pétrolier. A titre d'exemple les pièces automobiles basées sur des composites à base de fibres naturelles, le plus souvent sous forme de fibres courtes, sont très courantes aujourd'hui.<sup>2</sup> Cependant, la matrice polymère dérivée de ressources renouvelables n'est pas nécessairement biodégradable ou recyclable. Cela va dépendre de sa structure et de sa nature thermoplastique ou thermodurcissable.

Les composites à base de polylactide sont plutôt obtenus par des procédés de moulage par injection ou par compression, du fait de la viscosité élevée du polymère fondu à haute masse molaire.<sup>3</sup> Cette viscosité élevée est également un facteur limitant pour la bonne imprégnation des fibres par la matrice<sup>4</sup>.

Au-delà du choix des matériaux, des efforts sont également faits sur les procédés de mise en œuvre afin que ceux-ci soient plus respectueux de l'environnement. Dans le domaine des composites, les procédés en moule fermé sont donc préférés à ceux en moule ouvert puisque cela limite l'exposition du personnel aux produits chimiques et solvants ainsi que la pollution atmosphérique due aux émanations de composés organiques volatiles. Parmi les procédés en moule fermé, le procédé RTM (Resin Transfer Molding) est particulièrement intéressant. Celui-ci est basé sur l'injection, dans un moule contenant les renforts de fibres longues (tissées, unidirectionnelles, non tissées), d'un monomère liquide et d'un catalyseur afin de réaliser la polymérisation de la matrice *in situ*. Le procédé RTM permet de travailler avec un taux en renfort élevé (jusqu'à 65 %), et conduit à une pièce d'épaisseur plus contrôlée que lors d'un moulage manuel (moule ouvert), comportant deux faces lisses, le tout dans un environnement plus sécurisé car en circuit fermé. De plus ce procédé étant semi-automatisé, l'influence de l'opérateur est limitée. Jusque récemment, le procédé RTM était exclusivement utilisé pour l'élaboration de composites à matrices thermodurcissables bicomposantes majoritairement de type polyuréthane, polyesters et époxy<sup>5</sup> du fait de la faible viscosité de ces composants à température ambiante.<sup>6</sup> Son utilisation s'est depuis élargie aux matrices thermoplastiques du fait de la prise de conscience environnementale. Le procédé est, dans ce cas, qualifié de Thermoplastic - Resin Transfer Molding (T-RTM). Quelques résines dites thermoplastiques liquides sont déjà sur le marché à savoir les matrices à base de polyacrylates (Elium d'Arkema), de polyamides (AP-Nylon Caprolactam de BASF) ou de poly(butylène téréphtalates) (Cyclics CBT de Ems-Chemie AG). Des publications scientifiques rapportent d'ailleurs le mode de synthèse par procédé RTM et les propriétés de ces matrices<sup>7-10</sup>. En dehors de ces matrices commerciales, seule l'utilisation de polycaprolactone<sup>11</sup> a été envisagée pour l'élaboration de composites thermoplastiques par RTM. Parmi ces différentes résines, aucune n'est cependant 100% biosourcée. Cependant, aucuns travaux n'ont été conduit sur le développement de composites à matrice polylactide (PLA) par ce procédé. Le PLA est, parmi les polymères biosourcés, devenu un acteur majeur sur le marché du fait qu'il est biodégradable, biocompatible et recyclable. Bien qu'initialement utilisé pour des applications à courte durée de vie comme des sacs plastiques, couverts jetables et autres emballages, il tend désormais à être utilisé pour des applications durables, sous forme de mélanges avec d'autres polymères<sup>12</sup> ou en tant que composites.<sup>13</sup>

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse a été d'élaborer des composites à matrice biosourcée par procédé RTM. Le choix de la matrice s'est porté sur le PLLA. La polymérisation par ouverture de cycle (POC) du L-lactide a donc été étudiée dans les conditions du procédé RTM. Il est ainsi attendu d'obtenir un matériau composite présentant une matrice biosourcée, biodégradable et biocompatible en une seule étape de synthèse, tout en assurant une bonne imprégnation des fibres malgré un taux de renfort élevé.

Ceci constitue un challenge important étant donné que le L-lactide est un monomère à l'état solide à température ambiante, ce qui implique une phase de chauffe dans la cuve d'injection afin de le faire fondre ce qui peut initier la polymérisation, le catalyseur étant déjà présent dans le mélange à cette étape.

Ainsi la viscosité du milieu réactionnel peut être trop élevée pour permettre l'injection et/ou le bon remplissage du moule et donc l'imprégnation des fibres. Le but de ce travail de thèse était donc de sélectionner et adapter au procédé des catalyseurs capables de répondre à ces critères, à savoir présenter une activité relativement faible à la température de fusion du lactide et élevée à la température définie dans le moule. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à des catalyseurs commerciaux à faible coût et relativement peu sensibles à l'air, comme l'octanoate d'étain, le butoxyde de titane, le lactate de zinc ou encore des borohydrures de calcium et de magnésium.

Le présent mémoire de thèse a été organisé en 5 chapitres.

Le premier chapitre décrit les notions de composites, biocomposites et composites biosourcés, en insistant sur leurs constituants et les différents types de procédés d'élaboration. Un état de l'art sur le lactide, ses composites et sa polymérisation sera par la suite présenté.

Le second chapitre présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés dans cette étude. Les réactifs, mode opératoire, ainsi que l'appareillage du procédé RTM y sont décrits, suivis des méthodes de caractérisations, rendant compte des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux obtenus.

Le troisième chapitre concerne les essais préliminaires de polymérisation en masse (sans solvant) du L-lactide, réalisés en ballon à l'échelle du gramme, en l'absence de renfort avec deux types de catalyseurs : l'octanoate d'étain  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (catalyseur métallique de référence de la polymérisation du lactide) et le butoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , catalyseur de plus faible toxicité que celle de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et présentant une bonne activité pour la polymérisation par ouverture de cycle (POC) des esters cycliques. L'étude avait pour but de déterminer les conditions initiales permettant d'obtenir des matrices poly-L-lactide (PLLA) pour les composites, présentant une faible quantité de L-lactide résiduel et des masses molaires élevées. Par la suite des essais de polymérisation en présence de fibres de nature variées ont été réalisés, afin de vérifier leur influence sur l'activité du catalyseur.

Le quatrième chapitre porte sur la transposition au procédé RTM des réactions étudiées lors du chapitre 3 afin d'élaborer des composites à matrice polylactide renforcés par des fibres de verre avec l'octanoate d'étain comme catalyseur. L'optimisation du procédé RTM en termes de masse des réactifs, quantité de fibres, chauffe de la cuve, pression d'injection et utilisation du vide ainsi que les caractérisations physico-chimiques et mécaniques des composites obtenus seront présentées.

Le cinquième chapitre traite de l'élaboration de composites à matrice PLLA « plus verts » par procédé RTM. Dans ce cas la polymérisation est réalisée en présence de divers catalyseurs métalliques à base de zinc, magnésium ou calcium et présentant une toxicité inférieure à celle de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . En parallèle, d'autres prototypes de composites ont été réalisés en utilisant des fibres recyclées (aramide, preox..) comme renforts à la place des fibres de verre.



# **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

Ce chapitre présente des généralités sur les composites, composites biosourcés et plus particulièrement les composites à matrice polylactide. Il rend compte plus particulièrement des procédés permettant l'élaboration de ces composites et de leurs caractéristiques mécaniques. Un état de l'art sur la polymérisation des lactides est ensuite décrit. Cette étude bibliographique nous permettra de cibler plus particulièrement les catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide potentiellement compatibles avec le procédé RTM afin de réaliser cet objectif.



## I. Les composites

Un matériau composite (Figure 1) est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles, un renfort et une matrice, dont les propriétés se complètent. Le renfort apporte les propriétés mécaniques et la matrice sert de liant. Le nouveau matériau, hétérogène, ainsi constitué, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. L'interface entre les deux constituants joue un rôle clé pour atteindre les propriétés optimales. Un traitement à la surface des renforts peut être nécessaire pour créer une interphase et avoir une bonne adhésion fibre/matrice. Ce traitement est appelé ensimage des fibres et est adapté en fonction de la matrice du composite.

**Remarque : Lorsque les renforts utilisés sont sous forme de poudres ou de fibres courtes, il est préférable de parler de polymères renforcés. Le terme composite désignera donc dans cette thèse uniquement les matériaux fabriqués avec fibres longues sous forme de structures textiles.**

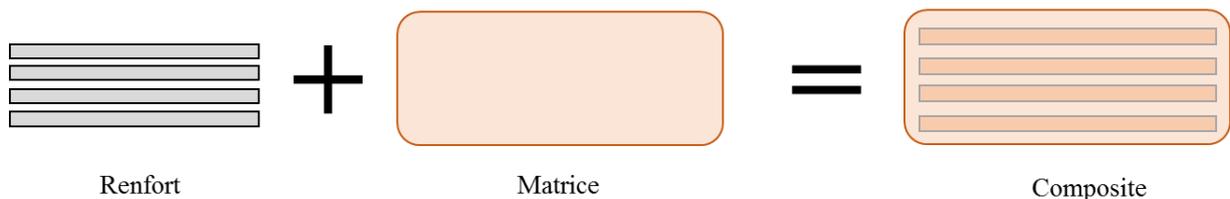


Figure 1. Schéma d'un composite

### I.1. Les matrices utilisées dans les composites

La matrice est une phase continue isotrope (même propriétés dans toutes les directions de l'espace) qui assure la cohésion, transfère et répartit les contraintes, protège les renforts des agressions extérieures et commande la mise en œuvre. Elle apporte les propriétés physico-chimiques du produit final. Il existe différents types de matrices (métallique, céramique, polymère), mais nous nous intéresserons exclusivement aux matrices polymères. Parmi ces matrices on distingue les matrices thermodurcissables et les matrices thermoplastiques.

#### I.1.1 Les matrices thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables se caractérisent par un durcissement définitif suite à un processus de réticulation moléculaire lors du cycle de polymérisation. La transformation est irréversible ce qui les rend infusibles.<sup>14,15</sup> De ce fait, une fois durcie, la résine et son renfort ne peuvent pas être retraités, sauf par des méthodes de dégradation chimique, qui sont actuellement en cours de développement

(principalement pour le polyuréthane)<sup>15</sup>. Les composites thermodurcissables sont majoritairement composés d'un système de résine (agents de durcissement, inhibiteurs, plastifiants) et de charges et/ou renfort. Le système de résine se trouve généralement à l'état liquide de faible viscosité, et se solidifie au cours de la polymérisation. Les matrices thermodurcissables les plus courantes sont les polyesters insaturés (vinyl ester, les dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes et les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc....).

### **I.1.2 Les matrices thermoplastiques**

Les thermoplastiques sont des polymères linéaires ou ramifiés qui subissent, sous élévation de température, une fusion réversible. Lors de la fabrication des composites thermoplastiques, le polymère est généralement mis en forme par fusion en présence du renfort et le durcissement s'effectue au cours du refroidissement.<sup>14</sup> Cette transformation est de ce fait totalement réversible. Les avantages des composites à matrice thermoplastique, comparés à ceux à matrice thermodurcissable, sont leur temps de mise en œuvre plus court (quelques minutes), leur soudabilité, leur plus grande résistance aux dommages et leur recyclabilité (par broyage, fusion et reformage).<sup>16</sup> C'est pourquoi elles occupent une place de plus en plus importante dans la fabrication des matériaux composites bien que leurs propriétés mécaniques soient généralement plus faibles que celles des thermodurcissables. Il existe trois catégories de thermoplastiques utilisés commercialement (Figure 2). La première catégorie regroupe les plastiques standards (plastiques dont les caractéristiques mécaniques sont les plus faibles), comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polyméthylpentène (PMP), les élastomères thermoplastiques oléfiniques (TPO) et le polychlorure de vinyle (PVC). La deuxième catégorie concerne les plastiques techniques, on trouve les polyamides (PA), le polybutylène téréphtalate (PBT), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les copolyamides thermoplastiques (TPA), et les copolyester thermoplastique (TPC). La troisième catégorie regroupe les matériaux haute performance (bonnes propriétés mécaniques et résistance à la température supérieure) comme le polyétheréthercétone (PEEK), le polysulfure de phénylène (PPS) ou les polymère cristaux-liquides (LCP).

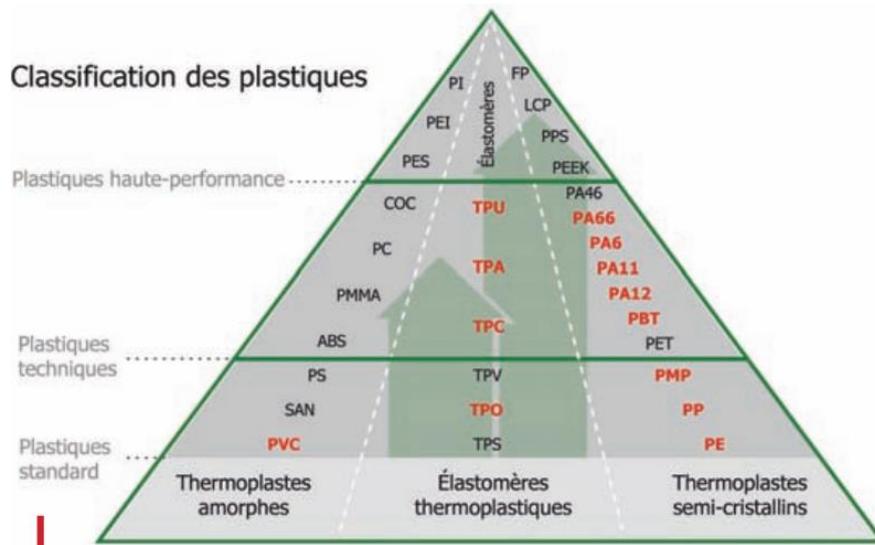


Figure 2. Classification des thermoplastiques

Lors de l'élaboration des composites thermoplastiques, les matrices principalement utilisées sont l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), les polyamides, les polycarbonates, le polysulfure de phénylène (PPS) et le polypropylène (PP). Ces matrices présentent une bonne résistance aux solvants organiques, aux acides faibles et aux bases. On distingue également le polyétheréthercétone (PEEK) qui possède une haute résistance en température. Ces différentes matrices et leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 1.

**Tableau 1. Principales classes de résines thermoplastiques utilisées pour les matrices composites.**<sup>17</sup>

Type de matrice	Caractéristiques principales
Acrylonitrile butadiène styrène (ABS)	Haute résistance aux acides faibles et aux bases. Bonne résistance aux solvants organiques. Faible résistance aux acides sulfurique et nitrique. Soluble dans les esters, les cétones et le dichloroéthane
Polyamide	Inerte à la plupart des solvants organiques. Haute résistance aux bases et aux solutions salines. Faible résistance aux acides minéraux forts et agents oxydants
Polycarbonate (PC)	Haute résistance aux acides faibles et aux bases, huiles et graisses. Faible résistance aux acides forts, bases, solvants organiques et carburants.
Poly(éther éther cétone) (PEEK)	Haute tenue en température
Polysulfure de phénylène (PPS)	Excellente résistance aux solvants organiques. Inerte face aux bases fortes ou aux solutions salines organiques aqueuses
Polypropylène (PP)	Bonne résistance aux acides, bases et solvants organiques. Soluble dans les hydrocarbures chlorés

Les matrices thermoplastiques sont principalement utilisées avec des fibres courtes. En effet la viscosité élevée des matrices polymérisées à l'état fondu est en effet un frein à leur utilisation en présence de fibres longues et continues, ( même dans le cas des thermoplastiques liquides) car elle rend difficile l'imprégnation des faisceaux de fibres et leur mouillage.<sup>16</sup> Les thermoplastiques sont majoritairement utilisés dans des applications électriques (exemple : câble en PTFE), automobiles (exemple : hayons, tableaux de bord en résine acrylique) et grand public (exemple : chaussure de sport en polyamide élastomère). Le choix de la matrice à utiliser est directement déterminé par l'application visée et la tenue en température.

Les composites à matrice polymères (thermodurcissable ou thermoplastiques) sont essentiellement obtenus à partir de la pétrochimie. Leur remplacement par des matières premières renouvelables fait partie des préoccupations majeures de la société (préservation de l'environnement, réduction des émissions de gaz à effet de serre, etc...), c'est pourquoi les recherches se portent de plus en plus vers les composites biosourcés (constitués d'une matrice biosourcée et/ou de fibres naturelles)

### I.1.3 Les matrices thermoplastiques biosourcées

Un plastique biosourcé est un polymère issu de ressources renouvelables d'origine végétale, animale, résiduelle ou encore algale. Pour être considérées renouvelables, ces ressources doivent être produites par des procédés naturels au moins aussi vite qu'elles ne sont consommées.<sup>18</sup> Cependant il est à noter que l'origine biosourcée ne signifie pas que le polymère est biodégradable (se dégradent grâce à des organismes vivants : bactéries, champignons, algues..) et inversement un plastique biodégradable n'est pas forcément biosourcé. Le Tableau 2 liste un certain nombre de polymères biosourcés biodégradables et non biodégradables.

**Tableau 2. Polymères biosourcés<sup>18</sup>**

Biodegradable	Non biodegradable
Amidon et ses dérivés ; Cellulose et ses dérivés ; Chitine ; Chitosan ; Kératine ; Collagène	Polyéthylène (PE): (LDPE, HDPE), Polypropylène (PP), Polychlorure de vinyle (PVC) Polyéthylène téréphtalate (PET), Polypropylène téréphtalate (PPT) Polycarbonate (PC)
Polyhydroxyalcanoate (PHA) (e.g., P3HB, P4HB, PHBHV, P3HBHH <sub>x</sub> )	Polyamides (PA 11, PA 410, PA 610, PA 1010, PA 1012)
Acide polylactique, polylactide (PLA)	Poly(ether-ester)s

P3HB : poly(3-hydroxybutyrate); P4HB : poly(4-hydroxybutyrate) ; PHBHV : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate); P3HBHH<sub>x</sub> : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate); PBA : poly(butylène adipate); PBS : poly(butylène succinate); PBSA : poly(butylène succinate-coadipate); LDPE : Polyéthylène base densité ; HDPE : Polyéthylène haute densité ;

La suite de ce paragraphe détaille plus particulièrement les polymères biosourcés et biodégradables, en termes de structures, synthèse et propriétés. Les polymères biosourcés biodégradables peuvent être classés en trois grands groupes (Figure 3) :

- les polymères naturels issus des agroressources tels que l'amidon et la cellulose ;
- les polymères issus de la fermentation microbienne comme par exemple le polyhydroxybutyrate (PHB).
- les polymères synthétisés à partir de monomères naturels par des voies de synthèse conventionnelles comme l'acide polylactique (PLA) ou le PE

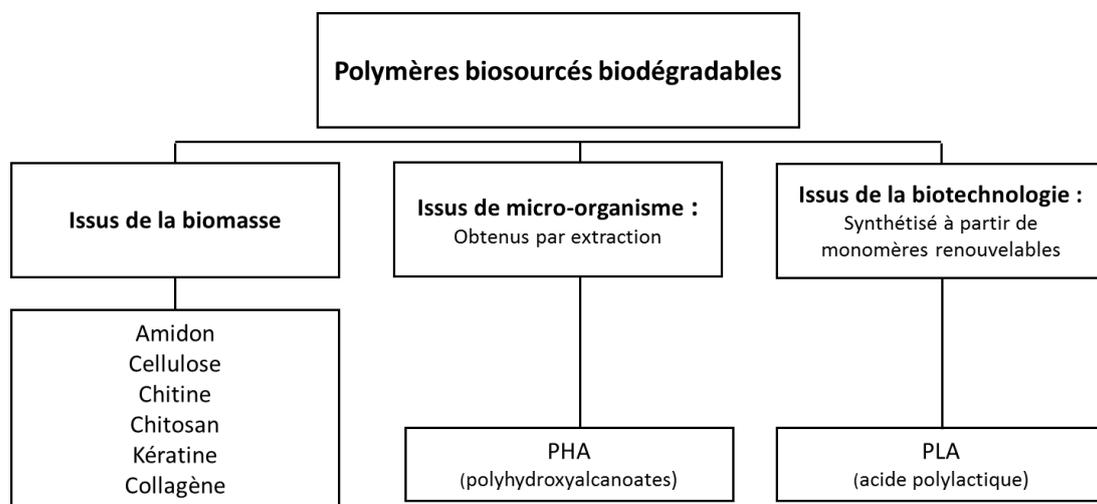


Figure 3. Classification des polymères biosourcés biodégradables

**L'amidon** est un polysaccharide constitué d'un mélange d'amylose et d'amylopectine, unités glycosidiques reliées en  $\alpha$  1-4 (Figure 4). Les propriétés de l'amidon varient en fonction du rapport amylose/amylo-pectine et donc en fonction de la source végétale.<sup>19</sup> L'une des principales sources d'amidon est le maïs, mais il peut aussi être extrait de la pomme de terre, du blé et du riz.

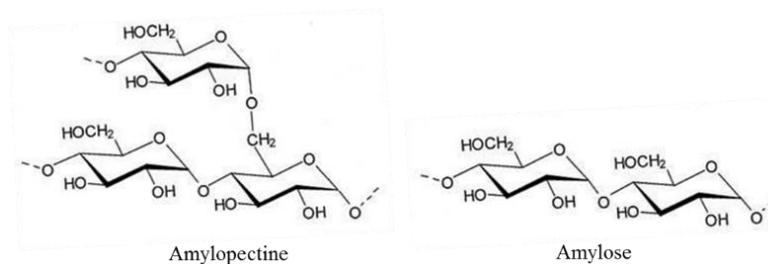


Figure 4. Structure de l'amidon

Comme l'amidon natif a généralement une structure granulaire, il doit être déstructuré avant de pouvoir être mis en forme.<sup>20</sup> L'amidon déstructuré (TPS) se comporte comme un polymère thermoplastique et peut être mis en œuvre par procédés classiques de plasturgie. Cependant l'utilisation du TPS comme matériau thermoplastique commercial a été limitée pour un certain nombre de raisons. Parmi ces raisons on distingue une sensibilité élevée aux fluctuations de l'humidité ambiante ainsi qu'une faible stabilité dimensionnelle ce qui complique la mise en œuvre du TPS (les procédés de mise en œuvre du TPS nécessitent la présence d'eau) et engendre de mauvaises propriétés mécaniques à long terme.<sup>21</sup> De plus, il est difficile pour le TPS de former des mélanges homogènes avec des polymères plus hydrophobes qui sont moins sensibles à l'humidité.<sup>18</sup> Par conséquent, il est majoritairement utilisé dans des applications à courts termes et où une dégradation rapide est avantageuse.

**La cellulose** est un polysaccharide complexe similaire à l'amidon dont elle diffère par la liaison glycosidique  $\beta$  1-4 (Figure 5).<sup>22</sup>

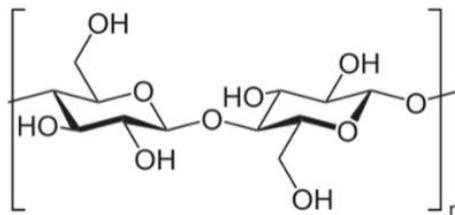


Figure 5. Structure de la cellulose

Comparé à l'amidon, la cellulose est plus résistante à l'hydrolyse en raison de ses liaisons hydrogène plus fortes. La cellulose native présente une structure macromoléculaire linéaire (comme dans le cas des thermoplastiques), elle devrait donc révéler un comportement de fusion lorsqu'elle est chauffée. Cependant les liaisons éther des chaînes macromoléculaires de la cellulose (liaison chimique relativement faible) peuvent être rompues avec des énergies thermiques inférieures à celles nécessaires à leur fusion. Il en résulte une dégradation et une décomposition de la cellulose avant la fusion. De ce fait, la cellulose native ne peut pas être mise en forme. La modification chimique de la cellulose native (introduction de groupes fonctionnels par des réactions d'éthérisation, estérification, hydrolyse et oxydation acide ou enzymatique) permet de l'utiliser dans des applications thermoplastiques. Les dérivés cellulosiques thermoplastiques disponibles dans le commerce sont majoritairement des esters et éthers de cellulose.<sup>23</sup> Ils ont tendance à avoir une rigidité élevée, une ductilité faible, une bonne clarté et une fenêtre de traitement thermique étroite. De plus, ils ont également une résistance modérée à la chaleur et aux chocs et sont très sensibles à l'humidité.<sup>18</sup> La nature rigide, cassante et hygroscopique des dérivés cellulosiques tend à limiter leur utilisation autre que dans le domaine du textile, de l'emballage et du papier.<sup>21</sup>

**La chitine et le chitosan** sont également des polysaccharides. Ce sont des copolymères linéaires, aléatoires, de glucosamine et de N-acétyl-glucosamine. Leur structure est très proche de celle de la cellulose (Figure 6).

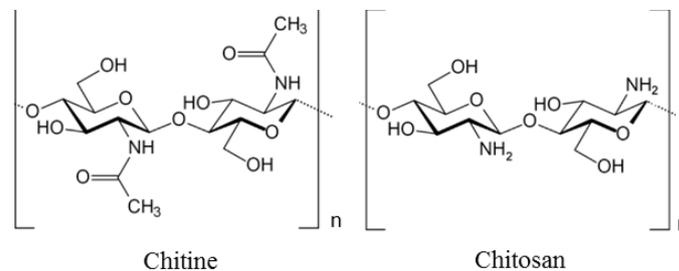


Figure 6. Structure de la chitine et du chitosan

Ils présentent tous deux une excellente biocompatibilité et biodégradabilité, une faible toxicité, ainsi qu'une activité antimicrobienne et une faible immunogénicité.<sup>24</sup> Ils se différencient surtout par leur degré d'acétylation, qui rend compte de leur degré de solubilité. En effet, malgré sa grande disponibilité, l'utilisation de la chitine a été limitée par son insolubilité (dans l'eau et presque tous les solvants organiques).<sup>25</sup> Le chitosan, qui peut être obtenu par désacétylation de la chitine, est généralement insoluble dans l'eau mais se dissout dans des solutions diluées d'acides organiques.<sup>25</sup> De plus, comme la cellulose native, le **chitosan n'est pas thermoplastique et se dégrade avant de fondre**.

**La kératine** représente avec le collagène, le polymère naturel animal le plus abondant et compte parmi les tissus non minéralisés les plus résistants de la nature avec la chitine. Ce sont des protéines insolubles, généralement à haute teneur en soufre et filamenteuses, constituant l'essentiel des appendices de l'épiderme.<sup>26</sup> Cependant, en fonction de la source animale utilisée et du procédé d'extraction utilisé, les préparations de kératine peuvent différer considérablement les unes des autres. De plus leur utilisation en tant que plastique se limite aux biofilms pour le biomédical.<sup>27,28</sup>

**Le collagène** est un polymère biologique structurel. Il résulte de trois molécules polypeptidiques formant une triple structure hélicoïdale.<sup>29</sup> Les biomatériaux à base de collagène peuvent être obtenus par deux techniques fondamentales. La première est une matrice de collagène décellularisée qui préserve la forme tissulaire, tandis que l'autre repose sur l'extraction, la purification et la polymérisation du collagène et de ses divers composants pour former un support fonctionnel.<sup>30</sup>

**Les polyhydroxyalcanoates (PHA)** sont des polyesters des acides  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - et  $\epsilon$ -hydroxyalcanoïques (aussi appelés acides 3-, 4-, 5- et 6-hydroxy ou acides -hydroxycarboxyliques) dont la formule générale est donnée Figure 7.

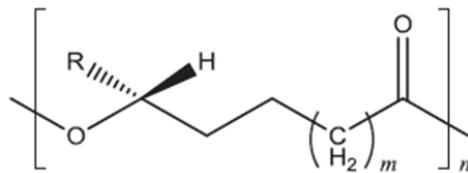


Figure 7. Structure d'un polyhydroxyalcanoate (PHA)

À ce jour, on dénombre plus de 150 acides hydroxyalcanoïques. Le nombre d'atomes de carbone des monomères de PHA varie de trois (3-hydroxypropionate) à quatorze (3-hydroxytétradécanoate). En général, les polymères PHA composés de monomères à chaîne courte, comme le poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB), sont fragiles (faible élongation à la rupture). Avec l'augmentation de la longueur de la chaîne des monomères, le matériau devient plus flexible. Ces polymères peuvent être produits commercialement par des bactéries<sup>31</sup> mais également par synthèse chimique. Les PHA peuvent être mis en forme par des procédés traditionnels de plasturgie de polymères pour être utilisés en tant qu'emballage de produits de consommation, couches jetables, sacs poubelles et en tant que produits alimentaires et médicaux..<sup>31,18</sup>

**L'acide polylactique ou polylactide**, également appelé PLA, est un polyester linéaire aliphatique dérivé de l'acide 2-hydroxypropanoïque (acide  $\alpha$ -hydroxyalcanoïques) (Figure 8).

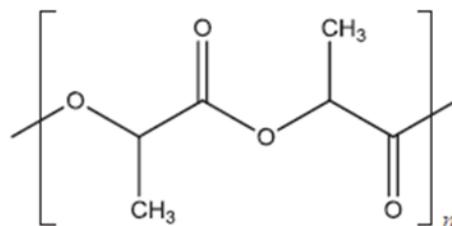


Figure 8. Structure du polylactide

En plus d'être biosourcé et biodégradable le PLA est aussi biocompatible, c'est pourquoi il a été largement étudié en vue d'applications médicales (Figure 9).<sup>32</sup> Le PLA a une biodégradabilité considérablement inférieure à celle de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) ou du poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB), un polyhydroxyalcanoate (PHA). Ses propriétés mécaniques telles que la résistance, l'élasticité et la transparence sont très similaires au polystyrène, de ce fait il a le potentiel de remplacer les polymères traditionnels tels que le PET, le PS et le PC pour les applications électroniques et automobiles.<sup>33</sup> De plus le PLA a une faible viscosité à l'état fondu, ce qui est favorable pour la mise en forme de pièces moulées ou de fibres. Cependant, malgré ces avantages, le PLA présente également certaines limites en raison de sa faible Tg de 60°C et de sa fragilité avec un allongement à la rupture inférieur à 10%. Du fait de ces caractéristiques il est, actuellement, le biopolymère le plus courant sur

le marché et est principalement utilisé comme polymère d'emballage alimentaire pour les produits à courte durée de conservation <sup>33</sup> : contenants, gobelets, films de suremballage etc...(Figure 9). Afin d'améliorer ses propriétés, différentes méthodes peuvent être appliquées, comme la copolymérisation,<sup>34</sup> l'utilisation de mélange <sup>12</sup> ou de composites.<sup>13</sup> NEC Corporation (Japon) a récemment produit un PLA avec des fibres de carbone et de kénaf aux propriétés thermiques et ignifuges améliorées.<sup>35</sup> Fujitsu (Japon) a développé un mélange de polycarbonate et de PLA pour fabriquer des boîtiers d'ordinateur.<sup>36</sup> Ces dernières années, le PLA a été utilisé comme matériau de membrane dans l'industrie automobile et chimique.

Polymer	Applications	Reference
PLGA/PGA	Ovine pulmonary valve replacement	Williams et al. 1999; Sodian et al. 1999, 2000; Cheng et al. 2009
PLA/chitosan PLA/PLGA/ chitosan PLA	Drug carrier/drug release	Jeevitha and Kanchana 2013; Jayanth and Vinod 2012; Nagarwal et al. 2010; Chandu et al. 2000; Valantin et al. 2003
PLGA and copolymers	Degradable sutures	Rajev 2000
PLA/HA composites	Porous scaffolds for cellular applications	Jung-Ju et al. 2012
PLA-CaP and PLGA-CaP	Bone fixation devices, plates, pins, screws, and wires, orthopedic applications	Huan et al. 2012
PDLLA	Coatings on metal implants	Schmidmaier et al. 2001
PLA/PLGA	Use in cell-based gene therapy for cardiovascular diseases, muscle tissues, bone and cartilage regeneration, and other treatments of cardiovascular and neurological conditions	Coutu et al. 2009; Kellomaki et al. 2000; Papenburg et al. 2009
PLA and PLA blends	Packaging films, commodity containers, electrical appliances, mobile phone housings, floor mats, automotive spare parts	Rafael et al. 2010
PLA	Textile applications	Gupta et al. 2007; Avinc and Akbar 2009

PLGA, polylactic acid-co-glycolic acid; CaP, calcium phosphates; HA, hydroxyapatite.

*Figure 9. Domaines d'applications du PLA seul, copolymérisé, sous forme de mélange ou de composite*

Parmi tous les polymères biosourcés présentés, les plus utilisés en tant que matrice lors de l'élaboration de biocomposites (composite dont au moins un des constituants est d'origine naturelle <sup>37</sup>) sont les polymères à base d'amidon, de cellulose, de PHA et de PLA, du fait, justement, de leurs caractéristiques plus respectueuses de l'environnement, mais également en raison de leur caractère thermoplastique et de leur commercialité.<sup>38</sup> Nous avons choisi de nous intéresser au renforcement du PLA par élaboration de composite, car c'est l'un des polymères les plus prometteurs pour le remplacement des matériaux pétrosourcés et également en raison de sa plus grande facilité de mise en œuvre en comparaison de l'amidon, la cellulose et les PHA.

## I.2. Les renforts utilisés dans les composites

### I.2.1 Nature des fibres utilisées

Un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché. Leur choix se fait en fonction des propriétés et des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. La Figure 10 présente une classification des différents types de fibres en deux catégories principales : les fibres chimiques et les fibres naturelles (ISO/TR 11827:2012).

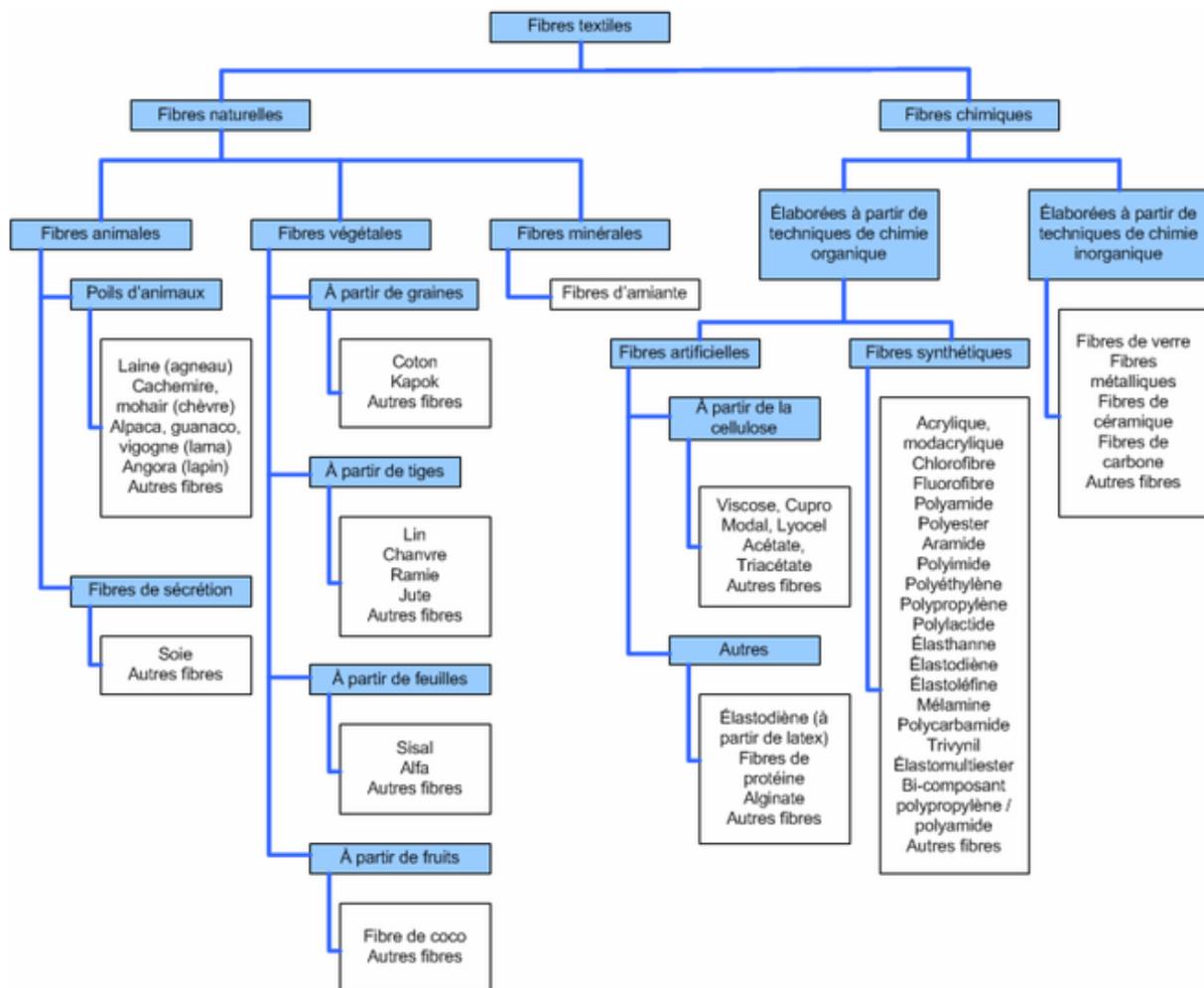


Figure 10. Classification des fibres textiles

En industrie, l'utilisation des fibres chimiques lors de la fabrication des composites est largement répandue. Parmi les différents types de fibres répertoriées, les fibres de verre, de carbone et d'aramide sont particulièrement importantes. La fibre de verre (Figure 11) est le renfort le plus couramment utilisé pour les composites polymères du fait de leur excellent rapport performance/prix. Constituée d'oxydes, majoritairement obtenue à partir de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'additifs (alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , chaux  $\text{CaO}$ , magnésie  $\text{MgO}$ , oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$ , etc...).<sup>39</sup> elle possède une haute résistance à la traction, une inertie chimique

et thermique élevée, une bonne stabilité dimensionnelle, et d'excellentes propriétés isolantes.<sup>39</sup> Ces fibres sont particulièrement utilisées dans l'automobile et l'éolien. Les fibres de carbone sont également un représentant important des fibres chimiques. Elles sont obtenues à partir de polyacrylonitrile (PAN) (Figure 11) ou de brais mésophases, ce qui aboutit à des fibres avec des hauts modules de traction ou des modules plus bas à teneur en carbone supérieure à 90 %. Plus légères que les fibres de verre, ces fibres présentent aussi une grande flexibilité, une résistance aux températures élevées et un faible coefficient de dilatation thermique.<sup>40</sup> Ces caractéristiques en font la fibre de choix pour les industries aérospatiales, l'ingénierie, les applications militaires, le sport automobile et plusieurs autres sports. Finalement, les fibres aramides, aussi connues sous le nom de Kevlar, sont des fibres synthétiques issues de la chimie des polyamides aromatiques (Figure 11).<sup>41</sup> Leurs propriétés principales sont une bonne résistance à l'abrasion, une bonne résistance aux solvants organiques, la non-conductivité, l'absence de point de fusion, une température de dégradation élevée (à partir de 500°C), une faible inflammabilité et une bonne intégrité du tissu à température élevée.<sup>41,42</sup> De par ces propriétés, la fibre aramide est très utilisée dans l'industrie aérospatiale, pour la fabrication de pièces de carrosserie et d'accessoires balistiques et de gilets pare-balles, pour la fabrication de coques de bateaux et de pièces automobiles, et pour la fabrication de casques et vêtements résistant à la chaleur.

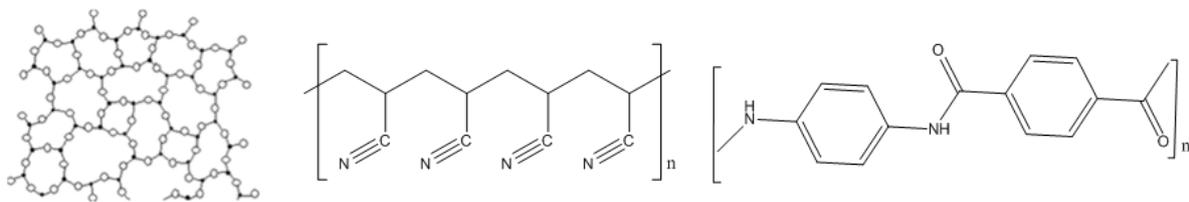


Figure 11. Structure de la silice amorphe (• Si, o O), du polyacrylonitrile (PAN) et du kevlar

La Figure 12 présente une comparaison du comportement en traction de ces différentes fibres. Les fibres de verre possèdent la meilleure résistance à la traction (entre 3500 et 4600 MPa) mais également un plus grand allongement à la rupture (jusqu'à 5 %). Les fibres de carbones rivalisent parfaitement avec les fibres de verre, en raison d'une résistance à la traction similaire mais d'un allongement plus faible, ce qui rend le renfort beaucoup plus rigide. Bien que les propriétés des fibres de kevlar soient moins élevées que celles de leurs homologues de carbone et de verre, elles sont tout de même satisfaisantes, la résistance à la traction étant supérieure à 3000 MPa et l'allongement n'excédant pas 3 %.

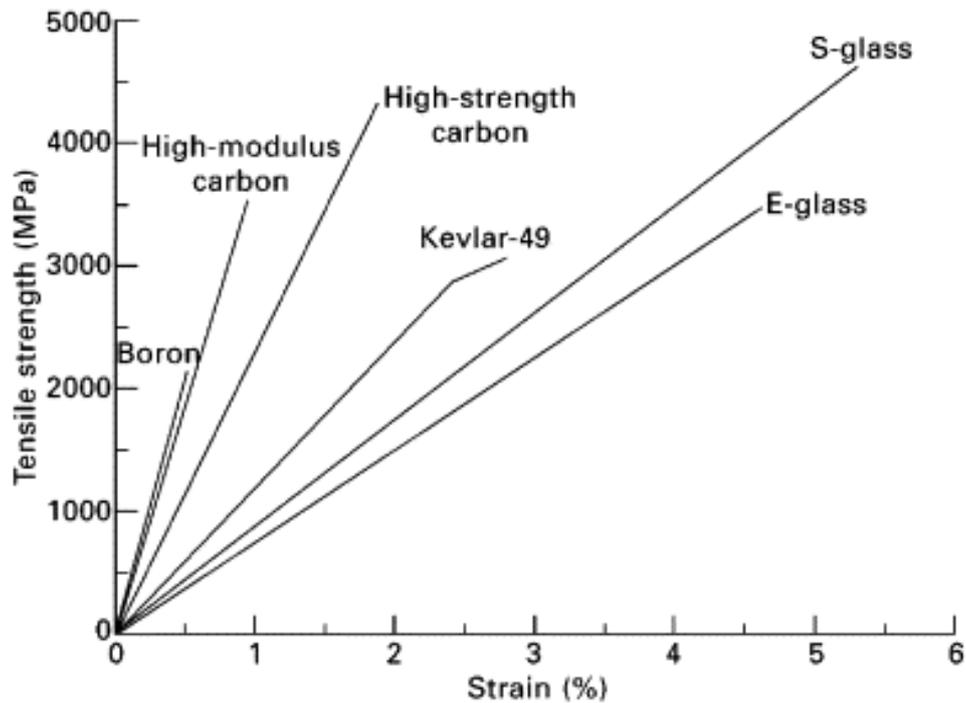


Figure 12. Comportement en traction de différentes fibres chimiques

L'utilisation des fibres naturelles tend à se répandre de plus du fait de leurs avantages en comparaison des fibres synthétiques. On distingue par exemple : leur faible coût et densité, l'absence d'irritation de la peau, la réduction de la consommation d'énergie et des risques pour la santé, l'aptitude au renouvellement, le recyclage et la biodégradabilité.<sup>43,44</sup> Les fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine : végétales (de nature lignocellulosiques) ou animale (le plus souvent composées de protéines).<sup>44</sup> Elles conduisent, comme dans le cas des matrices biosourcées, à l'élaboration de biocomposites. Il est à noter qu'un composite constitué à la fois de fibres naturelles et d'une matrice biosourcée, est appelé « composite vert ».<sup>38</sup> Le

Tableau 3 montre les propriétés de certaines fibres naturelles en comparaison avec celle de la fibre de verre standard.

**Tableau 3. Propriétés de diverses fibres naturelles et des fibres de verre<sup>44</sup>**

	Fibre	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Longueur (mm)	Elongation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Rigidité/Module d'Young (GPa)
Végétale	Lin	1,5	5–900	1,2–3,2	345–1830	27–80
	Chanvre	1,5	5–55	1,6	550–1110	58–70
	Jute	1,3–1,5	1,5–120	1,5–1,8	393–800	10–55
	Sisal	1,3–1,5	900	2,0–2,5	507–855	9,4–28
	Cotton	1,5–1,6	10–60	3,0–10	287–800	5,5–13
	Coir	1,2	20–150	15–30	131–220	4–6
Animale	Soie	1,3	Continue	15–60	100–1500	5–25
	Plume	0,9	10–30	6,9	100–203	3–10
	Laine	1,3	38–152	13,2–35	50–315	2,3–5
	Verre	2,5	Continue	2,5	2000–3000	70

Les fibres végétales présentent de manière générale des contraintes à la rupture et des modules d'Young beaucoup plus élevées que les fibres animales ( $\sigma = 131-1830$  vs  $50-315$  MPa ; et  $E = 4-80$  vs  $2,3-10$  GPa), à l'exception de la soie, qui peut être très résistante en traction ( $\sigma = 100-1500$  MPa et  $E = 5-25$  GPa), mais qui a un coup relativement élevé et qui est moins rigide et moins facilement disponible.<sup>44,45</sup> Les fibres d'origine végétale sont donc plus adaptées à l'élaboration de composites ayant des exigences structurales. Cependant les propriétés mécaniques de ces fibres sont relativement faibles par rapport à celle des fibres synthétiques (ex :  $\sigma_{\text{verre}} = 2000-3000$  MPa et  $E_{\text{verre}} = 70$  GPa).<sup>43,44</sup> On constate que les fibres de lin et de chanvre font partie des fibres naturelles à base de cellulose ayant les modules d'Young et les contraintes à la rupture les plus élevés. En général, il a été démontré que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la teneur en cellulose augmente et lorsque les microfibrilles de cellulose sont alignées dans le sens des fibres.

### **I.2.2 Les différents types de renfort et structure de composite**

Comme mentionné précédemment, la matrice et le renfort sont les deux principaux constituants des composites plastiques, le renfort assurant la résistance et la rigidité du matériau.

En fonction des propriétés mécaniques visées, ces fibres sont utilisées sous forme de structures textiles 2D ou 3D comme illustré sur la Figure 13. Parmi les structures 2D, on distingue les mats (assemblage de fibres discontinues) (1), les fibres unidirectionnelles (2), les tissés de types satin (3, 5), sergé (4) ou

autres armures textiles. Les renforts 2D peuvent être utilisés secs ou sous forme de préimprégnés où les fibres sont déjà enrobées de la matrice. Des structures 3D appelées préforme peuvent également être utilisées (tissées (6) ou tressées (7)).

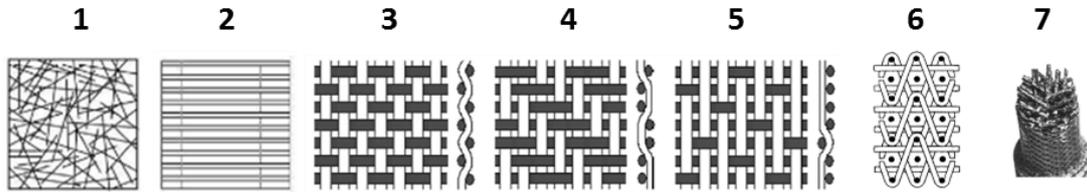


Figure 13. Différentes structures de textiles

Les propriétés des matériaux préparés vont varier grandement en fonction du facteur de forme du renfort choisi. Les polymères renforcés par des particules (sphériques, lamellaires...) et des fibres courtes présentent des propriétés mécaniques beaucoup plus faibles notamment en termes de rigidité que les composites à fibres continues, mais ils sont habituellement beaucoup moins coûteux et plus faciles à mettre en œuvre.<sup>46</sup> Si une orientation préférentielle des fibres se produit, une anisotropie peut apparaître dans les propriétés mesurées. Aussi par exemple les fibres de carbone atteignent des records en traction, (plus résistant que certains aciers), mais pas en torsion (on peut casser des règles en carbone à la main sans trop forcer).

### I.2.3 Structures des composites

Les composites à fibres longues sont des matériaux stratifiés pour lesquels un empilement de couches appelées plis est réalisé en fonction des propriétés à atteindre. Dans le cas où toutes les couches sont identiques on parle de structures monolithiques. Parfois une structure sandwich est préféré au monolithe. Ces deux types de structures sont détaillés ci-dessous.

#### I.2.3.1. Structure Monolithique des composites

Ces structures sont les plus courantes. La pièce est constituée d'un empilement de couches de renfort qui peuvent être sous forme de fibres, fils, tissus ou imprégnés (tissus imprégnés de résine). En jouant sur l'angle entre les fibres des différents plis, on peut jouer sur l'anisotropie des propriétés mécaniques. La Figure 14 présente les structures monolithiques unidirectionnelles (lamina), 0/90 et quasi-isotropes (-45/0/45/90).<sup>46</sup>

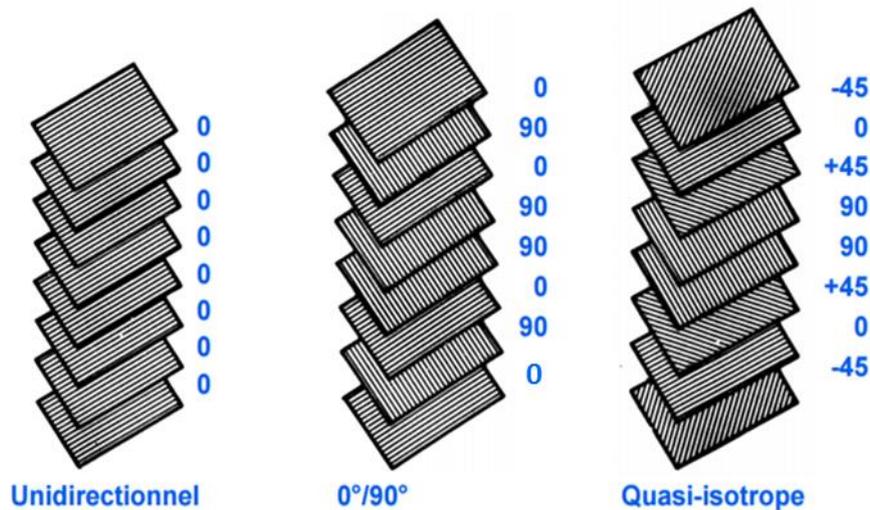


Figure 14. Schéma d'une structure monolithique

Les composites à fibres continues sont normalement des matériaux stratifiés dans lesquels les couches sont orientés dans des directions qui augmentent la résistance (à la traction, compression), dans la direction de la charge primaire. Les couches unidirectionnelles ( $0^\circ$ ) sont extrêmement solides et rigides dans le sens  $0^\circ$ , mais très faibles dans le sens  $90^\circ$ . Comme l'orientation des fibres a un impact direct sur les propriétés mécaniques, il semble logique d'orienter le plus grand nombre possible de couches dans le sens principal de la charge. Cependant, bien que cette approche puisse fonctionner pour certaines structures, il est habituellement nécessaire pour équilibrer la capacité de charge de disposer les couches dans un certain nombre de directions différentes, telles que l'axe  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$  et  $90^\circ$ . Un stratifié ayant le même nombre de plis dans les directions  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$ ,  $-45^\circ$ , et  $90^\circ$  degrés est appelé un stratifié quasi-isotropique, (Figure 14) car il porte des charges égales dans les quatre directions du matériau (en admettant que ce dernier présente une forme quadrilatérale). Généralement les structures monolithiques sont réservées à des pièces de faibles épaisseurs (entre 3 et 5 mm) mais il est possible d'avoir des épaisseurs de pièces plus importantes en respectant certaines étapes intermédiaires de stratification afin de minimiser au maximum les phénomènes de retrait.

### I.2.3.2. Structure Sandwich des composites

On appelle pièce à structure sandwich toute pièce stratifiée composée d'une âme comprise entre deux peaux (Figure 15). L'âme est un élément renforçant, ayant pour rôle de maintenir l'écartement entre deux peaux afin de donner une rigidité à l'ensemble de la structure.

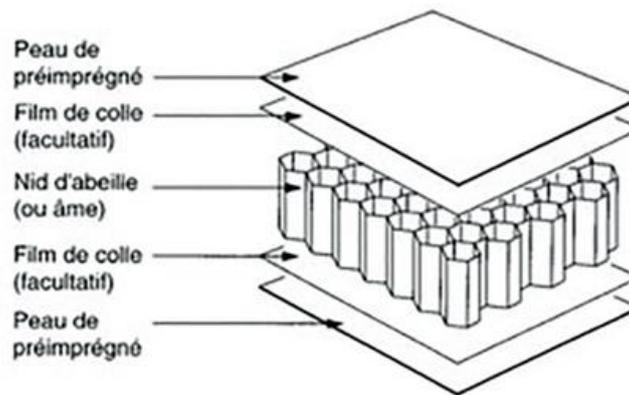


Figure 15. Schéma d'une structure sandwich

Les peaux peuvent être constituées d'une couche métallique ou de matériaux composites laminés ou tissés.<sup>47</sup> De nombreux types d'âme de structures différentes peuvent être utilisés comme par exemple une âme en treillis tétraédrique, en mousse, en nid d'abeilles, ondulée, etc...<sup>47</sup> Plus l'âme est épaisse, plus le panneau est rigide et résistant pour un poids très faible. L'interface parement - âme est souvent la partie la plus vulnérable de la structure sandwich. Les principaux avantages de ces structures sont la légèreté (économie de poids à résistance égale), une très grande rigidité, une grande résistance en flexion, et une augmentation de l'isolation thermique. Les domaines d'utilisation des structures sandwich sont l'aérospatiale, le génie civil et marin, et l'électronique.

### I.2.4 Traitement de surface des fibres

Le traitement de surface appliqués aux fibres de renfort en sortie de filière est appelé ensimage. Il a pour principales fonctions de créer la cohésion entre les filaments, d'assurer la protection contre l'abrasion, d'augmenter la rigidité des filaments, de préparer la liaison fibre/résine, de faciliter l'imprégnation par la résine lors de la mise en œuvre, et d'éliminer des charges électrostatiques. L'ensimage est un ensemble complexe de divers produits chimiques, principalement dilués, émulsionnés ou dispersés dans l'eau. La teneur totale en produits chimiques de l'ensimage varie entre 5 et 12 %, on distingue<sup>48</sup> :

- le liant (3 à 10%) qui protège la fibre, assure son intégrité, et permet l'imprégnation par la matrice. Le liant est composé de polyacétate de vinyle, de résines époxy, de résine polyester, de polyuréthane ou d'amidon
- l'agent de pontage ou agent couplant (0,2 à 0,7%) qui permettra la création de liaisons entre la matrice et la fibre, c'est généralement un organosilane
- les lubrifiants (0,05 à 1 %) qui ont un rôle de protection contre l'abrasion lors des manipulations de la fibre. Leurs composants principaux sont des tensioactifs d'ammonium et des amines
- l'agent antistatique (0 à 0,3%) qui a pour rôle l'élimination des charges électrostatiques. Il s'agit d'un sulfonate d'alkylaryles ou d'un sel d'ammonium quaternaire

### **I.3. Procédés d'élaboration des matériaux composites thermoplastiques fibres continues**

Les composites à fibres continues CLFT ont longtemps été réservés aux secteurs de l'aéronautique et de l'industrie de l'armement, avec comme matrices des résines hautes performances telles que les PPS [poly(sulfure de phénylène)], les PEI (polyétherimide), les PAI (polyamide-imide), et les PEEK [poly(éther éther cétone)]. Les propriétés finales de ces composites dépendent des propriétés de ses composants, c'est-à-dire le renfort (fibres) et la matrice (résine) et de l'interface entre les deux phases. Le procédé d'élaboration utilisé va donc avoir une influence importante sur la qualité de l'interface. La problématique majeure liée à la mise en œuvre des composites thermoplastiques est liée à la difficulté d'obtenir une imprégnation optimale des fibres par la matrice. La mise en forme de composites à matrice thermoplastique a d'abord été réalisée en utilisant le polymère, et, plus récemment, des techniques de mise en œuvre réactive inspirées par celles utilisées pour les thermodurcissables se développent. Le but de ce paragraphe est d'illustrer avec quelques exemples les techniques les plus couramment utilisées sans en faire un inventaire exhaustif.

#### **I.3.1 Elaboration par mise en forme de la matrice polymérisée**

Le plus souvent, la mise en œuvre de composites à partir de la forme polymérisée de la matrice se fait en deux étapes : la préparation d'un semi-produit puis sa mise en forme pour obtenir la géométrie souhaitée pour la pièce finale.

##### **I.3.1.1. Les semi-produits**

On distingue 3 types de semi-produits principaux : les fibres coméleées, les préimprégnés et les tôles. L'obtention de ces semi-produits est détaillée ci-après (Figure 16). Les fibres coméleées sont obtenues par fibrage simultané et en continu des fibres utilisées en renfort et de la matrice. Ces fibres sont ensuite utilisées pour préparer des renforts UD, des structures textiles (tissés ou non tissés) ou laissées sous forme de bobines. Les préimprégnés sont constitués de fibres de renforts imprégnées, enrobées par la matrice thermoplastique. L'imprégnation peut être obtenue par voie solvant ou en voie fondue à partir de film ou de poudre de polymère. Les préimprégnés se présentent sous forme de bandes, de rubans, de joncs ou bobines de grande largeur. Les tôles, quant à elles, sont obtenues par consolidation (laminage ou thermocompression) de plusieurs couches de préimprégnés ou coméleés.

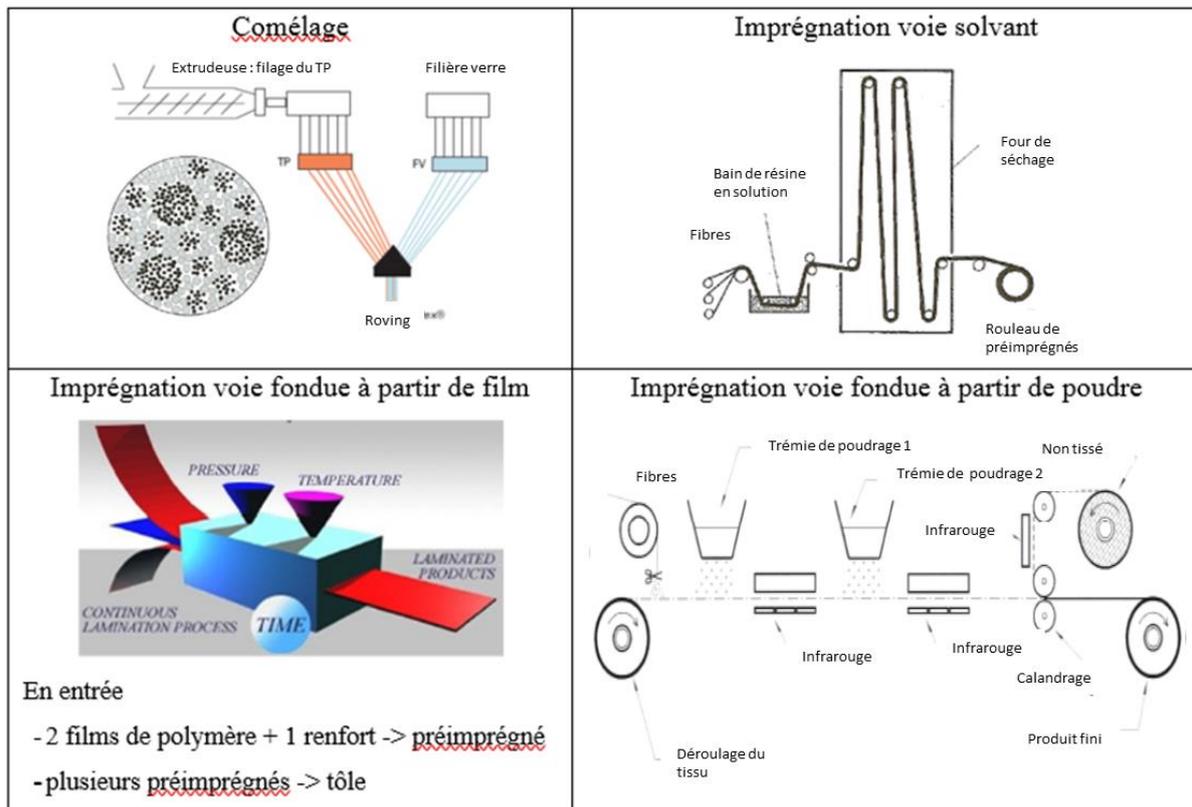


Figure 16. Procédés d'obtention des produits finis

### I.3.1.2. Mise en œuvre de pièces à partir des semi- produits

Les semi-produits précédemment décrits vont ensuite être utilisés pour mettre en œuvre les composites. Pour les semi-produits non consolidés que sont les comelés et les préimprégnés, une étape de drapage puis de consolidation vont être nécessaires. Leurs techniques de mise en œuvre seront très proches de celles utilisées pour les therm durcissables. On retrouve notamment des techniques telles que la pultrusion, l'enroulement filamentaire, le moulage sous vide ou encore le moulage au diaphragme. La mise en œuvre des composites à partir de tôles consiste à donner à cette dernière la forme de la pièce voulue. Cette fois-ci les techniques de mise en œuvre présentent plus de similitudes avec le travail des métaux comme le thermo-estampage, le pliage, le formage, la thermo-compression.

#### I.3.1.2.1. La pultrusion

La pultrusion (combinaison de l'anglais to pull et d'extrusion) est un procédé automatisé pour l'élaboration de composites renforcés de fibres continues à section constante.<sup>49</sup> La pultrusion de thermoplastiques peut se faire aussi bien à partir de bobines de fibres comelées que de préimprégnés. La Figure 17 présente le schéma du principe de cette technique dans le cas de l'utilisation de fibres

comélees verre/TP. Les semi-produits utilisés sont d'abord préchauffés par infra-rouge, puis passent dans une filière chaude réglée à la température de fusion du TP pour consolider le composite dans la forme souhaitée puis dans une filière froide afin de figer la forme. Le profilé durci est ensuite automatiquement coupé à la longueur requise.

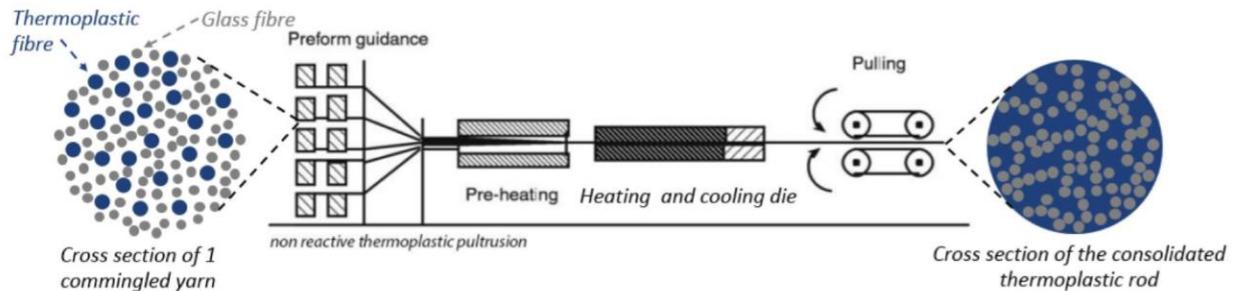


Figure 17. Principe de la pultrusion des thermoplastiques<sup>50</sup>

Ce procédé a une faible teneur en main d'œuvre et une grande efficacité de conversion des matières premières car il s'agit d'une technique de transformation en continu. Il produit peu de déchets en début et fin de processus.<sup>51</sup> Les produits pultrudés ont, de plus, une qualité constante et il n'y a pas besoin d'étapes de finition secondaires avant leur utilisation en service.

### I.3.1.2.2. L'enroulement filamentaire

L'enroulement de filamentaire thermoplastique (Figure 18) est un procédé par lequel des fibres comélees ou des préimprégnés thermoplastiques continus sont, après une étape de préchauffage, enroulés sur un mandrin rotatif. Au niveau du mandrin, une pression est appliquée sur le semi-produit (par un rouleau de consolidation) ainsi que de la chaleur (source IR, flamme ou laser) afin d'assurer une adhésion optimale entre les couches successivement déposées. Le mandrin peut être cylindrique ou rond. L'angle d'enroulement peut varier d'un petit angle hélicoïdal à un grand angle circonférentiel ou "cerceau", ce qui permet un enroulement d'environ 4°-90° par rapport à l'axe du mandrin ; les machines plus récentes peuvent "placer" la fibre à 0°.<sup>52</sup> L'enroulement filamentaire est un procédé adapté aux pièces de révolution, qui permet l'obtention de corps creux. Les principales applications sont l'élaboration de mâts, cannes à pêches, shafts de golf, les bouteilles de gaz...

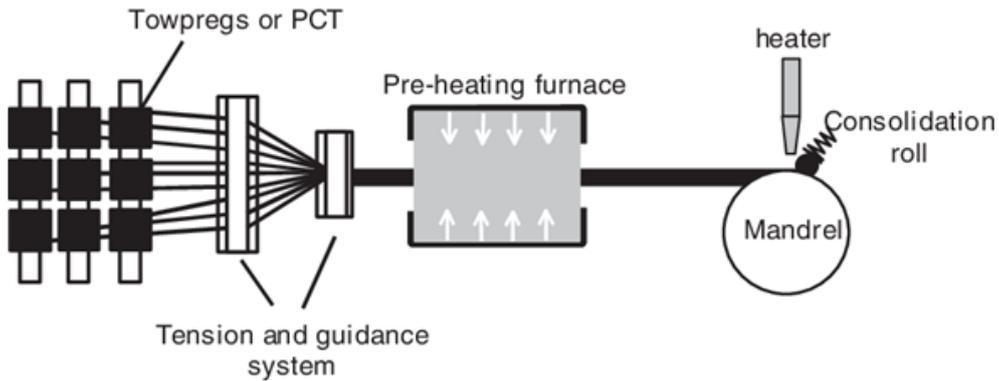


Figure 18. Enroulement filamentaire des thermoplastiques

### I.3.1.2.3. Le moulage sous vide ou « au sac »

Lors du moulage sous vide (Figure 19), des préimprégnés sont drapés sur un moule rigide. Un film de mise sous vide est utilisé pour venir fermer le moule et est scellé sur les bords du moule. D'autres consommables de mise sous vide sont utilisés pour éviter l'adhésion des consommables sur le composite, texturer la surface du composite ou encore absorber l'excédent de résine produit lors du procédé. L'application du vide élimine l'air du composite et permet l'imprégnation pendant le chauffage. Un autoclave peut être utilisé pour appliquer une plus forte pression lors de la mise en œuvre. La consolidation se fait pendant le refroidissement. Le moulage sous pression est particulièrement adapté aux pièces creuses complexes de grandes dimensions, mais de faibles séries.

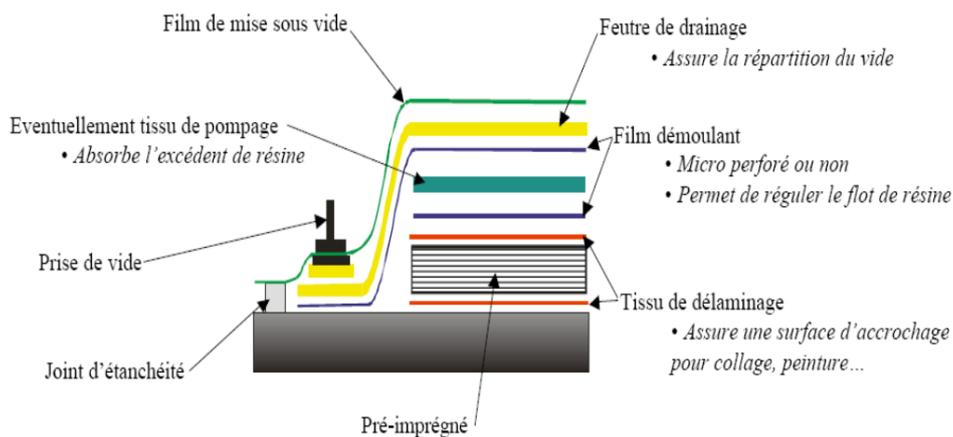


Figure 19. Schéma d'un moulage sous vide

#### I.3.1.2.4. Le moulage par thermo-estampage

Il consiste à chauffer, à l'aide d'un four (infrarouge, air chaud, à gaz ou panneaux radiants), une tôle composite thermoplastique renforcée de fibres continues maintenue par un système de serre-flan déformable (Figure 20).

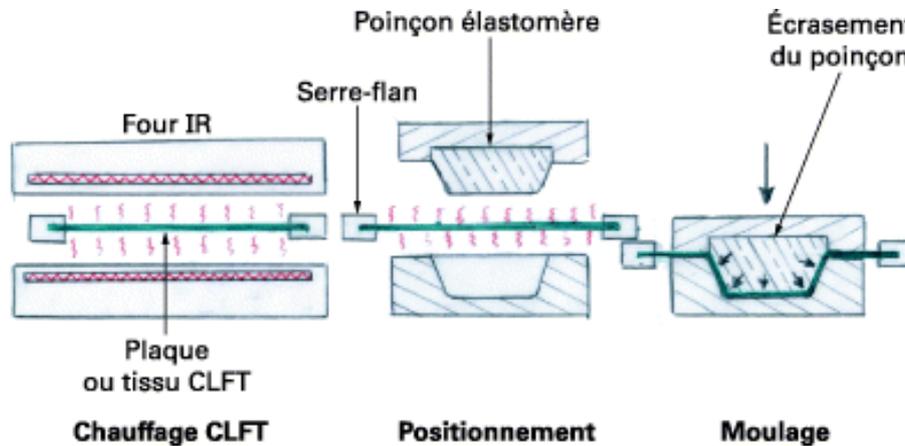


Figure 20. Moulage par thermo-estampage

L'ensemble chaud est positionné entre le moule et le contre-moule, puis installé sur une presse. La presse est fermée à grande vitesse et comprime le composite jusqu'à son refroidissement pour le consolider.

#### I.3.1.2.5. Le moulage par thermo-compression

Ce procédé suit le même principe que le thermo-estampage. Les différences étant les pressions de moulage appliquées et les épaisseurs des pièces. Dans le cas du thermo-estampage, les pressions sont inférieures à 20 bars et les épaisseurs inférieures à 2,5 mm. Dans le cas de la thermocompression les pressions vont de 100 à 300 bars et les épaisseurs sont supérieures à 2,5 mm. De plus l'estampage est principalement utilisé pour des pièces de petites et moyennes séries, tandis que la thermocompression est plus utilisée pour l'élaboration de pièces de grandes séries.

Le principal inconvénient de la mise en œuvre de composites thermoplastiques à partir du polymère est la nécessité de travailler avec des températures et des pressions de traitement élevées, dues à la viscosité élevée de la matrice à l'état fondu. De plus, du fait de cette viscosité, une bonne imprégnation de la fibre à un niveau microscopique peut s'avérer difficile, ce qui conduit à des produits à forte teneur en vides locaux. Une solution alternative est l'utilisation de procédés réactifs.

### **I.3.2 Elaboration réactive de composites**

Dans le cas de l'élaboration réactive, la mise en œuvre des composites se fait à partir de précurseurs du polymère (mono- ou oligomères) et implique trois processus simultanés: la mise en forme de la pièce, l'imprégnation du renfort et la polymérisation de la matrice.<sup>53</sup> L'avantage majeur de ces procédés est qu'en raison de leur faible masse molaire, les précurseurs ont une viscosité à l'état fondu extrêmement faible, ce qui permet d'obtenir une bonne imprégnation des fibres sans avoir besoin de pressions de traitement élevées.

Pour que ces procédés réactifs puissent permettre l'élaboration de composites thermoplastiques, la polymérisation *in situ* de la matrice doit fondamentalement conduire à un polymère linéaire de masse molaire élevée présentant des conversions suffisamment élevées sans générer de sous-produits indésirables. Les types de polymérisation appropriés sont donc réduits aux polymérisations par addition d'espèces monofonctionnelles et difonctionnelles, parmi lesquelles la polymérisation vinylique et la polymérisation par ouverture de cycle sont les plus courantes.<sup>53</sup> Un amorçage photochimique ou thermique des réactions de polymérisation, lors de ce type de mise en œuvre, peut être envisagé. Un système catalytique (catalyseur et éventuellement accélérateur) est utilisé pour permettre la polymérisation.

#### **I.3.2.1. Procédés réactifs**

Les procédés réactifs pour l'élaboration de composites thermoplastiques sont similaires à ceux pour l'élaboration des composites thermodurcissables, à la différence que la plupart des résines thermodurcissables sont liquides à température ambiante tandis que la plupart des précurseurs thermoplastiques sont solides. Un équipement chauffant est donc nécessaire pour maintenir le mélange n'ayant pas réagi à l'état fondu. Une autre différence est que contrairement aux déchets de résines thermodurcissables, ceux des résines réactives thermoplastiques peuvent être entièrement recyclés. Pour finir des agents de couplage (améliorant l'interface fibre-matrice et donc les propriétés mécaniques du composite) spécifiques aux procédés réactifs des composites thermoplastiques n'ont pas encore été mis au point commercialement, mais des adaptations en laboratoire ont déjà été réalisées.<sup>54</sup> Parmi les principales techniques de mise en œuvre réactive appliquées aux thermoplastiques nous détaillerons l'infusion sous vide, le moulage par injection réaction structurale (MIRS) et le moulage par transfert de résine (RTM) assisté ou non par le vide.

### I.3.2.1.1. L'infusion sous vide

L'infusion sous vide est une autre technique pouvant être utilisée en procédé réactif. Elle ne nécessite qu'un moule sans contre moule rigide, le rôle du contre moule étant assuré par un film polymère souple. Le principe de l'infusion présenté Figure 21 est le suivant : les fibres sèches sont disposées sur un moule rigide à la forme de l'objet à préparer. Un tissu d'arrachage est placé sur l'empilement afin de pouvoir séparer le consommable du composite qui sera préparé. Un matériau permettant de distribuer la résine est également utilisé pour répartir la résine sur toute la surface de la pièce à préparer, et, une ligne de distribution de résine est également utilisée au niveau de l'entrée de la résine liquide. Une connexion pour faire le vide est aménagée. Le moule est fermé à l'aide d'une bâche souple en polymère. Les renforts sont alors imprégnés par la résine liquide à cause de la dépression faite dans le moule mis sous vide. Les grands avantages de l'infusion sous vide sont la taille pratiquement illimitée des pièces (qui n'est limitée que par la durée de vie du système réactif) et le faible coût de l'outillage (en raison des basses pressions impliquées). Cependant cette technique utilise une grande quantité de consommables dont l'installation manuelle est chronophage.

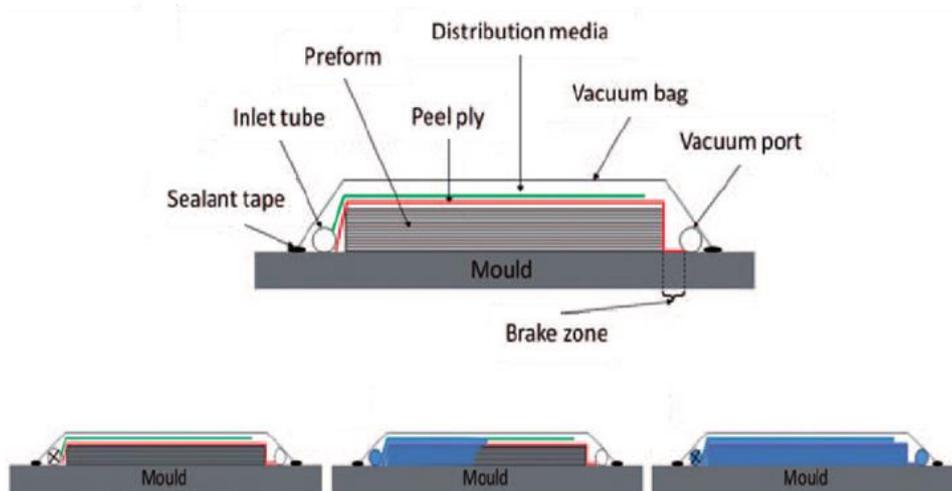


Figure 21. Principe de l'infusion sous vide <sup>55</sup>

### I.3.2.1.2. Le moulage par injection-réaction (MIRS)

Le moulage par injection-réaction structurale (MIRS) (Figure 22) dérivé du moulage par injection, est un procédé de polymérisation rapide "*in situ*" qui forme le polymère souhaité à partir de monomères liquides de faible viscosité.<sup>56</sup>

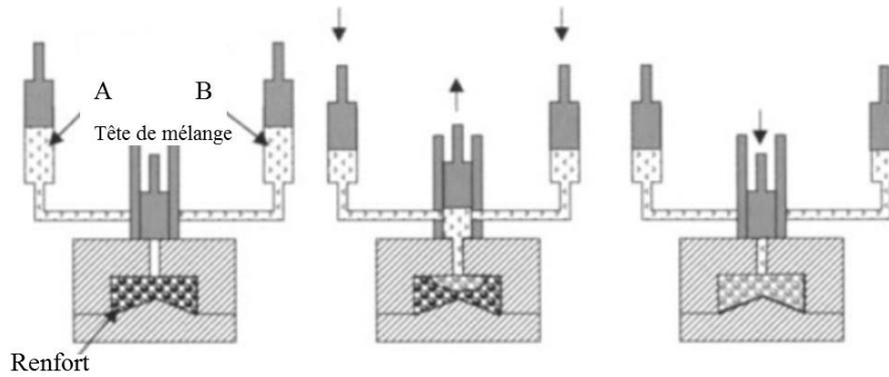


Figure 22. Principe du moulage par injection réaction structural <sup>57</sup>

Les systèmes de matériaux réactifs sont séparés en deux alimentations (A et B), afin d'éviter une polymérisation prématurée. Juste avant d'entrer dans le moule, les matières provenant de deux réservoirs sont mélangées et la polymérisation commence. Des fibres tissées ou des préformes sont placées à l'intérieur du moule avant l'injection. Une pression d'environ 400 kN/m<sup>2</sup> est suffisante pour la plupart des pièces moulées.<sup>58</sup> Le MIRS utilise une haute pression (8-10 bar) pour imprégner la préforme de fibre sèche. Afin d'obtenir une bonne imprégnation des fibres, 1 Pa.s est généralement considéré comme la limite de viscosité maximale du mélange réactif.<sup>59</sup> Une fois la polymérisation terminée, la pièce composite peut être démoulée. Plus la taille du produit augmente, plus la force de serrage nécessaire pour maintenir le moule fermé pendant l'injection de la résine augmente. Par conséquent, la taille des pièces fabriquées par MIRS est limitée. Le grand avantage du MIRS est le temps de cycle rapide, alors que le coût d'outillage élevé est le principal inconvénient.

#### I.3.2.1.3. Le moulage par transfert de résine de thermoplastiques (RTM)

Le moulage par transfert de monomère, ou monomer transfer molding (MTM), ou thermoplastic-resin transfer molding (T-RTM), sont les appellations du procédé équivalent du RTM appliqué aux composites thermoplastiques. Ce procédé consiste en l'injection sous pression d'une résine dans un moule fermé contenant un renfort sec (Figure 23).

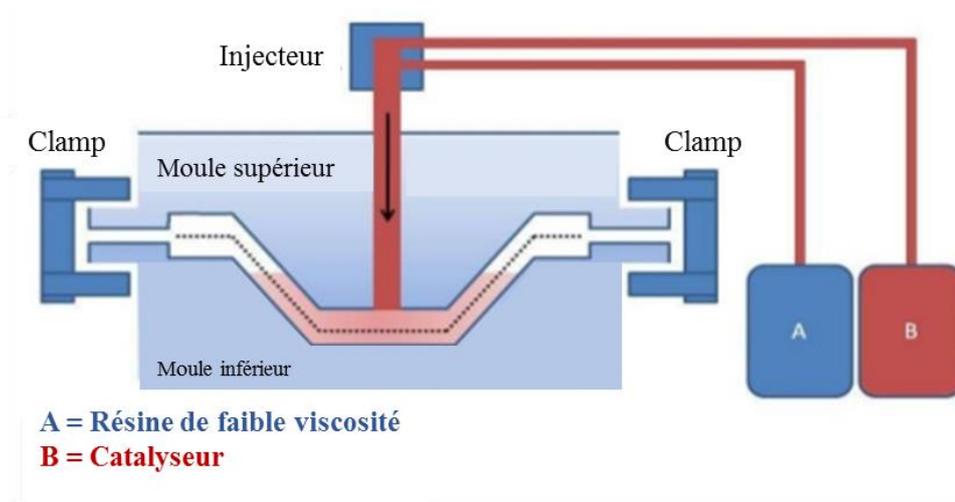


Figure 23. Moulage par transfert de résine (RTM)<sup>57</sup>

Généralement un agent démoulant est appliqué sur les parois de la cavité du moule avant le processus d'injection. Cette application est utile pour améliorer la qualité de surface du produit fini et le démoulage. Le processus débute par le placement du renfort textile (tissé ou non), dans la moitié inférieure du moule, dont la forme correspond au design de la pièce finale. Les couches de tissus sont empilées selon l'orientation souhaitée et l'épaisseur requise pour le type de moule utilisé, ce dernier est ensuite fermé avec le contre moule et les deux parties sont scellées. Une résine liquide de faible viscosité contenant un catalyseur de polymérisation est ensuite injectée sous faible pression (inférieure à 10 bars). La résine s'écoule à travers les espaces du tissu jusqu'à ce que le moule soit complètement rempli. Idéalement, l'écoulement devrait progresser de telle sorte que le renfort soit complètement mouillé sans laisser d'endroits secs. Le procédé RTM permet de produire des composites à forte teneur en fibres (jusqu'à 65%).

La configuration de l'écoulement dans le moule dépend des caractéristiques du renfort (type et orientation des fibres, traitement de surface, porosité et perméabilité), des propriétés de la résine (viscosité, tension superficielle) et des conditions d'injection.<sup>60</sup> Il peut être difficile d'imprégner complètement certains types de tissu, du fait de leur microstructure non uniforme et, par conséquent, de leur perméabilité locale variable (de plusieurs ordres de grandeur). Ces propriétés non uniformes conduisent à la formation de zones sèches ou de vides à l'intérieur ou entre les faisceaux de fibres dans le composite durci (Figure 24).<sup>60</sup>

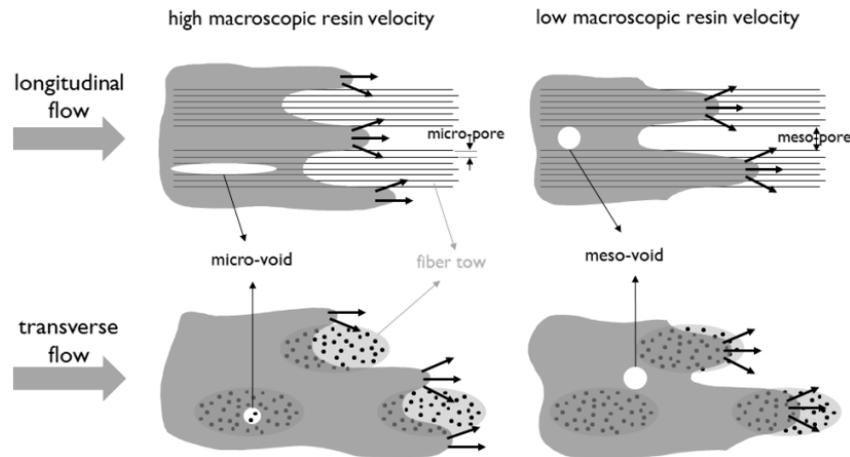


Figure 24. Formation de vides et zones sèche lors du moulage par transfert de résine RTM <sup>61</sup>

La présence de vides a un effet délétère sur les propriétés mécaniques du produit, notamment la résistance au cisaillement inter laminaire, la résistance à la compression, la résistance aux chocs et la résistance à la fatigue. La viscosité de la résine, quant à elle, doit être suffisamment faible (0,1 à 1 Pa.s) pour permettre un écoulement facile à travers les espaces entre les fibres et les fils du tissu avant le début du durcissement.<sup>59</sup> Une viscosité trop élevée, entrainera une augmentation du temps d'injection mais nécessitera également une pression d'injection plus élevée, ce qui peut causer le déplacement des fibres du renfort.<sup>59</sup> Après durcissement, le moule est ouvert et la pièce est retirée. Pour minimiser les problèmes de création de zones sèches et de vides, et améliorer l'imprégnation du renfort, une variante du procédé RTM appelée moulage par transfert de résine sous vide ou Vacuum Assited Transfer Resin (VARTM) est utilisée.<sup>59</sup>

**Le procédé VARTM** (Figure 25) diffère du procédé RTM conventionnel en ce qu'un système de pompe à vide est utilisé pour évacuer l'air du moule et tirer la résine à travers le tissu.<sup>62</sup> Une fois le moule contenant le tissu fermé et scellé, une pompe à vide est utilisée pour extraire l'air de la cavité en le plaçant dans un état de basse pression. Plutôt que d'injecter de la résine dans la cavité du moule sous pression seule comme dans le RTM conventionnel, avec le VARTM, la pression différentielle créée par le vide aide à l'aspiration de la résine dans le moule. La résine s'infiltré entre les fibres et les faisceaux de fibres du renfort jusqu'à ce que le moule soit rempli, étape à laquelle le processus d'infusion s'arrête.<sup>59</sup>

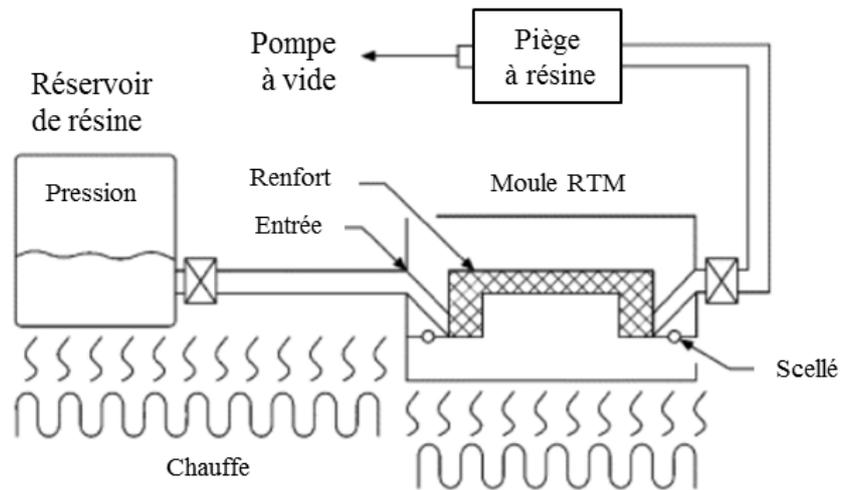


Figure 25. Moulage par transfert de résine assisté par le vide (VARTM)<sup>59</sup>

**Les avantages du procédé RTM** : Le RTM permet d'obtenir des composites avec un bon état de surface sur les deux faces. Les dimensions dépendent uniquement de la forme du moule (capacité de mouler des formes structurales complexes), l'épaisseur de la pièce est donc uniforme.<sup>63</sup> De plus, le procédé se faisant en circuit fermé le pourcentage d'émissions volatiles est minimal. Un autre avantage est l'utilisation de basses pressions d'injection. Le processus peut être manuel, semi-automatique ou hautement automatisé, l'automatisation conduisant à un taux de production plus élevé et une meilleure reproductibilité. Pour finir des temps de cycle rapide peuvent être obtenus grâce à un dispositif de contrôle de la température.

**Les inconvénient** du procédé RTM concernent les pièces de tailles relativement faibles, le coût des instruments qui est élevé et l'entretien des moules qui est plus important que celui des outils de compression.<sup>63</sup> De plus le renfort a tendance à se déplacer sous l'effet de la pression lors du procédé.

Le RTM est utilisée dans diverses applications telles que la fabrication de pièces de carrosserie automobile, grands conteneurs, panneaux de véhicules, de coques de bateaux, de pales d'éoliennes, de pièces aérospatiales, de composites médicaux, d'accessoires de salle de bain, etc.

### I.3.2.2. Etat de l'art sur les composites réalisés par procédés réactifs

Différentes publications présentent la mise en œuvre de composites thermoplastiques par procédés réactifs. Parmi les résines les plus utilisées pour les procédés réactifs on distingue les polyuréthanes thermoplastiques.<sup>64</sup> Les diisocyanates réagissent avec les dialcools en quelques secondes lorsqu'ils sont traités à environ 60 à 80 °C.<sup>53</sup> Les diamines peuvent être utilisées à la place des dialcools pour polymériser des polyurées. Des composites à base de polyméthacrylate de méthyle ont été obtenus par une méthode d'imprégnation des fibres naturelles par des monomères<sup>65</sup> et par pultrusion.<sup>66,67</sup> La polymérisation du méthacrylate de méthyle en polyméthacrylate de méthyle a été effectuée par polymérisation radicalaire vinylique. La polymérisation anionique des lactames est la méthode la plus ancienne et jusqu'à présent la plus développée dans les procédés réactifs des thermoplastiques par polymérisation par ouverture de cycle (POC).<sup>53</sup> De nombreux procédés réactifs ont déjà été mis au point pour le PA-6 non renforcé et renforcé tels que le moulage par centrifugation<sup>68</sup>, le moulage par injection réactionnelle (MIR),<sup>69,70</sup> le moulage par injection réactionnelle renforcée (MIRR),<sup>71,72</sup> le moulage structural par injection (MIRS)<sup>73</sup> et la pultrusion.<sup>74,75</sup> Des procédés de type RTM pour la fabrication de polybutadiène téréphtalate PBT renforcé de fibres ont été mis au point à l'Université du Delaware (États-Unis) et à la KU Leuven (Belgique),<sup>76</sup> tandis que la National University of Ireland développe une technologie d'infusion de films en résine, utilisant un système monocomposant monomère-catalyseur.<sup>53</sup> Salem et al. ont produit avec succès des composites de polycarbonate renforcés de fibres de verre par procédé réactif, bien qu'une étape de consolidation supplémentaire dans une presse à chaud ait été nécessaire pour réduire la teneur en vides.<sup>77</sup>

Le procédé RTM a notamment été utilisé pour fabriquer des composites entièrement polyamide (matrice et renfort) dans lesquels la matrice PA6 a été formée par polymérisation anionique *in situ* de l'é-caprolactame (CL).<sup>78</sup> Le mélange réactif préparé a été versé dans une cuve en acier inoxydable placée dans un bain d'huile (Figure 26). Par pression d'azote, le mélange réactif a été injecté dans un moule en acier inoxydable (chauffé par presse) contenant des couches de tissu de PA6-6. Les conversions des composites obtenus atteignent les 94 %.<sup>78</sup>

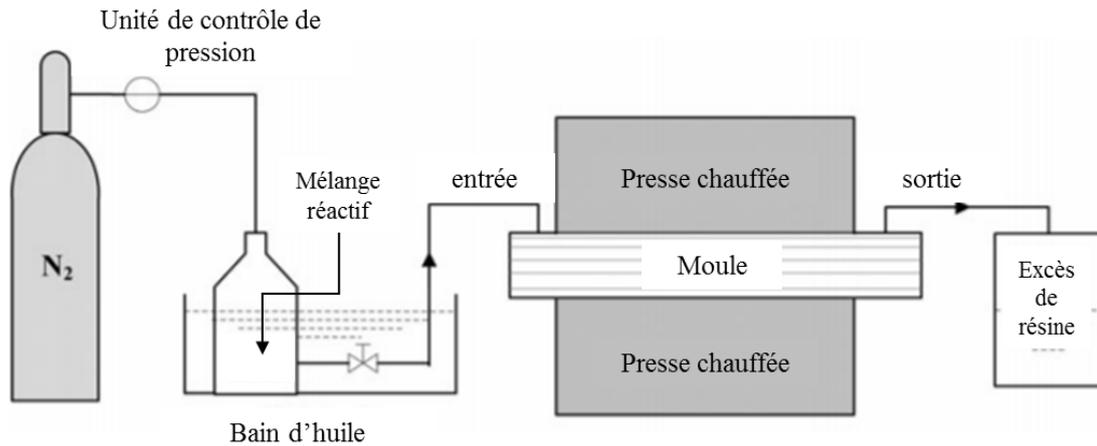


Figure 26. Procédé T-RTM / MTM<sup>78</sup>

La production de polybutylène téréphtalate (PBT) renforcé de fibres de verre à partir de butylène téréphtalate cyclique a également été réalisée selon un procédé s'inspirant du RTM.<sup>76</sup> Les oligomères sont fondus dans un réacteur ( $T = 190^{\circ}\text{C}$ ), le catalyseur est ensuite ajouté, et le mélange oligomère/catalyseur de faible viscosité est agité pendant 12 s avant d'être infusé sous vide dans un moule fermé contenant le renforcement textile en fibre de verre. Les composites obtenus présentent des conversions de plus de 92 % et des masses molaires entre 25 000 et 29 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>76</sup> Lors de la polymérisation isotherme du butadiène téréphtalate cyclique, de gros cristaux parfaits peuvent se développer, ce qui induit une fragilisation. Pour résoudre ce problème, de la polycaprolactone (PCL) a été mélangée au butadiène téréphtalate cyclique, ce qui conduit à un matériau beaucoup plus résistant, que ce soit en matrice seule qu'en composite.<sup>79</sup>

La polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone seule a également été testée dans des conditions semblables au RTM.<sup>11,80,81</sup> Des composites poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)/ fibres de bioverre continues ont été préparés par MTM couplé à une polymérisation initiée en surface.<sup>11</sup> Les masses molaires résultantes atteignent les 100 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On distingue également une version entièrement biodégradable de composites à matrice polycaprolactone et fibres de verre biodégradables pour la fabrication d'implants chirurgicaux.<sup>80</sup>

Actuellement l'élaboration de composite à matrice polylactide par procédé réactifs concerne essentiellement les nanocomposites.<sup>82-86</sup> Les nanocharges sont d'abord dispersées dans le monomère liquide ou une solution de monomères, puis la polymérisation s'effectue en présence de ces particules nanométriques. Dans le cas de l'élaboration d'un composite à matrice PLA par RTM<sup>87</sup> les expérimentateurs ont utilisé une solution de PLA (les pastilles de PLA commercial ont été dissoutes pendant la nuit dans du chloroforme). Aucune élaboration de composites à matrice polylactide par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du lactide par procédé RTM n'a été recensée pour le moment.

## II. Etude de l'état de l'art du polylactide dans l'optique d'une application en procédé RTM

### II.1. Le Polylactide

Le polylactide ou poly(acide lactique) (PLA) est un ester aliphatique biodégradable et résorbable d'intérêt pour les applications biomédicales, pharmaceutiques, automobiles, d'emballage et bien d'autres applications industrielles. Le PLA peut être synthétisé soit par polymérisation par condensation des monomères de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque), obtenus à partir de la fermentation de glucides d'origine végétale, soit par polymérisation par ouverture de cycle (POC) de lactides (3,6-diméthyl-1,4-dioxane-2,5-dione), qui sont des diesters cycliques de l'acide lactique. Les propriétés du polylactide dépendent de la nature du monomère, du procédé de polymérisation, et bien entendu de la masse molaire de celui-ci.

L'acide lactique est optiquement actif et peut se présenter sous la forme de deux énantiomères : la forme L(+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme D(-) qui est très rare dans la nature. Etant donné qu'il y a deux formes actives de l'acide lactique, le lactide peut exister sous la forme de trois stéréoisomères : le L-lactide (L-LA), le D-lactide (D-LA) et le mésolactide (D,L-LA) (Figure 27).

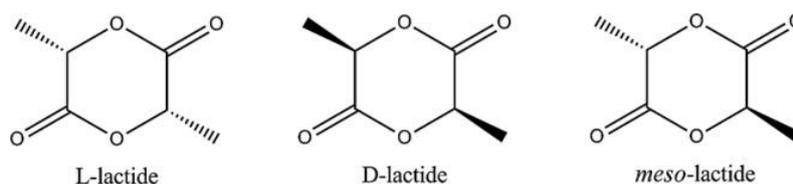


Figure 27. Les différents stéréoisomères du lactide

Le PLA peut donc exister sous trois stéréoisomères : poly(L-lactide) (PLLA), poly(D-Lactide) (PDLA), et poly(D,L-lactide) (PDLLA). Un PLA énantiomériquement pur (PLLA ou PDLA) est un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) d'environ située entre 50°C et 59°C et une température de fusion ( $T_f$ ) d'environ 175°C.<sup>88</sup> Les polymères préparés à partir de méso-lactide ou rac-lactide (D-lactide + L-lactide) sont en général amorphes (absence de  $T_f$ ,  $T_g \sim 55^\circ\text{C}$ ), mais l'utilisation de catalyseurs stéréosélectifs permet l'obtention de polymères ayant une tacticité suffisamment élevée pour cristalliser.<sup>89,90,91</sup>

Les polylactides énantiomériquement purs sont solubles dans les solvants organiques chlorés ou fluorés, le dioxane, le dioxolane et le furane. Le poly(rac-lactide) et le poly(méso-lactide) sont, en plus de ceux mentionnés ci-dessus, également solubles dans de nombreux autres solvants organiques comme l'acétone, la pyridine, le lactate d'éthyle, le tétrahydrofurane, le xylène, l'acétate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde, le N,N-diméthylformamide, la méthylethyl cétone. Les non-solvants typiques pour

les polymères à base d'acide lactique sont l'eau, les alcools (exemples : méthanol, éthanol, propylène glycol) et les hydrocarbures non substitués (exemples : hexane, heptane).<sup>88</sup>

Les propriétés mécaniques des polylactides peuvent être très variées, allant des plastiques souples et élastiques aux matériaux rigides et très résistants. Le PLA semi-cristallin est préféré à son homologue amorphe lorsque des propriétés mécaniques supérieures sont souhaitées. Le PLA semi-cristallin a un module de traction approximatif de 3 GPa, une résistance à la traction de 50 à 70 MPa, un module de flexion de 5 GPa, une résistance à la flexion de 100 MPa et un allongement de rupture d'environ 4%.<sup>92,93,94</sup> La masse molaire du polymère a également une influence significative sur les propriétés mécaniques. Il a été démontré que la résistance à la traction et le module d'Young du PLLA augmentent d'un facteur 2 lorsque la masse molaire moyenne en poids est portée de 50 à 100 000 g.mol<sup>-1</sup>.<sup>95</sup>

En raison de ses propriétés, le PLA trouve de nombreuses applications principalement dans les domaines du biomédical et des emballages compostables pour l'agro-alimentaire et tend à devenir de plus en plus compétitif sur le marché des biopolymères, étant un des candidats les plus prometteurs en ce qui concerne les nouveaux développements. Cependant, ce polymère présente quelques limites telles qu'une sensibilité à l'humidité entraînant une dégradation rapide par hydrolyse, une faible résistance à l'impact, une faible ductilité et dureté, une faible température de transition vitreuse et de déformation. Afin de pallier ces problèmes et de permettre l'utilisation du PLA pour une plus large gamme d'applications à longue durée de vie, il est courant d'utiliser ce dernier sous forme de mélanges avec d'autres polymères<sup>12</sup> ou dans des composites<sup>13</sup> pour obtenir des caractéristiques spécifiques à certaines applications et des améliorations majeures au niveau des propriétés physiques et mécaniques.

## **II.2. Les composites biosourcés à matrice PLA**

### **II.2.1 Contexte et Enjeux**

Ces dernières années, l'intérêt pour la protection de l'environnement n'a cessé de croître. De ce fait les scientifiques s'intéressent de plus en plus à l'utilisation non seulement de produits qui se décomposent en constituants écologiques mais aussi à l'utilisation de produits fabriqués à partir de ressources naturelles renouvelables. Rappelons tout d'abord qu'un biocomposite est un matériau constitué de biopolymères renforcés ou de polymères synthétiques renforcés de fibres naturelles.<sup>18</sup> Un biopolymère est défini comme un polymère dérivé de ressources renouvelables (polymère biosourcé), ou comme un polymère biodégradable (d'origines fossiles ou naturelles).<sup>18</sup> Un composite biosourcé est un matériau dont au moins un des deux constituants (matrice et/ou renfort) est obtenu à partir de matières premières renouvelables. Les composites verts ou green composites sont une classe spécifique de biocomposites, où une matrice polymère biosourcée est renforcée par des fibres naturelles.<sup>38</sup>

Concernant les composites biosourcés, nous nous sommes intéressés aux composites à matrice polylactide car le polylactide est un polymère présentant une combinaison de caractéristiques très intéressantes : il est biosourcé, biodégradable, biocompatible et recyclable.<sup>96</sup> De nos jours, le marché de PLA initialement orienté sur "le jetable" (l'emballage et le textile) se tourne vers des matériaux "plus durables". Les composites à base de PLA constituent des matériaux très prometteurs car ils présentent des performances améliorées (résistance et rigidité élevées, une stabilité thermique améliorée), tout en conservant les propriétés de biodégradabilité spécifiques à la matrice polymère.

## II.2.2 Propriétés des composites à matrice PLA

Dans la littérature plusieurs études se sont déjà intéressées aux composites à fibres continues à matrice PLA. Cette partie en résume les propriétés (Tableau 4).

Le renforcement du PLA par utilisation de fibres longues est le plus souvent réalisé avec des fibres naturelles.

**Tableau 4. Comparaison des propriétés des composites PLLA avec différents renforts**

Matériau	% Fibre	Procédé	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (GPa)	Références
PLLA vierge	-	Extrusion/injection/compression	30-60	1-6	1-3	97-100
PLLA/FC		Extrusion	80-91	nr	nr	101
PLLA/Lin	30	Extrusion + compression	53	1	8	102
PLLA/Kenaf	35	Compression	45	19,9	3,2	103
PLLA/Kenaf	70	Compression	62	nr	6,3	104
PLLA/Cellulose	30	Injection	80	nr	5	105
PLLA/Cellulose	30	Extrusion + granulage	115	3,5	6,5	106
PLLA/Abaca	30	Extrusion + granulage	60	5	7,6	106
PLLA/Verre	30	Extrusion + granulage	150	2	9,8	106

FC : fibre de carbone ; nr : non renseigné.

Les fibres de carbone (FC) ont été considérées comme des renforts d'intérêt pour le PLA en raison de leurs propriétés (excellente résistance à la traction, faible densité, haute stabilité thermique et chimique, conductivité thermique et électrique). Les composites PLA/FC sont importants pour une utilisation dans le secteur biomédical (ex : implants, sutures)<sup>107-109</sup> ainsi que pour des applications spéciales du génie civil (ex : matériel électronique).<sup>110</sup> Nanya Li *et al.* ont démontré qu'un composite PLLA/fibres de carbone continues obtenu selon un principe d'extrusion présente une résistance à la traction pouvant atteindre 91 MPa.<sup>101</sup>

En ce qui concerne les fibres naturelles, leur caractère hydrophile est un problème majeur lors de leur utilisation en tant que renfort. En effet, comme mentionné précédemment, le PLA est très sensible à l'hydrolyse, il est stable à l'état fondu à condition qu'il soit suffisamment séché. Il est donc primordial de sécher le PLA, mais aussi de sécher/déshydrater les phases dispersées ou continues ajoutées à la

matrice. De plus, en raison de la dégradation/décomposition thermique des fibres naturelles, les températures des procédés de mise en œuvre ne doivent généralement pas excéder les 200 °C.

Des études ont démontré qu'il était possible d'obtenir de meilleurs résultats en traction (contrainte à la rupture et module d'Young) avec des composites PLA/fibres de lin vis-à-vis de composites PP/ fibres de lin (obtenus par extrusion /compression).<sup>102</sup> La contrainte à la rupture (53 MPa) diffère peu de celle du PLLA vierge mais le module d'élasticité augmente fortement (8 GPa).<sup>102</sup>

L'utilisation du kénaf comme fibre naturelle pour le renforcement du PLLA a fait l'objet de nombreuses études.<sup>13</sup> Les composites PLLA/ fibres de kénaf (obtenus par moulage par compression) possèdent un module de relaxation et des propriétés thermiques plus élevés.<sup>103,104</sup> De plus, pour des composites PLLA/ fibres de kénaf à 70 % en volume de kénaf, le module de Young obtenu est de 6,3 GPa et la contrainte à la rupture de 62 MPa.<sup>104</sup> Il est à noter qu'un traitement adéquat des fibres dans le but d'obtenir de meilleures propriétés interfaciales avec la matrice polyester (qui est très sensible à l'eau) conduit à des composites PLLA plus performants.

L'un des principaux inconvénients des fibres cellulosiques est la forte hydrophilie de leur surface, qui conduit à de faibles interactions interfaciales polymère/fibre et à une diminution des propriétés mécaniques.<sup>111</sup> Selon le procédé d'élaboration choisi, les résistances à la traction et les modules d'élasticité peuvent varier. Par exemple la résistance à la traction et le module d'élasticité sont de 80 MPa et 5 GPa respectivement en injection,<sup>105</sup> contre 115 MPa et 6,5 GPa en extrusion.<sup>106</sup>

Pour augmenter l'hydrophobicité de la surface des fibres naturelles et réduire l'absorption d'eau (suite à la présence d'un grand nombre de groupes hydroxyles sur leur surface), ces fibres peuvent subir des traitements de surface et fonctionnalisations de surface avant d'être incorporées dans le procédé d'élaboration du composite.

Les polylactides renforcés de fibres de verre possèdent des résistances à la traction et à la flexion plus élevées par rapport à celles du PLA pur ou des autres composites. Ce renforcement conduit également à une augmentation spectaculaire de sa température de fléchissement sous charge (de 51 °C à 160 °C) et à de meilleures propriétés d'impact.<sup>13</sup> En ce qui concerne les applications biomédicales, de nombreuses études se sont axées sur l'utilisation de composites PLLA/fibres de verre bioactifs pour conduire à des matériaux biorésorbables plus performants.<sup>112</sup> En renforçant le PLLA avec 30 % en volume de fibre de verre les contraintes peuvent être supérieures à 150 MPa et les modules d'Young peuvent atteindre les 10 GPa.<sup>106</sup>

L'élaboration de composites à matrice polylactide inclut majoritairement de travailler avec des matrices déjà polymérisées. De plus la plupart des composites synthétisés par utilisation de matrices polymérisées, et la totalité des composites synthétisés par polymérisation du lactide en présence de

renfort, sont sous la forme de nanocomposites ou microcomposites. L'objectif de cette thèse est de former directement la matrice PLLA *in situ* par polymérisation du L-lactide par procédé RTM, procédé permettant l'obtention d'un composite à fibres longues continues (car elles occupent toute la surface de la pièce composite). De ce fait il est nécessaire de s'intéresser aux différents types de polymérisation du L-lactide ainsi que des catalyseurs employés afin de connaître les conditions qui pourraient s'appliquer au procédé RTM.

### **II.3. Synthèse du PLLA : Polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide**

Comme nous l'avons mentionné précédemment la production du polylactide peut être réalisée par deux voies possibles : la polymérisation à partir de l'acide lactique par condensation directe en masse, solution aqueuse ou solution azéotrope, et la polymérisation à partir du lactide (obtenu par di-cyclisation de l'acide lactique<sup>113</sup>). La première méthode est basée sur l'estérification des monomères à l'aide de certains solvants, l'eau formée peut être éliminée par utilisation d'un vide progressif, de hautes températures et/ou de hautes pressions. Cette méthode conduit à des polymères de faibles masses molaires ayant de mauvaises propriétés mécaniques.<sup>33,114</sup> Afin de produire des polymères plus performants, la polycondensation directe dans une solution azéotrope (mélange d'au moins 2 liquides chimiques dont la composition ne peut être modifiée par simple distillation) et l'utilisation de catalyseurs spécifique est efficace. Lors de la polycondensation en solution azéotrope, l'eau et le solvant (mélange azéotrope) sont éliminés par distillation sous pression réduite.<sup>33</sup>

La polymérisation du lactide en revanche permet la production de PLA de masses molaires élevées et est utilisé industriellement. Ce type de polymérisation est appelée polymérisation par ouverture de cycle (POC) ou ring opening polymerisation (ROP).

La polymérisation par ouverture de cycle est une méthode importante pour la synthèse des macromolécules et est actuellement utilisée pour la production de divers polymères à l'échelle commerciale. La POC du lactide peut être effectuée en milieu fondu ou en solution par des mécanismes anioniques, cationiques, nucléophiles et de coordination-insertion selon la nature de l'initiateur utilisé. Les polymérisations par ouverture de cycle anionique et cationique appartiennent à la catégorie des mécanismes par monomères activés. Comme nous l'avons mentionné précédemment la POC du lactide permet l'obtention de PLA présentant des masses molaires parmi les plus élevées, cependant il est fréquent que certaines réactions secondaires se produisent lors de cette polymérisation, à savoir la transestérification intra et intermoléculaire (Figure 28).<sup>115</sup>

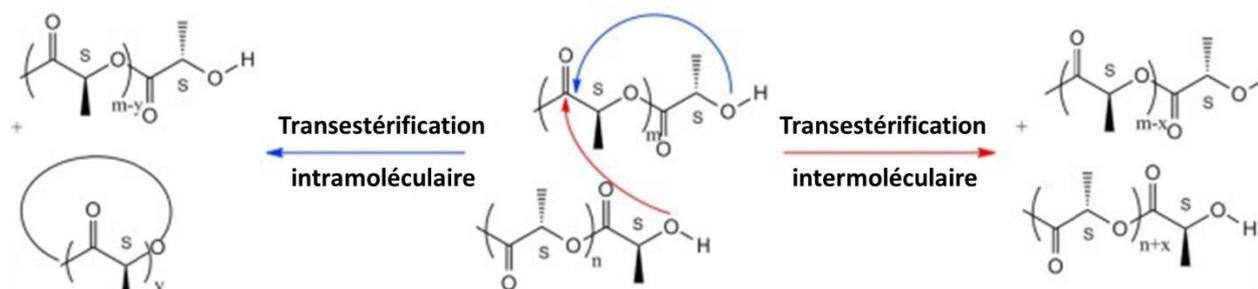


Figure 28. Transestérification intra et intermoléculaire lors de la POC du L-lactide

La transestérification intramoléculaire conduit à la formation de macrocycle ce qui induit une diminution des masses molaires des polylactides finaux, et la transestérification intermoléculaire conduit à un échange de  $^2$ segment entre les chaînes, ce qui induit une augmentation de la dispersité.<sup>116</sup>

Dans le cas de la ROP du lactide nous nous intéresserons plus particulièrement au L-lactide qui conduit à un PLLA énantiomériquement pur, semi-cristallin, présentant de meilleures propriétés thermiques et mécaniques que ces homologues.

### II.3.1 Polymérisation anionique

La polymérisation par ouverture de cycle anionique des lactides s'effectue par réaction nucléophile d'un anion avec le carbonyle suivi par le clivage de la liaison acyl-oxygène ce qui produit un groupe terminal alcoolate à l'origine de la propagation (Figure 29). Les paramètres les plus importants dans le cas de la polymérisation anionique sont l'initiateur, la température, le solvant et le contre-ion.



Figure 29. Mécanisme de la polymérisation anionique du lactide

La POC anionique du L-lactide en solution à température ambiante a été largement décrite par Kricheldorf *et al* avec du tert-butoxyde de potassium et du butyllithium.<sup>117</sup> Toutefois, la conversion du monomère ne dépasse pas 80 %, pour une durée de 24 h et il a été constaté que l'initiateur anionique et l'alcoolate de la chaîne en croissance induisaient tous deux la racémisation (mélange des deux énantiomères en quantités égales) indépendamment du solvant et de la température. Jedlinski *et al.* ont

montré que l'utilisation d'alcoolates primaires comme le méthylate de potassium pouvaient conduire à des polymères bien définis avec des réactions de racémisation, de terminaison ou de transestérification négligeables.<sup>118</sup> Une racémisation de moins de 5 % a été observée à partir d'un L-lactide pur à 99,9 %. Les initiateurs tels que le n-, le sec- ou le tert-butyl lithium et le t-butoxyde de potassium amorcent rapidement la polymérisation à basse température mais sont affectés par des réactions secondaires telle que la déprotonation du monomère.<sup>119</sup> Cette déprotonation provoque une polymérisation inconstante, une racémisation et, lorsqu'elle est effectuée par l'extrémité active de la chaîne, une terminaison qui limite ainsi les masses molaires. Kricheldorf a également rapporté que des masses molaires de 60 à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> pouvaient être obtenues en utilisant le butyl lithium comme initiateur.<sup>120</sup> L'utilisation de ce type d'initiateur pose cependant des problèmes de toxicité, alors que l'utilisation d'ions potassium ou sodium conduit à des polymères moins toxiques et considérés comme biocompatibles.

### II.3.2 Polymérisation cationique

Les triflates sont les seuls amorceurs de polymérisation cationique du L-lactide et conduisent à un polymère optiquement actif sans racémisation.<sup>121</sup> La croissance de la chaîne est due au clivage de la liaison alkyl-oxygène, chargée positivement, par une attaque de l'anion triflate (substitution d'ordre 2, SN2) (Figure 30). Le groupement terminal triflate réagit à nouveau avec une deuxième molécule de L-lactide (SN2) pour donner un L-lactide chargé positivement. L'anion triflate ouvre par la suite, à nouveau, le L-lactide chargé et la polymérisation se poursuit.

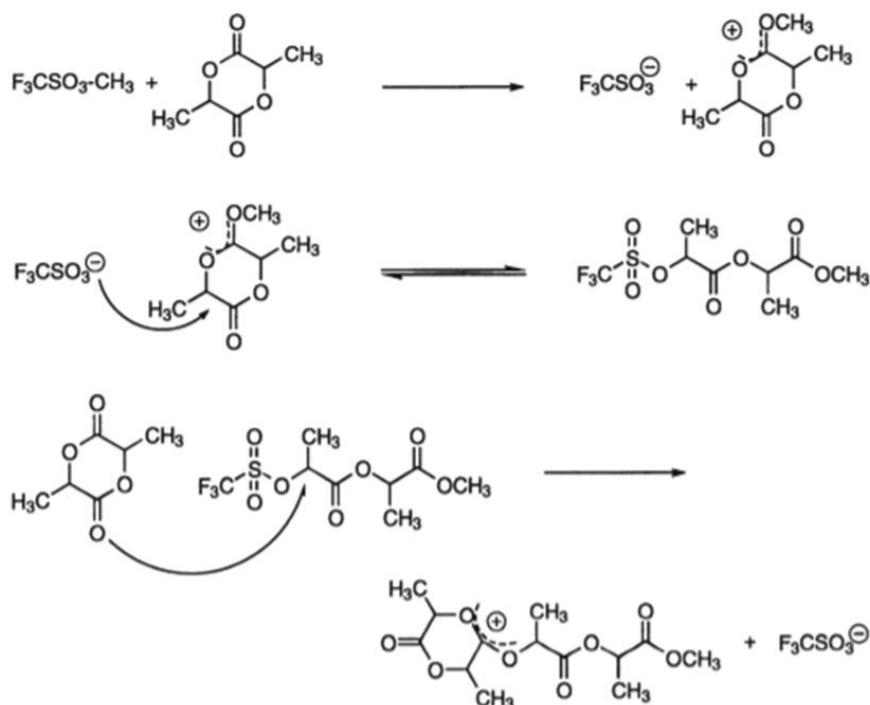


Figure 30. Exemple de mécanisme de la polymérisation cationique du lactide amorcée par le triflate de méthyle

Lors de cette étude Kricheldorf *et al* ont montré que l'acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique) et l'acide méthyl trifluorométhanesulfonique (triflate de méthyle) étaient les seuls initiateurs (parmi les différents catalyseurs cationiques étudiés) à permettre la polymérisation du L-lactide. Les taux de conversion sont significativement plus élevés dans le nitrobenzène que dans les solvants chlorés, avec une température de réaction optimale de 50 °C (des températures plus basses conduisent à des rendements plus faibles et des températures plus élevées à des échantillons de couleur foncée).

### II.3.3 Polymérisation zwitterionique

Elle nécessite l'association d'un catalyseur et d'un agent protique comme initiateur. Le catalyseur agit comme un nucléophile et attaque le groupe carbonyle du lactide pour former un intermédiaire zwitterionique **A** (Figure 31). Cet intermédiaire va déprotoner l'initiateur protique, ce qui engendre la formation d'un alcoolate, alcoolate qui va lui-même attaquer l'intermédiaire de l'ion acylium et libérer le catalyseur. La propagation de la chaîne se ferait de manière analogue par réaction du groupe ω-hydroxyle de **B** avec le monomère activé **A**. La polymérisation se propage de cette façon jusqu'à ce que tout le monomère lactide soit consommé.

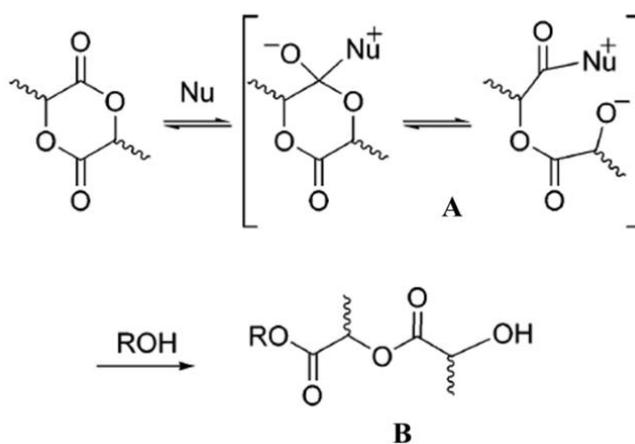


Figure 31. Mécanisme de la polymérisation zwitterionique du lactide

Les catalyseurs de polymérisation zwitterionique nucléophile sont majoritairement exemptés de centre métallique. Les catalyseurs sans métal suscitent un intérêt croissant en tant qu'alternatives plus économiques et plus respectueuses de l'environnement pour les transformations organiques classiques. Néanmoins, comparés aux catalyseurs métalliques, ils sont souvent beaucoup moins efficaces et les polymères obtenus ont des masses molaires plus faibles.

Les catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle zwitterionique nucléophile du L-lactide sont généralement des organocatalyseurs (comme les amines, les phosphines et les carbènes N-hétérocycliques),<sup>115</sup> l'initiateur protique étant généralement un alcool. Les 4-aminopyridines telles que la 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP) et la 4-pyrrolidinopyridine (PPY) (Figure 32) se sont révélées particulièrement actives en POC du L-lactide.<sup>122</sup>

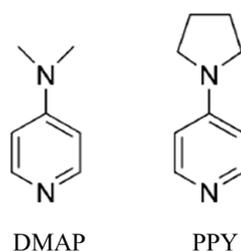


Figure 32. Carbènes N-hétérocycliques DMAP et PPY

Des conversions élevées ont été obtenues en solution dans le dichlorométhane à 35 °C (quelques jours) mais également en milieu fondu à 135 °C (quelques minutes). Les phosphines (ex : P(Bu)<sub>3</sub>, PhPMe<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>PMe, PPh<sub>3</sub>) se sont également révélées actives en POC du L-lactide, bien qu'elles le soient significativement moins que les amines.<sup>123</sup> Les températures de polymérisation plus élevées sont nécessaires pour obtenir de hautes conversions (94 °C en solution dans le toluène et 135 °C en milieu fondu), même pour la phosphine la plus actif, à savoir le P(n-Bu)<sub>3</sub>.

Les carbènes N-hétérocycliques présentent de bons résultats en organocatalyse.<sup>115</sup> L'imidazol-2-ylidène (IMes) (Figure 33) s'est avéré beaucoup plus actif que les phosphines ou même les amines.<sup>124,125</sup> De bonnes conversions peuvent être atteintes en moins d'une heure pour une polymérisation effectuée à température ambiante en solution dans le THF.

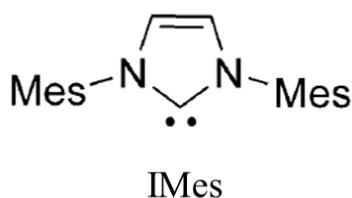


Figure 33. Molécule d'imidazol-2-ylidène (IMes)

Pour tous ces organocatalyseurs, le caractère « vivant » de la polymérisation nucléophile a été établi par corrélation linéaire entre la masse molaire et la conversion. Par conséquent, le degré de polymérisation suit de près le rapport initial monomère/initiateur et on obtient des polylactides de masses molaires contrôlées et de dispersités faibles. Les alcools primaires et secondaires se sont avérés être des initiateurs efficaces.<sup>115</sup>

## II.3.4 Polymérisation par coordination-insertion

### II.3.4.1. Mécanisme

La polymérisation par coordination-insertion pour la POC du lactide a été décrite pour la première fois en 1971 par Dittich et Schulz.<sup>126</sup> Elle s'effectue en trois étapes (Figure 34). La première étape du mécanisme de coordination-insertion (1) consiste en la coordination du monomère au centre métallique d'un acide de Lewis (généralement un alcoolate métallique). Le monomère s'insère ensuite dans l'une des liaisons actives (souvent M-OR de l'alcoolate) du catalyseur par addition nucléophile sur le carbonyle (2) suivie d'une ouverture du cycle par clivage acyl-oxygène (3). La propagation se produit par la coordination d'un nouveau monomère sur le métal de l'alcoolate généré et l'insertion d'alcoolate jusqu'à ce que la liaison métal-alcoolate soit clivée par des réactions de terminaison. L'hydrolyse de la liaison métal-alcoolate active conduit à la formation d'un groupe hydroxyle terminal.

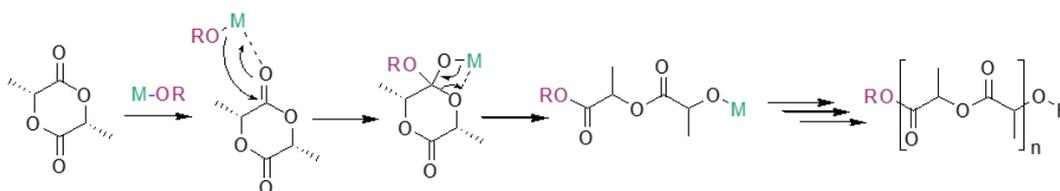


Figure 34. Mécanisme de la polymérisation par coordination-insertion du lactide

Le mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle du lactide par coordination-insertion a été rapportée par Kricheldorf *et al*<sup>127</sup> et presque simultanément par Jérôme et ses collaborateurs.<sup>128</sup> Ces chercheurs ont analysé les groupements terminaux des polymères par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et ont caractérisé le polymère par spectroscopie IR, confirmant que le cycle lactide s'ouvre par clivage ester et que le monomère lactide s'insère dans la liaison métal-alcoolate.

### II.3.4.2. Les catalyseurs métalliques

Les premiers systèmes catalytiques à avoir été développés pour la POC du lactide sont métalliques. En effet des complexes métalliques à base d'Al, Mg, Zn, Ca, Sn, Fe, Ti, Zn et de lanthanides ont été très largement utilisés en tant que catalyseurs pour la POC de nombreux esters cycliques tels que les lactones, les lactides ou les lactames.<sup>115</sup>

#### II.3.4.2.1. Les composés à base d'étain

Le complexe le plus décrit dans la littérature et utilisé industriellement pour la production du PLA est sans aucun doute le bis(2-éthylhexanoate) d'étain(II) (Figure 35). Ce dérivé, habituellement appelé octanoate d'étain(II), Sn(Oct)<sub>2</sub>, est commercial à faible coût, facile à manipuler, soluble dans les solvants

organiques courants et les monomères en fusion, et très stable au stockage. Il est très actif (les temps de réaction en milieu fondu à 140-180 °C varient de quelques minutes à quelques heures) et permet la préparation de polymères de hautes masses molaires (jusqu'à  $10^5$  ou même  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> en présence d'un alcool).<sup>129</sup>

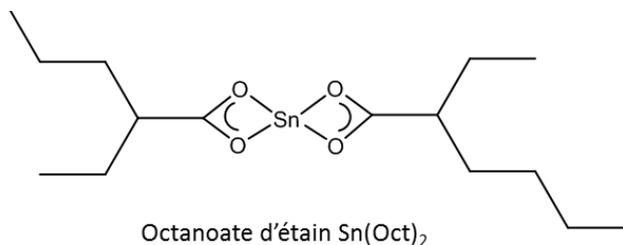


Figure 35. Octanoate d'étain Sn(Oct)<sub>2</sub>

Bien que Sn(Oct)<sub>2</sub> ait été accepté en tant qu'additif alimentaire par la FDA américaine, la toxicité du complexe ne le rend admissible dans le polymère qu'à moins de 1 % en poids.<sup>130</sup> De plus cette toxicité est un inconvénient considérable dans le cas des applications biomédicales. Vert a étudié l'effet de certaines variables sur la polymérisation catalysée par l'octanoate d'étain<sup>131</sup> et a découvert que le rendement et les réactions secondaires de transestérification sont affectés, en premier lieu par la température de polymérisation, puis le rapport en monomère par rapport au catalyseur, le temps de polymérisation, le temps de dégazage du monomère. L'effet du temps de réaction et de la température, sont très importants, car ils entraînent des réactions de dégradation du polymère qui limitent les masses molaires. La formation de phases cristallines pendant la polymérisation peut également avoir un effet sur la croissance de chaîne. En effet, Nijenhuis<sup>132</sup> et Witzke<sup>133</sup> ont tous deux montré que la vitesse de propagation augmente lorsque des domaines cristallins se forment pendant la polymérisation, tandis que la concentration en monomère diminue. Ils ont montré que lorsque le L-lactide est polymérisé à une température inférieure à celle de la fusion cristalline du polymère, des domaines cristallins qui se forment excluent à la fois le monomère et le catalyseur. Cet enrichissement constant de la phase amorphe entraîne une augmentation de la concentration du catalyseur, ce qui entraîne des taux de conversion plus élevés.<sup>132</sup> Il a également été montré que la présence d'impuretés hydroxyliques ou carboxyliques affecte grandement le taux de conversion de la polymérisation. L'ajout d'impuretés telles que l'eau ou l'acide lactique n'affecte pas significativement le taux de conversion, seulement les masses molaires finales.<sup>134</sup> En revanche, l'association de l'octanoate d'étain à la triphénylphosphine, permet de limiter les réactions secondaires de transestérification intramoléculaires qui conduisent à la formation d'une fraction de polylactide cyclique.<sup>135</sup>

D'autres composés à base d'étain se sont révélés actifs pour la polymérisation du lactide, notamment les halogénures de tétraphénylétain d'étain (II)<sup>136</sup> et d'étain (IV)<sup>137</sup> et l'acétoate d'étain (II).<sup>132,138</sup> Les complexes de distannoxanes ont également montré une grande efficacité dans la copolymérisation de

diverses lactones et lactides.<sup>139</sup> La polymérisation du lactide avec un tamis moléculaire à base de silice mésoporeuse substituée par l'étain (obtenu par calcination d'un mélange de tétraéthylorthosilicate et d'isopropoxyde d'étain) a donné lieu à des polymères de conversions et masses molaires plus élevées et à des dispersités plus étroites qu'avec le Sn(Oct)<sub>2</sub>.<sup>140</sup>

### II.3.4.2.2. Les alcoolates d'aluminium

Les alcoolates d'aluminium se sont également révélés être des catalyseurs très efficaces pour la POC des esters cycliques.<sup>115</sup> L'isopropoxyde d'aluminium (III) Al(Oi-Pr)<sub>3</sub>, a été largement étudié ainsi que son mécanisme.<sup>129</sup> Cependant, il s'est révélé significativement moins actif que Sn(Oct)<sub>2</sub> avec plusieurs jours de réaction en masse à 125-180°C et des masses molaires généralement inférieures à 10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup>. De plus, une période d'induction de quelques minutes est systématiquement observée avec Al(Oi-Pr)<sub>3</sub>. Pour toutes ces raisons, Al(Oi-Pr)<sub>3</sub> est beaucoup moins utilisé pour la préparation de polyesters biodégradables, d'autant plus que les ions aluminium n'appartiennent pas au métabolisme humain. Une autre classe importante de catalyseurs actifs pour la polymérisation des esters cycliques sont les complexes salen d'aluminium. Ces catalyseurs stéréosélectifs conduisent à des PLAs à hauts degrés de stéréorégularité, à partir du rac-lactide. Spassky *et al.*,<sup>141</sup> sont parmi les premiers à avoir étudié l'activité de catalyseurs à base de salen d'aluminium achiraux pour préparer le copolymère multibloc (PLLA-PDLA)<sub>n</sub>. Coates et Ovitt<sup>142</sup> ont ensuite découvert qu'un certain nombre de complexes chiraux d'aluminium de type salen peut conduire à un PLA stéréorégulé par enrichissement isotactique. Ces polymérisations étant réalisées en milieu solvant. Feijen *et al.*<sup>143</sup> ont démontré qu'un catalyseur chiral (R,R)-cyclohexylsalenAlOiPr [(R,R)-1] permettait d'obtenir un polymère isotactique par polymérisation en milieu fondu. Ces complexes de salen d'aluminium ont également été appliqués à la polymérisation du L-lactide et peuvent conduire à des conversions de plus de 95 % pour un temps de réaction entre 40 et 90 h à 70 °C dans le toluène.<sup>144</sup>

### II.3.4.2.3. Les complexes de zinc

Les complexes de zinc présentent un grand intérêt en tant que catalyseurs de polymérisation en raison de leur faible toxicité. La poudre de zinc métallique est elle-même un catalyseur de polymérisation du rac-lactide et du L-lactide relativement efficace.<sup>145,146</sup> Avec des temps de réaction de plusieurs jours à 140 °C en milieu fondu, le zinc métallique est approximativement aussi actif qu'Al(Oi-Pr)<sub>3</sub>. De nombreux sels de zinc ont aussi été testés en tant que catalyseurs<sup>147,148</sup> et jusqu'à présent, les meilleurs résultats quant à la conversion du L-lactide et le degré de polymérisation ont été observés avec le lactate de zinc(II), Zn(Lact)<sub>2</sub>, qui est commercial et qui peut être facilement obtenu à partir du ZnO et du lactate ou lactide éthyle. Le Zn(Lact)<sub>2</sub> permet notamment, un meilleur contrôle de la masse molaire des

polymères obtenus par rapport à la poudre de zinc, bien qu'il ait été montré qu'avec ce dernier le lactate de zinc est formé *in situ* lors de la réaction de polymérisation.

### II.3.4.2.4. Catalyseurs à base de métaux du groupe II

Les catalyseurs à base de métaux du groupe II (magnésium, calcium, strontium et baryum) ont fait l'objet d'études approfondies pour la polymérisation des lactides car ils sont relativement faciles à synthétiser, peu coûteux et peu toxiques.<sup>149</sup> Le calcium et le magnésium sont biocompatibles et essentiels à la vie, ce qui en fait des candidats attrayants pour la production de polymères qui peuvent être utilisés à des fins biomédicales. Des complexes de magnésium avec des ligands  $\beta$ -diketiminates ont été utilisés avec succès pour la polymérisation des lactides. Un complexe de tétraborohydrate de magnésium porteur d'un ligand  $\beta$ -diketimate a permis une conversion du L-lactide à plus de 85% dans le THF en 5 min.<sup>150</sup> Les composés commerciaux de borohydrure de calcium et de magnésium ont également montré leur efficacité pour la polymérisation en masse du L-lactide avec des conversions pouvant atteindre 60 % en 30 min à 185 °C. Les PLLAs résultant présentaient des masses molaires allant jusqu'à 21 000 g.mol<sup>-1</sup> (pour des ratio [L-LA]/[M] de 500 équivalents) et des dispersités entre 1,2 et 1,5.<sup>151</sup> Des composés de magnésium avec des ligands amino-phénolates se sont révélés actifs pour la polymérisation vivante du L-lactide.<sup>152</sup> Une conversion complète du L-lactide a été observée en 15 minutes dans le toluène à température ambiante. Les complexes de calcium 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT) sont des catalyseurs très actifs pour la polymérisation du L-lactide dans le toluène à température ambiante lorsqu'ils sont utilisés en association avec l'alcool benzylique.<sup>153</sup> Ces complexes de calcium conduisent à une conversion complète du lactide en quelques minutes avec une distribution étroite des masses molaires (1,08-1,17). Il y a moins d'exemples de catalyseurs de polymérisation de lactide pour les métaux du groupe II autre que le magnésium et le calcium. Néanmoins, une poignée d'exemples de complexes de strontium et de baryum ont montré une activité de polymérisation des lactides. Le Sr-PO s'est révélé être un initiateur efficace de la polymérisation de L-lactide à 80°C dans le toluène.<sup>154</sup> Des conversions presque complètes du monomère ont été obtenue en 3 h et les PLLAs présentaient des masses molaires pouvant atteindre 45 000 g.mol<sup>-1</sup> et des dispersités de 1,57-2,26.

### II.3.4.2.5. Catalyseurs à base de métaux du groupe IV

En raison de leurs propriétés acides de Lewis et de leur faible toxicité, les complexes du groupe IV ont suscité de l'intérêt comme catalyseurs pour la polymérisation des lactides. Des études préliminaires ont prouvé que tous les complexes de titane (IV) étaient actifs dans la polymérisation en masse et en solution à 70-130 °C. Verkade et al ont étudié de nombreux alcoolates de titane (en masse et en solution) et ont

démontré que ces derniers présentaient une activité catalytique relativement bonne dans l'homopolymérisation en masse du L-LA et du rac-LA à 130 °C.<sup>155</sup> Parmi les alcoolates de titane, le Ti(OBu)<sub>4</sub> a présenté une activité catalytique lors de la polymérisation en masse du L-lactide, conduisant à des conversions de plus de 95 % à 100 °C, pour des temps de 24 h.<sup>127</sup> Comparés aux complexes de titane, les complexes analogues de zirconium et d'hafnium présentent souvent des activités et des stéréosélectivités supérieures. Cette tendance peut être le résultat d'un rayon ionique plus grand de ces métaux, permettant une sphère de coordination plus ouverte qu'avec le titane. De plus, les alcoolates de zirconium et d'hafnium peuvent être plus nucléophiles car ces métaux sont plus électropositifs que le titane.<sup>156</sup>

### II.3.4.2.6. Les complexes de lanthanides

L'activité relativement faible des alcoolates d'aluminium dans la POC du lactide a stimulé l'étude des alcoolates contenant d'autres métaux, notamment les lanthanides. En effet les catalyseurs à base de lanthanide se sont avérés être des initiateurs très actifs et stéréosélectifs de la POC des lactides et des lactones. Les alcoolates de lanthanides Ln(OR)<sub>3</sub> ( avec Ln = La, Y et R = i-Pr, n-Bu) polymérisent le lactide en solution ( dans le dichlorométhane lors de cette étude) à température ambiante en quelques minutes pour un ratio [monomère]/[Ln(OR)<sub>3</sub>] de 150 équivalents environ.<sup>115</sup> Les tris(phénolates) de lanthanides sont également connus pour agir comme initiateurs ou, plus souvent, comme précurseurs, en présence d'un alcool aliphatique de la POC du L-LA.<sup>157</sup> En général, plus le centre métallique est accessible, plus son activité pour la POC du L-LA est élevée. L'activité d'aryloxydes de lanthanides neutres supportés par un ligand bis(phénolate) ponté par une amine a été étudié lors de la polymérisation du L-lactide.<sup>158</sup> Des hauts taux de conversion (jusqu'à 98 %) ont été obtenus pour des temps de polymérisation inférieurs à 3 h lorsque la polymérisation est réalisée dans le toluène à 70 °C.

Parmi les catalyseurs à base de lanthanides on distingue également les borohydrures de lanthanides, tels que les trisborohydrures Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub>, qui se sont révélés efficaces pour la polymérisation en solution du L- et rac-lactide et de l' $\epsilon$ -caprolactone dans des solvants tels que THF ou toluène.<sup>159-161</sup> Ces complexes de borohydrure de lanthanides ont présenté de très bonnes activités en solution (avec des conversions supérieures à 99 % en moins de 15 min)<sup>162</sup>. De plus ils présentent également de bonnes activités en milieu fondu. Des essais réalisés en ballon<sup>151</sup> ont conduit à des conversions pouvant atteindre jusqu'à 73 % en 20 min à 150 °C. Les masses molaires des PLLAs résultant étaient comprises entre 17 000 et 30 000 g.mol<sup>-1</sup> en raison des réactions de transestérification (conduisant à une population entièrement cyclique). La polymérisation du L-lactide en présence des complexes de borohydrures de lanthanide peut également être effectuée en extrusion réactive<sup>151</sup> (procédé de polymérisation continu dans une extrudeuse), ces catalyseurs présentant une bonne activité (jusqu'à 60 % de conversion à 150 °C en moins d'1h30).

### II.3.4.2.7. Autres catalyseurs

On retrouve les catalyseurs à base de gallium et d'indium, les catalyseurs à base de métaux du groupe XIV, les catalyseurs à base de fer, de cuivre, de manganèse, de cobalt, de nickel, de chrome, de tantale, d'argent et d'or.<sup>163</sup>

## II.4. Conclusions : catalyseurs les plus adaptés à la POC du L-lactide en procédé RTM

Nous avons vu précédemment que le procédé RTM nécessite d'avoir un milieu réactionnel de faible viscosité pour que l'injection puisse se faire dans un moule fermé. Dans le cas du L-lactide qui est solide à température ambiante cela va nécessiter de chauffer la cuve afin de faire fondre ce dernier. Le catalyseur étant déjà présent dans le milieu réactionnel, cela peut donc initier la polymérisation. Il est donc important que le catalyseur choisi présente une activité modérée à la température de fusion du L-lactide qui se situe vers 110°C. Par la suite il devra présenter une activité élevée dans les conditions de température définies dans le moule, cette dernière étant de fait supérieure à celle de la cuve d'injection afin que la polymérisation s'effectue rapidement après remplissage complet du moule. .

Parmi les mécanismes de POC présentés dans ce chapitre, la POC par coordination-insertion ou nucléophile semblent les plus indiquées, car elles peuvent être réalisées en solvant ou en milieu fondu. En ce qui concerne les catalyseurs, il est nécessaire que ces derniers présentent une certaine stabilité vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène, l'atmosphère au sein de l'appareillage du procédé RTM étant beaucoup moins contrôlée que pour des polymérisations réalisées en ballon comme c'est le cas des travaux de la littérature reportés ci-dessus. De plus leur activité doit être suffisamment élevée pour être compatible avec les cadences de production industrielles, et conduire à des polylactides de masses molaires élevées afin d'obtenir une matrice présentant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. En tenant compte de toutes ces prérogatives, nous pouvons d'ores et déjà écarter de notre étude les enzymes et les organocatalyseurs une manière générale car ils présentent des activités trop faibles et conduisent à des masses molaires peu élevées. Concernant les catalyseurs métalliques, nous pouvons également écarter les alcoolates d'aluminium qui présentent des temps de polymérisation trop longs et qui sont trop sensibles aux conditions atmosphériques de même que les complexes de lanthanides qui bien qu'ils soient extrêmement actifs, sont beaucoup trop sensibles pour être utilisés dans un tel procédé. Les catalyseurs semblent être les plus adaptés pour la polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide en

procédé RTM sont ceux à base d'étain, de zinc et de titane, du fait de leur activité élevée couplée à une sensibilité relativement faible et du fait que certains soient commerciaux.

### III. Conclusion du chapitre

Les composites sont des matériaux aux propriétés très intéressantes, qui combinent résistance, rigidité et légèreté, de ce fait, ils sont de plus en plus répandus dans la société d'aujourd'hui. La prise de conscience écologique tend à promouvoir l'utilisation de matériaux plus respectueux de l'environnement, d'où une émergence de biocomposites à matrice polymère. Afin de respecter au mieux les prérogatives environnementales, il serait intéressant de travailler avec des matrices polymères biosourcées, biocompatibles, biodégradables et recyclables. Le polylactide est un polymère qui respecte toutes ces prérogatives et de ce fait est un bon candidat pour des applications composites.

Parmi les procédés d'élaboration de composites existants, ceux en moule fermé présentent un grand intérêt en terme de sécurité et sont plus facilement automatisables. Le moulage par transfert de résine (RTM) possède tous ces avantages, en plus de conduire à une pièce composite présentant deux faces lisses et contenant un taux de renfort pouvant aller jusqu'à 60 % en poids. Le RTM est principalement utilisé pour l'élaboration de composites à matrices thermodurcissables car il nécessite de travailler avec des résines liquides de faibles viscosités.

Il est possible de produire des composites à matrice thermoplastique par procédé RTM en réalisant la polymérisation *in situ* de monomères liquides, ce qui a été décrit avec des acrylates, la caprolactame ou l' $\epsilon$ -caprolactone, mais il y a encore très peu d'exemples à ce jour. Cette technique de polymérisation *in situ* permet une meilleure imprégnation des fibres par la matrice polymère et donc de conduire à un composite présentant de meilleures propriétés mécaniques.

La polymérisation *in situ* du L-lactide en RTM n'a à ce jour jamais encore été réalisée. Pour être appliquée à un tel procédé elle nécessite des catalyseurs actifs en polymérisation en masse (sans solvant) conduisant à de hautes conversions et masses molaires. De plus, ces catalyseurs doivent être suffisamment stables car ce procédé industriel nécessite de travailler en atmosphère moins contrôlée que celle des essais réalisés à l'échelle de la paillasse sous atmosphère inerte. Parmi les catalyseurs de la polymérisation par ouverture de cycle, l'octanoate d'étain, le zinc lactate et le butoxide de titane semblent les plus prometteurs car ils remplissent bon nombre de conditions, d'autant plus qu'ils sont commerciaux et à faible coût.



## **Chapitre 2 : Matériel et Méthodes**

Ce chapitre regroupe le descriptif des matières premières et des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Dans un premier temps les réactifs (monomère et catalyseurs), renfort et appareil RTM seront présentés. Par la suite les différents essais de polymérisation, comprenant les différentes études réalisées à l'échelle de la paillasse et la transposition en procédé RTM, seront décrits. Pour finir, nous parlerons des différentes techniques utilisées pour caractériser les polylactides synthétisés en ballon ou en procédé RTM et les composites.



## I. Matériel :

### I.1. Le monomère et les catalyseurs

Le L-lactide (L-LA), conditionné dans des sacs scellés sous vide, a été fourni par Purac et utilisé sans purification (la teneur en H<sub>2</sub>O, mesurée par analyse Karl-Fischer, est inférieure à 5 ppm). Le L-lactide a été stocké et pesé en boîte à gants sous argon (O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O < 1 ppm) lors de son utilisation pour les polymérisations réalisées en ballon. Dans le cas des expériences conduites en RTM, les sacs scellés ont été ouverts juste avant de peser le L-LA sous air et de le mélanger avec le catalyseur.

Les catalyseurs d'octanoate d'étain Sn(Oct)<sub>2</sub> (pureté entre 92,5 et 100,0 %), de tétrabutoxyde de titane Ti(OBu)<sub>4</sub> (pureté de 97 %), et les complexes de borohydrures de magnésium Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et de calcium Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> ont été fournis par Sigma-Aldrich et utilisés sans purification. Le lactate de zinc hydraté (Zn(lactate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) a été fourni par Purac. Les polylactides synthétisés en ballon ont été dissous dans du chloroforme (pur à 99 %, stabilisé avec de l'éthanol) fourni par Verbiess et précipité dans de l'éthanol absolu fourni par VWR. Les solvants utilisés pour les analyses CES, sont le THF (99+%, extra pur (stabilisé avec BHT) fourni par Acros Organics, dans le cas des polylactides synthétisés en ballon et le chloroforme (non renseigné) lors des analyses effectuées à l'IMP Lyon sur les polylactides synthétisés en RTM. Les analyses RMN ont été réalisées dans du chloroforme deutéré CDCl<sub>3</sub> (99.8 % de D) fourni par Aldrich.

### I.2. Les fibres

Différents types de renforts ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse. Ils diffèrent de par la nature chimique de leurs fibres (verre, lin, aramide, préox, polyéthylène téréphtalate), leur armure textile (sergé, toile et non-tissé), leur densité et également du fait que certains sont composés de fibres recyclées. Le Tableau 5 liste les renforts testés et résume leurs caractéristiques. Parmi ces renforts, on retrouve des structures classiquement utilisées pour des applications composites (fibres de verre et fibres de lin en sergé), de même que des structures sous forme de feutre aiguilleté ou de toile en fibres recyclées fournies par Ferlam Technologies qui sont utilisées pour des applications de protection, d'isolations thermiques non composites (panneau de soudure, protection contre la chaleur, produits complexés, protection de four, tabliers, moufles, écrans thermiques...). Elles sont obtenues par recyclage mécanique des fibres techniques par Achille Bayart, partenaire de Ferlam. Le procédé employé permet ainsi de conserver toutes les caractéristiques intrinsèques des fibres vierges (résistance thermique et chimique notamment).

**Tableau 5. Caractéristiques des renforts utilisés au cours des travaux de thèse**

Nature des fibres et composition des renforts	Fournisseur	Armure	Notation	Densité (g/m <sup>2</sup> )	Compatibilité
Verre	Hexcel (HexForce® E GLASS FABRIC 01113 1250 TF970)	Sergé 2/2	VT	450	Ep, UP, VE
	Lantor	Non tissé	VNT	450	UP
Lin	Depestele	Sergé 2/2	LT	450	PLA
PreOx (recyclée) 100	Ferlam Technologies	Non tissé	PNT	250	-
Aramide (recyclée) 100					
PréOx/PET (recyclées) 85/15		Non tissé	(P/PET) NT	250	-
Aramide/PreOx (recyclés) 80/20		Non tissé	(A/P) NT	100	-
Aramide/Verre (recyclés) 50/50		Toile	(A/V) T	250	
PreOx/Aramide/Verre (recyclées) 80/20/34		Toile	(P/A/V) T	570	-

La Figure 36 montre l'aspect de ces renforts. Il est à noter que les renforts A/V et P/A/V, sont élaborés en utilisant un fil avec une âme en fibres de verre longues enrobé de fibres courtes d'aramide ou du mélange aramide/PreOx.

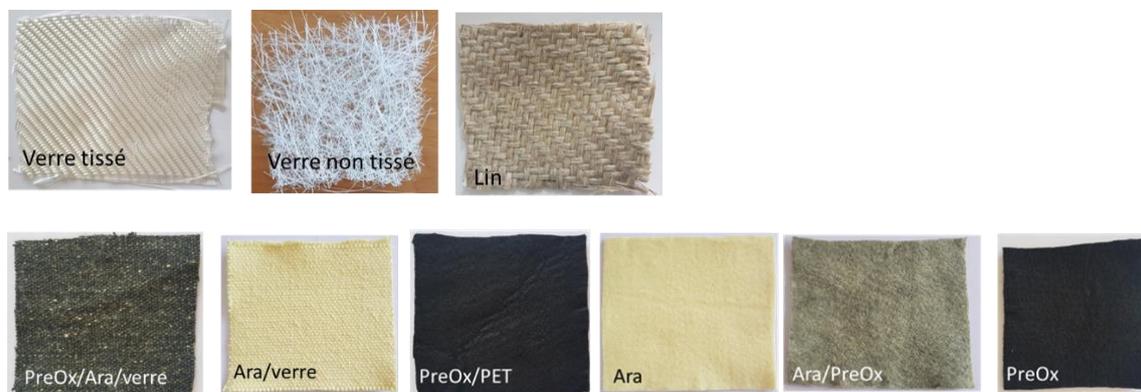


Figure 36. Photos des différentes fibres de renfort

La Figure 37 présente les formules chimiques de la cellulose (principal composant du lin), de l'aramide, du préox et du polyéthylène terephthalate, polymères qui composent les fibres utilisées.

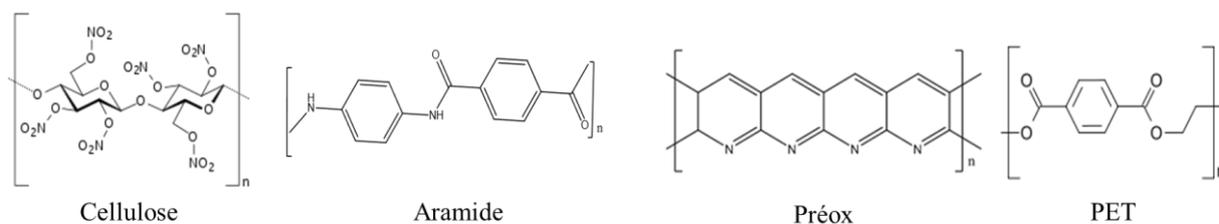
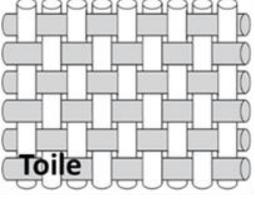
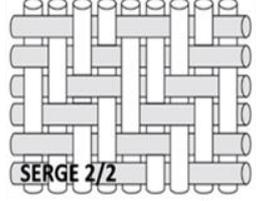
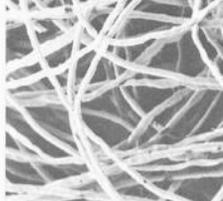
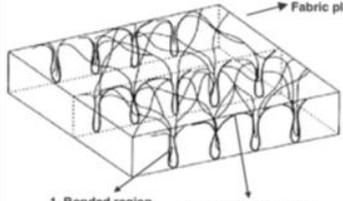


Figure 37. Formules chimiques des constituants des différentes fibres

Le Tableau 6 présente, quant à lui, les trois armures textiles des renforts employés c’est-à-dire la toile, le sergé 2/2 et le non tissé consolidé mécaniquement par aiguilletage.

Tableau 6. Armures textiles des renforts

Tissés		Non tissés	
 <p><b>Toile</b></p>	 <p><b>SERGE 2/2</b></p>		 <p><b>NT aiguilleté</b></p>
			

Toutes ces fibres ont été séchées à 80 °C pendant 24 h avant utilisation.

### I.3. Dispositif de mise en œuvre de composites par RTM

La mise en œuvre de composites par procédé RTM se fait en utilisant une unité d’injection, une ligne de transfert et un moule.

#### I.3.1 Unité d’injection

Une unité d’injection Ciject III (Figure 38) de chez Diatex a été utilisée dans le cadre de ce projet. Elle permet le dégazage et l’injection de différents systèmes de résines pré-mélangées ou mono-composantes dans un moule rigide. Une pression d’injection maximale de 7 bars peut être appliquée dans la cuve de 7,5 L. Une agitation via une pale d’agitation dont la vitesse de rotation est réglée par un palier à air comprimé peut être utilisée pour homogénéiser le milieu réactionnel. Une résistance chauffante située sous la cuve permet le chauffage de celle-ci.



Figure 38. Photo de la cuve d'injection RTM

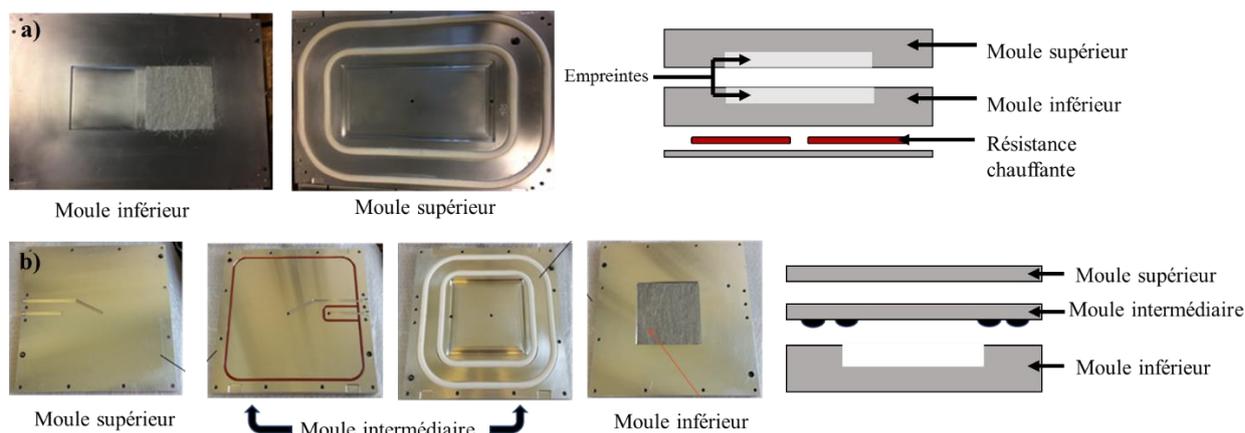
### I.3.2 Moules

Trois types de moules en aluminium peuvent être utilisés pour réaliser les échantillons. Leurs caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 7. Selon celui choisit, un échantillon ou deux peuvent être réalisés par essai. Le moule 1 est équipé d'un système de chauffe autonome (résistances chauffantes en mica blindé pilotées par un régulateur de température sur la partie basse du moule,  $T_{max}= 220^{\circ}C$ ) mais la vitesse de refroidissement n'est pas contrôlée. Les moules 2 et 3 sont prévus pour être utilisés sous presse à plateaux chauffants. La presse utilisée est équipée d'un chiller qui permet de contrôler les rampes de descente en température à des vitesses allant jusqu'à  $6-8^{\circ}C/min$ .

**Tableau 7. Les différents types de moules fournis par Diatex**

Moule	1	2	3
Nombre d'empreinte	2	1	1
Dimension (cm)	12x12x0,3	12x12x0,5	12x12x0,2
Système de chauffe	Chauffe intégrée	Chauffe externe via une presse	

La Figure 39 illustre le design de ces différents moules. Le moule chauffant (Figure 39a) dispose de deux résistances chauffantes intégrées dans la partie inférieure du moule. Les moules sous presse 2 et 3 présentent un design identique (Figure 39b) à l'exception de la taille de l'empreinte.



### I.3.3 Ligne de transfert :

Dans notre cas, des tuyaux en PTFE (4 mm de diamètre interne et 6 mm de diamètre externe) fournis par Diatex, servent de ligne de transfert. Une gaine thermo-régulée peut être utilisée pour chauffer la ligne de transfert.

## II. Procédés d'élaboration de la matrice polylactide

### II.1. Polymérisation du L-Lactide en ballon

Les polymérisations en masse ont été réalisées dans des tubes en verre de 20 mL (Figure 40). Le L-lactide (1g en absence de fibres et de 2 g en présence de fibres) et le catalyseur ont été pesés dans une boîte à gants (sous argon) avec un rapport [L-LA]/[catalyseur] variant de 500 à 5000 équivalents. Le tout a été mélangé dans le tube, qui est ensuite fermé avec un bouchon et de la graisse avant d'être sorti de la boîte à gants. Le tube a ensuite été immergé dans un bain d'huile à la température de réaction souhaitée pour une durée donnée. L'agitation a été réalisée à l'aide d'un barreau aimanté. A la fin de la réaction, le milieu a été dissous dans du chloroforme. Une petite quantité de la solution a été prélevée et séchée sous vide, afin de déterminer la conversion par analyse RMN  $^1\text{H}$  dans du chloroforme  $\text{CDCl}_3$ . La solution est ensuite précipitée goutte à goutte dans un grand volume d'éthanol, le polymère est filtré et séché sous vide avant de réaliser les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (CES).



Figure 40. Tube en verre utilisé lors des essais préliminaires "en ballon"

### II.1.1 Détermination des ratios monomère/catalyseur optimaux

Lors de l'étude visant à déterminer des ratios  $[L-LA]/[M]$  optimaux compatibles avec le procédé RTM, les essais ont été réalisés dans des conditions de haute pureté identiques à celles décrites ci-dessus, à savoir sous atmosphère inerte avec pesée des réactifs en boîte à gants et avec une agitation magnétique continue durant toute la durée de la polymérisation (arrêt de la polymérisation lorsque l'agitation magnétique est bloquée lors de la prise en masse du milieu).

### II.1.2 Etude de l'influence de l'agitation

Lors de l'étude de l'influence de l'arrêt de l'agitation sur la polymérisation du L-Lactide, des essais de polymérisation ont été réalisés en tube sous argon selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour une polymérisation type et avec les variantes suivantes : le tube en verre contenant le L-Lactide et le catalyseur est immergé dans un bain d'huile à 120 °C et agité pendant 2 min avant d'être transféré dans un bain à 185 °C ou 150 °C selon le catalyseur utilisé, avec arrêt de l'agitation.

### II.1.3 Etude de l'influence de l'atmosphère

Un test de polymérisation classique du L-lactide a été réalisé sous air plutôt que sous atmosphère inerte afin de vérifier l'impact de la nature de l'atmosphère sur la polymérisation. Les tubes sortis de boîte à gants ont été ouverts et une agitation magnétique a été appliquée pendant 30 secondes afin de disperser le catalyseur dans le milieu fondu, puis a été stoppée pendant le reste de l'essai.

### **II.1.4 Cinétiques de polymérisation**

L'influence de l'augmentation de la température au cours de la réaction de polymérisation sur la conversion et les masses molaires a tout d'abord été étudié. Ces essais ont été réalisés sous argon selon le mode opératoire classique, et le mélange L-lactide/catalyseur a été chauffé à 120 °C et agité pendant 2 min avant d'augmenter la température jusqu'à 150 °C ou 185 °C selon le catalyseur. Le temps global nécessaire pour atteindre une température de 185 °C est de 30 min. Le mélange réactionnel du tube est analysé tous les 10 degrés par RMN <sup>1</sup>H et CES (un tube correspond à un point cinétique).

Des études de la polymérisation (conversion,  $M_n$ ) en fonction du temps à diverses températures fixes ont été également réalisées. Dans ce cas le mélange L-lactide/catalyseur est agité pendant 30 secondes, puis l'agitation a été stoppée durant tout le reste de l'essai.

### **II.1.5 Etude de l'influence de la présence du renfort**

Les essais de polymérisation ont été réalisés dans des tubes selon le protocole de polymérisation classique, mais en présence de divers types de fibres : fibres de verre tissées (VT) ou non tissées (VNT) ; fibres de lin tissées (LT) et fibres synthétiques recyclées, pour un pourcentage de fibres allant de 7 à 28 % en poids par rapport à la masse de monomère. Le taux maximal a été fixé à 28 % en poids, car au-delà le volume apparent des fibres était trop élevé comparé à celui du L-lactide, de ce fait elles n'étaient pas entièrement recouvertes par le monomère. Tous les types de fibres ont été préalablement séchés à l'étuve 24 h à 80 °C. Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 secondes, puis arrêt de l'agitation pendant le reste de la polymérisation.

## II.2. Polymérisation du L-lactide en procédé RTM

Les essais de polymérisation en procédé RTM ont été réalisés selon le principe schématisé en Figure 41 et s'effectue selon le mode opératoire suivant :

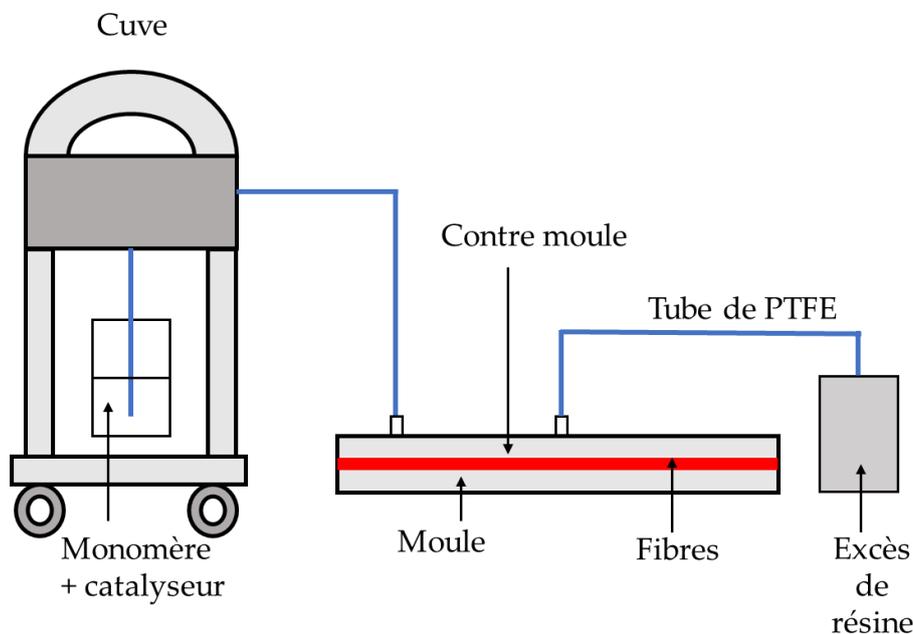


Figure 41. Schéma du procédé RTM

### II.2.1 Préparation du renfort et du moule

La veille de l'essai en présence de fibres, les strates de fibres de renfort sont découpées dans les dimensions de l'empreinte (dans notre cas 12 x 12 cm) et séchées 24 h dans une étuve à 80 °C.

Le jour de l'essai, un agent démoulant (ZYWS4L water shield multiple release coating) fourni par Zyxax, est appliqué sur la surface de l'empreinte du moule et du contre moule, deux fois (avec un temps de pause de 15 min après chaque application), et ce lors de tous les essais. Il est à noter qu'un bouche pore (Sealer GP) fourni par Zyxax est appliqué avant le démoulant, sur l'empreinte du moule et du contre moule, 4 fois (avec un temps de pause de 5 min après chaque application), tous les 10 essais. Les temps de pause effectués, les couches de fibres découpées et séchées sont disposées dans l'empreinte du moule, avant fermeture de ce dernier.

## II.2.2 Chauffe du moule

Une fois le moule contenant le renfort fermé, ce dernier est mis en chauffe. La chauffe du moule chauffant Diatex est effectué par une résistance chauffante interne à l'appareil (Figure 42), la consigne appliquée est de 40 à 50 °C supérieur à la température de polymérisation souhaitée (delta de température entre la valeur réelle et la valeur attendue, Figure 91 annexes). De ce fait les températures consignes utilisées pour travailler à 120 °C, 160 °C et 185 °C sont de 160°C, 200 °C et 220 °C, respectivement.

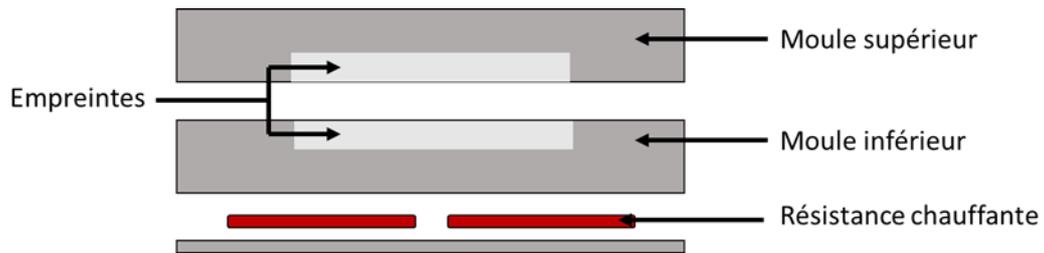


Figure 42. Schéma du moule chauffant Diatex

Lors des essais réalisés avec les moules 2 et 3, chauffés par conduction sous presse, ces derniers sont placés dans une presse Fontijne (Figure 43), à une pression de 300 kN, afin de maintenir fermés les moules durant l'injection. La température de consigne correspond à celle attendue dans le moule (Figure 92, annexes).



Figure 43. Presse Fontijne utilisée lors des essais avec les moules 2 et 3

### **II.2.3 Chauffe de la cuve d'injection**

La cuve d'injection contenant un pot en aluminium (capacité 1 L) fourni par Manutan est mise à chauffer à 120 °C (afin de faire fondre le L-LA qui a une température de fusion de 110 °C) pendant 3 h minimum. Des essais de chauffe ont permis de montrer qu'il est nécessaire de mettre une consigne de température de 250 °C pour obtenir une température de 120 °C dans le fond du pot en aluminium (voir chapitre 4).

### **II.2.4 Préparation et chauffe du mélange**

Les sacs scellés contenant le L-lactide (masse = 400 g pour le moule 1 ; 200 g pour le moule 2 et 100 g pour le moule 3) ont été ouverts juste avant utilisation et le lactide a été transféré dans le pot en aluminium. Les catalyseurs liquides ont été prélevés dans une seringue en plastique de 1 mL, et la quantité a été ajustée par pesée de la seringue contenant le catalyseur liquide. Par la suite le catalyseur a été injecté dans le pot en aluminium contenant le L-lactide solide (dans le cas de  $Ti(OBu)_4$ , le catalyseur est injecté après fusion du lactide). Les catalyseurs solides ont été pesés et ajoutés directement au L-lactide solide dans le pot en aluminium. Le pot est ensuite replacé dans la cuve d'injection RTM chauffée. Le mélange est chauffé sous vide (-0,9 bar) dans la cuve jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu (30 min pour 100 g, 45 min pour 200 g et 1h pour 400 g de L-LA). Par la suite les réactifs fondus ont été mélangés pendant 1 min à l'aide de la pale d'agitation (le mouvement de la pale est initié par injection d'un gaz comprimé).

### **II.2.5 Injection du mélange dans le moule**

Une fois le mélange monomère/catalyseur fondu dans la cuve d'injection, ce dernier est injecté dans le moule chauffé, à travers les tuyaux en PTFE, par application d'un flux d'azote. La pression d'injection d'azote comprimé est de 1 bar en absence de renfort et de 1 à 1,5 bars en présence de renfort. Le temps total d'injection n'excède pas 3 minutes. Lorsque le mélange s'écoule dans le tuyau en PTFE placé en sortie de moule, ce dernier est bloqué par un collier métallique.

## II.2.6 Refroidissement

A la fin de la réaction, le refroidissement est effectué par arrêt de la chauffe dans le cas du moule chauffant 1 on le qualifiera de refroidissement à l'air. Dans le cas des moules 2 et 3, chauffés sous presse, le refroidissement peut être contrôlé par un programme. On distinguera deux types de refroidissement : le refroidissement programmé où la température de 25°C est atteinte en 20 min (vitesse de refroidissement entre 6 et 8 °C/min) et le refroidissement à l'air, effectué par simple arrêt de la chauffe (le moule reste sous presse), comme dans le cas du moule 1. Une fois le refroidissement effectué, la plaque de polylactide, renforcée ou non, est démoulée. Les différents types d'analyses, RMN <sup>1</sup>H, CES, DSC, RX, tractions, ont été réalisées sur le polymère matriciel situé à l'intérieur de l'empreinte du moule.

## II.2.7 Cas du VARTM

Lorsque l'expérience est réalisée par moulage par transfert de résine sous vide (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding, VARTM), une pompe à vide, ECVP425 fournie par Easy composite, est reliée au pot de récupération d'excès de résine (Figure 44).

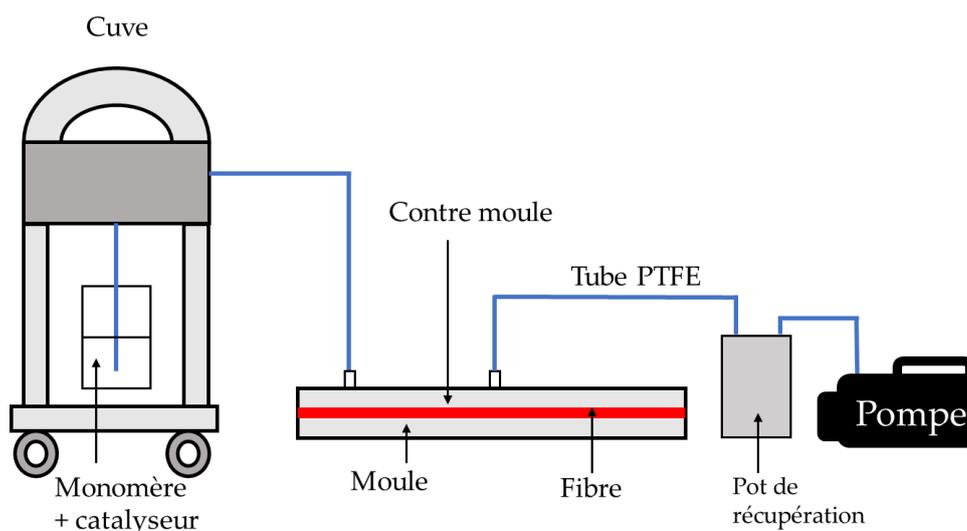


Figure 44. Schéma du procédé VARTM

Le VARTM suit les mêmes étapes de **préparation du renfort et du moule**, de **préparation et chauffe du mélange** et de **refroidissement** que le procédé RTM. La différence s'effectue lors de l'étape d'injection. Une fois le mélange monomère/catalyseur fondu dans la cuve d'injection, un vide dynamique de -1 bar est appliqué à la sortie du moule, suivi presque simultanément de l'application de la pression d'injection d'azote comprimé (1 bar en absence de renfort et 1 à 1,5 bars en présence de renfort). Le mélange est alors injecté dans le moule chauffé, à travers les tuyaux en PTFE. Lorsque le mélange s'écoule dans le tuyau de sortie en PTFE, ce dernier est bloqué par un collier métallique. Le vide de la pompe est interrompu une fois que le mélange de sortie s'est solidifié dans le tube PTFE.

### III. Techniques d'analyse

#### III.1. Résonance magnétique nucléaire

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ( $^1\text{H}$ ) en phase liquide a été utilisée afin de déterminer le taux de conversion du monomère en polymère. Les analyses ont été effectuées sur un appareil Bruker Avance 300 MHz. Les échantillons (environ 5 à 15 mg) ont été dissous dans 0,5 mL de  $\text{CDCl}_3$ , dans un tube de diamètre 5 mm. Le nombre de scans a été fixé à 32 et le délai (D1) entre chaque scan a été fixé à 4 s. La conversion de la réaction a été déterminée par intégration des signaux CH du monomère résiduel et du polymère à 5,05 et 5,15 ppm, respectivement (Figure 45).

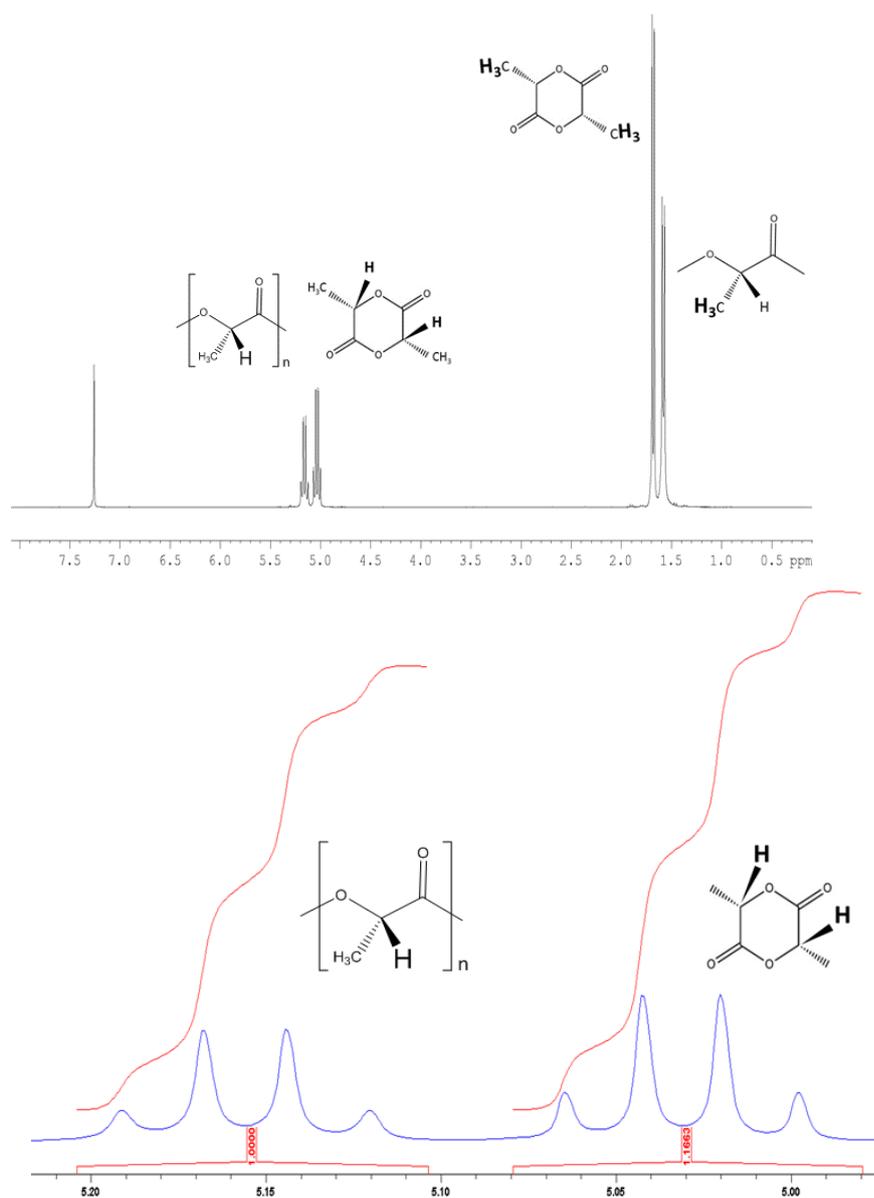


Figure 45. Exemple de la détermination de la conversion par intégration des signaux  $\text{CH}$  du L-LA et du PLLA respectivement du spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$

## III.2. Chromatographie d'exclusion stérique

### III.4.1 Poly lactides synthétisés en ballon

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et les dispersités ( $D = M_w/M_n$ ) des polylactides obtenus en ballon à l'échelle du laboratoire ont été déterminées à l'UMET par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF (99+%, extra pur (stabilisé avec BHT) fourni par Acros Organics à 40 °C (1 mL/min)) à l'aide d'un système Alliance e2695 (Figure 46), fourni par Waters, équipé d'un système triple détection, d'un détecteur à diffusion de lumière multiangle (MALS, Wyatt Technology mini DAWN TREOS), et d'un réfractomètre (Waters 2414). Le système CES est équipé de trois colonnes Waters Styragel (HT1, HT3 et HT4). Les échantillons ont été préparés par dissolution du polymère (~10 mg) dans 5 mL de THF. Les solutions ont ensuite été filtrées avec des filtres de 0,45  $\mu\text{m}$ . Les masses molaires ont été déterminées à partir du signal de détection du réfractomètre. Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  ont été corrigées avec le coefficient 0,58 pour le poly(L-lactide) dans le THF (correction de Mark Houwink).



Figure 46. Système HPLC Alliance

### III.4.2 Poly lactides synthétisés par RTM

Les masses molaires moyennes en nombre et les dispersités des matrices polylactides synthétisées en procédé RTM ont été déterminées au laboratoire l'IMP de Lyon par chromatographie d'exclusion stérique dans  $\text{CHCl}_3$  à 20 °C avec un système de triple détection, équipé d'un détecteur à diffusion de lumière multiangle (Wyatt TREOS) et d'un réfractomètre (Schimadzu RID 10A). Le système CES est équipé de trois colonnes PL gel MIXED C (300 mm x 7,5 mm polystyrène/divinylbenzène) fourni par Aligent. La méthode MALS a été utilisée pour déterminer les masses molaires absolues du PLA. Le  $dn/dc$  utilisé pour le PLA dans le chloroforme était de 0,023  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . Les échantillons ont été préparés

par dissolution du polymère (2-5 mg) dans 1 mL de  $\text{CHCl}_3$ . Les solutions ont été mises sous agitation pendant une nuit, et ensuite filtrée avec des filtres de 0,45  $\mu\text{m}$ .

### III.5. Calorimétrie différentielle à balayage

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ) des matrices PLLA ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec un appareil TA Discovery instrument. Au cours de l'analyse, une petite quantité de polymère (5-15 mg) est introduite dans un creuset en aluminium, fermé par un couvercle. L'analyse a été effectuée sous flux d'azote (50 mL/min). Les échantillons ont été chauffés de 25 °C à 200 °C à une vitesse de chauffage de 10 C/min, puis refroidis de 200 °C à 25 °C avec la même vitesse. Les caractéristiques thermiques ont été déterminées dès le premier chauffage afin de connaître des caractéristiques thermiques des composites à l'issue de leur synthèse et en particulier sa cristallinité, sans effacer le passer thermique du matériau. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) a été déterminée par la méthode des tangentes, elle correspond à la moitié du saut de capacité thermique et la température de fusion ( $T_f$ ) au maximum du pic endothermique. Le degré de cristallinité  $x_c$  a été calculé selon la relation suivante :

$$x_c = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^0}$$

où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion du PLA déterminée à partir de l'aire du pic endothermique,  $\Delta H_{cc}$  est l'enthalpie de cristallisation à froid déterminée à partir du pic exothermique, et  $\Delta H_m^0$  est l'enthalpie de fusion standard du PLA, égale à 93 J/g.

### III.6. Diffraction des rayons X

Les analyses WAXS ont été réalisées à l'aide d'un équipement de microsource Genix (XENOCS) fonctionnant à 50 kV et 1 mA. Le rayonnement Cu-K utilisé a été choisi avec un monochromateur à miroir courbe. Les motifs 2D ont été enregistrés sur une caméra CCD de Photonic Science et la distance de travail a été calibrée en utilisant un échantillon de behenate d'argent. Une distance d'environ 10 cm entre l'échantillon et le détecteur a été utilisée pour les analyses WAXS. Avant d'utiliser le logiciel FIT2D pour calculer les profils d'intensité intégrés, des corrections standard ont été appliquées aux motifs tels que la soustraction du courant d'obscurité et la correction de fond.

### III.7. Microscopie optique

Les images de microscopie optique de coupes transversales des composites synthétisés ont été obtenues à l'aide d'un microscope numérique optique Keyence VHX1000. La coupe transversale des composites a été réalisée avec une scie à ruban Kity 473, puis les surfaces sciées ont été polies avec une ponceuse à bande et à disque BTS800 de Scheppach avant analyse.

### III.8. Propriétés mécaniques

#### III.8.1 Eprouvettes de traction

Les éprouvettes utilisées pour les tests de traction (Figure 47), ont été obtenues par découpe jet d'eau avec un appareil BP-H 3015 de TCI Cutting Waterjet & Laser systems, à partir des plaques 12 x 12 cm de polylactides renforcés ou non, synthétisées en procédé RTM. La pression utilisée est de 1000 bar, le facteur abrasif de 0,9 et la vitesse de découpe de 1000 mm/min.

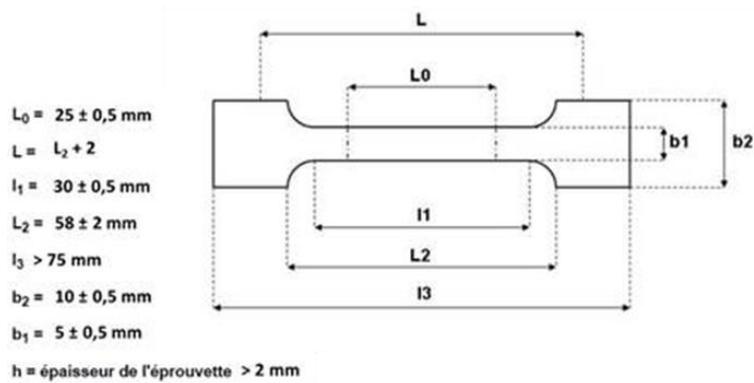


Figure 47. Dimensions des éprouvettes 1BA selon la norme ISO 527-2

Les dimensions des éprouvettes ont été choisies selon la norme ISO 527-2, qui spécifie les conditions d'essai pour la détermination des propriétés en traction des plastiques destinés au moulage et à l'extrusion. Le type d'éprouvette es 1BA, de forme haltère.

### III.8.2 Essais de traction

L'essai en traction consiste à soumettre une éprouvette du matériau à étudier à une traction et à mesurer l'allongement correspondant à une force appliquée. La machine de traction est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des têtes de l'éprouvette, l'autre extrémité est fixée à une traverse mobile. Les essais de traction ont été effectués sur un équipement Instron 4466 (Figure 48) avec une cellule de 10 kN. Ces essais (6 essais par échantillon) ont été réalisés à température ambiante (25 °C), avec une vitesse de traverse de 18 mm/min afin d'accéder au module d'Young, à la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture du polymère ou du composite.



*Figure 48. Instron 4466*

## **Chapitre 3 : Etude préliminaire de la polymérisation du L-lactide en ballon**



La production de matériaux composites à matrice poly(L-lactide) (PLLA) par procédé RTM va comporter différentes étapes, à savoir la fusion du monomère L-lactide (L-LA) dans la cuve d'injection en présence du catalyseur, l'injection du mélange fondu dans le moule puis sa polymérisation. Toutes ces étapes s'effectuent à différentes températures. Des essais préliminaires de polymérisations en masse (sans solvant) ont donc été réalisés en ballon, à l'échelle du gramme de L-LA dans le but de mimer les différentes étapes du procédé RTM, et de tester l'activité de l'octanoate d'étain  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et du butoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  au sein d'un tel procédé, ces deux catalyseurs ayant été sélectionnés pour cette étude suite à une étude bibliographique (*cf.* chapitre 1). Le but de ces essais était de déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des matrices PLLA de composites, présentant le moins de L-lactide résiduel possible (haute conversion de la réaction de polymérisation) et les masses molaires les plus élevées en vue d'applications durables.

Dans un premier temps, l'influence du ratio de L-LA par rapport à chacun des catalyseurs a été étudiée à une température de 120 °C (température définie dans la cuve d'injection pour permettre la fusion du L-LA) et à des températures de 150 °C pour  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  et 185 °C pour  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (températures où ces derniers présentent la meilleure activité, selon des tests réalisés précédemment au laboratoire et qui seront donc définies comme températures du moule.). Une fois les ratios [L-LA]/[catalyseur] conduisant aux matrices PLLA les plus satisfaisantes ayant été déterminés, l'influence de l'arrêt de l'agitation sur la polymérisation a été étudiée, le milieu étant agité dans la cuve d'injection mais pas dans le moule.

Par la suite, nous avons étudié deux types de conditions expérimentales relatives à la température du moule : (i) le mélange est injecté directement dans le moule préchauffé à la température de polymérisation ; (ii) le mélange est injecté dans le moule préalablement chauffé à la même température que la cuve d'injection (120 °C), puis augmenté à la température de polymérisation après remplissage total du moule.

Pour finir, des essais de polymérisation en ballon en présence de fibres (fibres de verre, fibres de lin ou fibres synthétiques recyclées) ont été réalisés, afin d'étudier leur éventuelle influence sur l'activité du catalyseur et sur les masses molaires des poly lactides résultants.

## I. Détermination des principaux paramètres expérimentaux

L'objectif de cette partie de l'étude est la détermination des conditions expérimentales permettant la polymérisation du L-lactide en masse dans un procédé RTM. Pour cela, il est nécessaire de connaître les ratios de monomère par rapport au catalyseur ( $[L-LA] / [M]$ , M = métal) qui permettront de conserver une faible viscosité du milieu réactionnel et donc son injection dans le moule tout en conduisant après polymérisation à un composite présentant de bonnes caractéristiques, et ce avec des temps de réaction compatibles avec des procédés à cadence rapide. Un autre paramètre important est la température du moule, car cette dernière a une influence directe sur l'activité du catalyseur et donc sur les caractéristiques du PLLA résultant (taux de L-LA résiduel, masses molaires, dispersités). Ainsi, des tests préliminaires de polymérisation en ballon à l'échelle du gramme de L-LA ont été conduits, et ce afin d'étudier ces différents paramètres, et de sélectionner les conditions expérimentales qui seront transposées en RTM.

### I.1. Sélection de catalyseurs compatibles avec le procédé RTM

Les catalyseurs utilisés doivent présenter certaines caractéristiques qui les rendent compatibles avec les contraintes expérimentales relatives au procédé RTM. Ainsi, ils doivent satisfaire les conditions suivantes :

- être assez stables vis à vis de l'oxygène et de l'humidité
- être relativement peu actifs lors de l'étape de fusion du lactide dans la cuve (faibles conversions à 120 °C) afin que le milieu ne prenne pas en masse et garde une faible viscosité pour pouvoir être injecté.
- conduire à la polymérisation la plus efficace possible dans le moule et ce en termes de conversions, de masses molaires et de temps de polymérisation. En effet, si les temps de polymérisation sont trop longs la matrice polylactide pourrait commencer à se dégrader surtout pour des températures dépassant sa température de fusion.

En prenant en compte ces prérogatives, et à l'issue d'une étude bibliographique présentée dans le chapitre 1, l'octanoate d'étain  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et le butoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  ont été sélectionnés pour cette étude. L'octanoate d'étain (Figure 49) est un catalyseur métallique présentant l'une des meilleures activités pour la polymérisation par ouverture de cycle des esters cycliques et notamment des lactides.<sup>164,165,166</sup> Ce catalyseur s'est également révélé être très actif pour la polymérisation du L-lactide par extrusion réactive<sup>167,168,169</sup>, procédé continu de polymérisation sans solvant permettant l'obtention de PLLA de hautes masses molaires (jusqu'à  $10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ). De plus, ce catalyseur, qui a fait l'objet de plusieurs études dans l'équipe ISP de l'UMET,<sup>168,169</sup> est commercial, peu coûteux, stable à l'air, facile à

manipuler et présente une très forte solubilité dans le lactide fondu. Tous ces avantages en font le catalyseur métallique de référence pour la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Cependant bien que  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ait été validé comme additif alimentaire par la FDA (*Food and Drug Administration*) aux États-Unis, la toxicité associée à la plupart des composés à base d'étain pourrait entraîner sa proscription des procédés industriels suite aux réglementations REACH de plus en plus sévères (l'étain II s'oxyde en étain IV qui sont des composés hautement toxiques). De ce fait, nous avons également choisi d'étudier des catalyseurs métalliques de toxicité moindre mais présentant une bonne activité pour la polymérisation en masse du L-lactide.

Ainsi, nous nous sommes intéressées aux alcoolates de titane, une autre classe de catalyseurs largement décrits pour la POC des esters cycliques. Plusieurs études ont montré que ces catalyseurs présentaient une haute activité pour la POC des lactones et des lactides<sup>127</sup> et notamment en extrusion réactive<sup>170,171</sup>. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au butoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  (Figure 49) qui est un catalyseur également commercial, mais qui présente une plus grande sensibilité à l'air que l'octanoate d'étain. L'activité de ce catalyseur pour la polymérisation en masse du L-lactide en ballon ou bien en extrusion réactive avait fait l'objet d'une étude antérieure au sein du laboratoire (résultats non publiés).

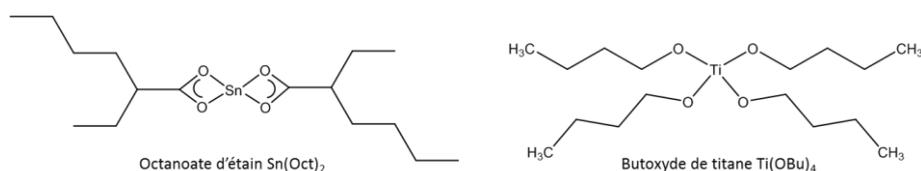


Figure 49. Catalyseurs sélectionnés pour cette étude

## I.2. Choix de températures compatibles avec les réactifs et le procédé RTM

Comme évoqué précédemment, l'appareillage du procédé RTM est constitué d'une cuve d'injection où les réactifs (monomère et catalyseur) sont mélangés et d'un moule dans lequel s'effectue la polymérisation après injection du mélange réactionnel grâce à un gaz comprimé.

Pour permettre l'injection dans le moule, il faut donc que le mélange réactionnel présente une faible viscosité pour être poussé par le gaz d'injection. Or le L-lactide est solide à température ambiante et il est donc nécessaire de le faire fondre préalablement. La température de fusion du L-lactide étant de 110 °C, la température de chauffe de la cuve a donc été fixée à une valeur de 120 °C afin de permettre la fusion du monomère tout en limitant la réaction de polymérisation et de conserver une faible viscosité du milieu réactionnel.

En ce qui concerne l'étape de polymérisation, la température du moule doit être choisie afin de permettre l'obtention d'une matrice du composite présentant des propriétés thermomécaniques optimales en un cycle de production court pour permettre des cadences rapides. La polymérisation doit donc être rapide, conduire à des conversions quasi-complètes et à des PLLA résultants de hautes masses molaires. C'est pourquoi, afin de mimer l'étape de polymérisation dans le moule, des essais de polymérisation ont été réalisés à différentes températures avec les catalyseurs  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ .

L'octanoate d'étain qui est classiquement utilisé pour la polymérisation du L-lactide, commence à se dégrader vers 200 °C (voir Figure 93 annexes). Des résultats de la littérature ainsi que des tests effectués précédemment au laboratoire ont montré que l'octanoate d'étain présente une activité optimale à 185 °C.<sup>4-169</sup>

En ce qui concerne le butoxyde de titane, il présente une pureté de 97 % (dans le butanol). L'analyse thermogravimétrique de cette solution est présentée Figure 50. Trois étapes de dégradation sont observées ce qui est en accord avec la littérature.<sup>172</sup> La première perte de masse observée entre 50 et 150°C sur le thermogramme est attribuée à l'élimination du solvant (butanol ~117 °C). La deuxième perte de masse qui commence autour de 160°C, est due à la décomposition du composé  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  et la troisième entre 220 °C et 320 °C est due à l'élimination des résidus d'isopropoxide de titane (~232 °C). L'utilisation de ce catalyseur sur une gamme de températures comprises entre 120 à 150°C pourrait donc être envisagée.

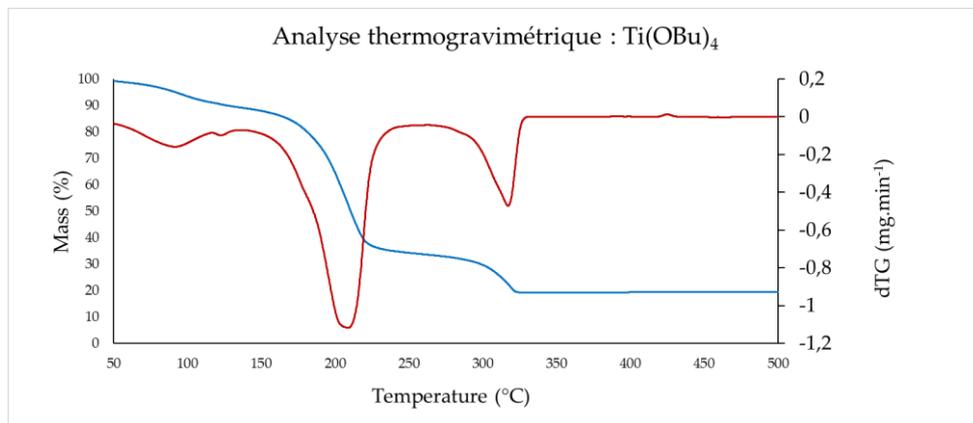


Figure 50. Analyse thermogravimétrique de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  à 10°C/min sous air

Pour évaluer son activité sur cette plage de température, des essais de polymérisation en masse en ballon ont été réalisés à différentes températures allant jusqu'à 150 °C, mais aussi avec différents ratios monomère/catalyseur. Les résultats relatifs à ces essais sont présentés dans le Tableau 8. La fin de l'essai pour des temps de réaction inférieurs à 1 h, correspond au temps où le barreau aimanté ne subit plus l'agitation magnétique. Pour des temps de réaction supérieurs à 1 h, l'arrêt de l'essai a été effectué de façon arbitraire.

**Tableau 8. Polymérisation en masse du L-Lactide avec Ti(OBu)<sub>4</sub>**

Essai	[L-LA] /Ti]	Température (°C)	Temps (min)	Conversion (%) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (g.mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Đ <sup>b</sup>
1	500	130	5	97	18 000	1,40
<b>2</b>	<b>500</b>	<b>150</b>	<b>5</b>	<b>97</b>	<b>20 000</b>	<b>1,70</b>
3	2 000	130	35	92	27 000	1,47
4	2 000	140	16	87	79 000	1,70
<b>5</b>	<b>2 000</b>	<b>150</b>	<b>12</b>	<b>91</b>	<b>60 000</b>	<b>1,54</b>
6	5 000	120	100	32	51 000	1,80
7	5 000	130	80	35	52 000	1,20
8	5 000	140	80	48	39 000	1,22
<b>9</b>	<b>5 000</b>	<b>150</b>	<b>80</b>	<b>49</b>	<b>64 000</b>	<b>1,35</b>

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, sous atmosphère argon, <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA.

On constate que quel que soit le ratio en monomère utilisé, la température où le catalyseur Ti(OBu)<sub>4</sub> présente la meilleure activité est de 150°C. Des conversions de plus de 90 % sont obtenus pour des temps de polymérisation n'excédant pas 12 min, dans le cas des ratios [L-LA]/[Ti] compris entre 500 et 2000 équivalents (essais 2 et 5), tandis qu'à 5000 équivalents une conversion de l'ordre de 50 % est atteinte pour un temps supérieur à une heure (essais 9). Les essais antérieurs de polymérisation du L-LA en extrusion réactive réalisés au laboratoire à 150 °C (Tableau 40 en annexes) ont montré que Ti(OBu)<sub>4</sub> est également très actif dans ce procédé, ce qui en fait un bon candidat potentiel pour la polymérisation de ce monomère en procédé RTM.

### I.3. Choix des ratios en monomère par rapport au catalyseur

Afin de déterminer les ratios [L-LA]/[M] (M = métal) qui seront utilisés pour la polymérisation en masse du L-lactide en RTM, des essais ont été réalisés avec les deux catalyseurs sélectionnés, Sn(Oct)<sub>2</sub> et Ti(OBu)<sub>4</sub>, à 120°C, température fixée dans la cuve permettant la fusion du L-LA, et à 150 et 185°C, températures fixées dans le moule. Tous ces essais ont été réalisés dans des conditions optimales de polymérisation, à savoir sous atmosphère inerte (réactifs pesés et ballons scellés en boîte à gant sous argon) et avec une agitation continue durant toute la durée de la polymérisation. L'arrêt de l'essai correspond au temps où la prise en masse du milieu réactionnel est telle que l'agitation magnétique s'en retrouve bloquée.

### I.3.1 Etude de la polymérisation dans les conditions expérimentales de la cuve du RTM

Pour permettre l'étape d'injection du mélange fondu dans le moule lors du procédé RTM, le milieu réactionnel doit conserver une faible viscosité. Ainsi, la polymérisation, qui va être initiée dans la cuve d'injection lors de la fusion du L-Lactide à 120 °C en présence du catalyseur, ne doit pas être trop avancée. La polymérisation a donc été étudiée en faisant varier les ratios [L-LA]/[M] de 500 à 5000 équivalents, avec les catalyseurs Sn(Oct)<sub>2</sub> et Ti(OBu)<sub>4</sub>. Les résultats des tests de polymérisation effectués en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub> à 120 °C sont présentés dans le Tableau 9.

**Tableau 9. Polymérisation en masse du L-LA avec Sn(Oct)<sub>2</sub> à 120 °C**

Essai	[L-LA]/[Sn]	Temps (min)	Conversion <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	<i>D</i> <sup>c</sup>
10	500	40	49	17 700	80 900	1,13
11	1000	40	32	23 000	97 700	1,12
12	2000	60	31	45 100	137 500	1,15
13	5000	100	16	59 500	94 800	1,14

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, sous atmosphère argon, <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> M<sub>n</sub>(théo) = {[L-LA]<sub>0</sub>/[M]<sub>0</sub> × M(L-LA) × conversion} / 2 (calculé pour deux chaînes en croissance). <sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA.

Pour un ratio de 500 équivalents de monomère par rapport au catalyseur (essai 10), conditions où la concentration en catalyseur est la plus élevée, un taux de conversion inférieur à 50 % est obtenu pour un temps relativement long de 40 min. Cependant, les masses molaires obtenues sont déjà assez élevées et atteignent 80 000 g.mol<sup>-1</sup>. Lorsque l'on passe à 1000 équivalents l'activité du catalyseur diminue quelque peu (32 % en 40 min, essai 11). Cependant les masses molaires sont encore plus élevées et atteignent 97 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour 2000 équivalents de monomère, la tendance se confirme puisque l'activité diminue à nouveau (30 % en 1 h, essai 12) et les masses molaires augmentent également jusqu'à 137 000 g.mol<sup>-1</sup>. Le ratio de 5000 équivalents est celui où la polymérisation est la moins efficace (essai 13), puisqu'une conversion inférieure à 17 % est obtenue pour un temps de polymérisation de presque 2 h. Ces résultats semblent assez cohérents car plus le ratio [L-LA]/[Sn] est élevé, moins il y a de catalyseur dans le milieu réactionnel et donc moins la polymérisation est rapide et plus la masse molaire du polymère finale sera élevée.

On constate que quel que soit le ratio, les dispersités sont très faibles et inférieures à 1,16. Cependant les masses molaires expérimentales sont très supérieures à celles calculées pour deux chaînes en croissance par centre métallique. Ceci est relatif au fait que toutes les liaisons Sn-OR ne sont pas activées et donc n'initient pas la croissance d'une chaîne de polymère, ce qui indique que lors de la réaction de polymérisation la vitesse de propagation est très supérieure à la vitesse d'initiation.

A la vue de ces résultats, nous pouvons conclure que  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ne présente pas une très forte activité à 120 °C, car il conduit à des conversions assez faibles (inférieures à 50 %) pour des temps de polymérisation relativement longs (supérieurs à 40 min), et ce quel que soit le ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  utilisé. Ces résultats montrent que ces conditions expérimentales seraient a priori compatibles avec l'étape de fusion du L-LA et d'injection du mélange en RTM, le ratio le plus approprié étant de 5000 équivalents pour lequel le catalyseur présente la plus faible activité.

Le butoxyde de titane a également été testé dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats des tests de polymérisation effectués avec ce catalyseur à 120 °C sont présentés dans le Tableau 10.

**Tableau 10. Polymérisation en masse du L-LA avec  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  à 120 °C**

Essai	$[\text{L-LA}]/[\text{Ti}]$	Temps (min)	Conversion <sup>a</sup> (%)	$M_n$ (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}$ <sup>c</sup>
14	500	6	97	17 500	20 200	1,32
15	1000	6	52	18 800	27 200	1,10
16	2000	10	35	25 500	42 600	1,11
17	5000	60	24	43 800	57 800	1,07

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, sous atmosphère inerte, arrêt = temps où agitation bloquée, <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans  $\text{CDCl}_3$ . <sup>b</sup>  $M_n$  (théo) =  $\{[\text{L-LA}]_0/[\text{M}]_0 \times M(\text{L-LA}) \times \text{conversion}\} / 4$  (calculé pour quatre chaînes en croissance). <sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI,  $M_n$  corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA

Ces résultats montrent que  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  est beaucoup plus actif que  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  à cette température. A bas ratios  $[\text{L-LA}]/[\text{Ti}]$ , de 500 et 1000 équivalents et pour des temps de réaction de seulement 6 min, des conversions supérieures à 50 % sont obtenues (essais 14 et 15). Ces conditions expérimentales ne conviennent donc pas pour l'étape d'injection dans le moule du procédé RTM car la prise en masse du milieu est trop rapide. Avec des ratios  $[\text{L-LA}]/[\text{Ti}]$  plus élevés de 2000 et 5000 équivalents on obtient des conversions moins importantes, inférieures à 35 % pour des temps de polymérisation supérieur à 10 min (essais 16 et 17), temps de réaction plus adaptés à l'étape d'injection. Les masses molaires correspondantes sont beaucoup moins élevées qu'avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et atteignent 42 000 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui est également un point positif qui permettrait de garder une viscosité du mélange plus faible.

D'une manière générale, quel que soit le ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{Ti}]$  utilisé, les masses molaires expérimentales sont plus proches des masses molaires théoriques que dans le cas du catalyseur d'étain. Elles sont cependant encore une fois supérieures à celles-ci, indiquant que toutes les liaisons Ti-OBu ne sont pas activées. Les dispersités quant à elles sont très faibles et comprises entre 1,07 et 1,32.

Cette étude nous a permis de déterminer les conditions dans lesquelles les deux catalyseurs  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  pourraient être utilisés dans le procédé RTM dans la phase de fusion du L-LA dans la cuve d'injection. Dans le cas de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , tous les ratios  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  sont compatibles avec le procédé (de 500 à 5000 équivalents), alors qu'avec  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , il est nécessaire de travailler à des ratios  $[\text{L-LA}]/[\text{Ti}]$  relativement élevés (2000 et 5000 équivalents).

Cependant cette étude seule n'est pas suffisante pour déterminer les conditions expérimentales initiales qui seront appliquées en RTM. En effet, elle permet de connaître les ratios en L-LA permettant une injection dans le moule, mais pas forcément les ratios conduisant à des matrices polylactides contenant de faibles taux résiduels de L-LA et des masses molaires élevées à l'issue de la polymérisation dans le moule. Il est donc nécessaire de réaliser une seconde étude qui permet de mimer la polymérisation en masse du L-LA au sein du moule, aux températures où les catalyseurs Sn(Oct)<sub>2</sub> et Ti(OBu)<sub>4</sub> présentent les meilleures activités.

### I.3.2 Etude de la polymérisation dans les conditions expérimentales du moule du RTM

Suite à l'étude de la réaction de polymérisation du L-LA dans la cuve, des essais ont été réalisés aux températures qui seront appliquées dans le moule et qui ont été définies précédemment dans le paragraphe I.2), à savoir 185°C pour l'octanoate d'étain et 150°C pour le butoxyde de titane. Les mêmes gammes de ratios en monomère que ceux étudiés à 120 °C, 500 à 5000 équivalents, ont été choisis. Les résultats des tests de polymérisation en masse du L-lactide effectués en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub> à 185 °C sont présentés dans le Tableau 11.

**Tableau 11. Polymérisation en masse du L-LA avec Sn(Oct)<sub>2</sub> à 185 °C**

Essai	[L-LA] / [Sn]	Temps (min)	Conversion <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	D <sup>c</sup>
18	500	4	65	23 300	68 000	1,43
19	1000	6	83	59 900	121 100	1,74
20	2000	12	87	125 600	149 200	1,31
21	5000	10	31	113 000	131 138	1,34

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, sous atmosphère argon, arrêt = temps où agitation bloquée, <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> M<sub>n</sub> (théo) = {[L-LA]<sub>0</sub>/[M]<sub>0</sub> × M(L-LA) × conversion} / 2 (calculé pour deux chaînes en croissance). <sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA.

On constate, pour des ratios en monomères compris entre 500 et 2000 équivalents, que des hautes conversions sont obtenues, allant jusqu'à 87 % pour des temps de polymérisation courts n'excédant pas 12 min (essais 18 à 20). Les masses molaires des PLLAs résultantes sont supérieures à 68 000 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui est déjà satisfaisant pour une application composite et peuvent atteindre 149 000 g.mol<sup>-1</sup> (essai 20). Les dispersités sont relativement faibles et inférieures à 1,8. En ce qui concerne l'essai avec 5000 équivalents de L-LA (essai 21), on peut constater que l'activité du catalyseur est effectivement plus faible, du fait d'une quantité de catalyseur, dans le milieu, diminuée de plus de moitié comparé à celle de l'essai à 2000 équivalents (essai 20). En conséquence, la conversion pour un même temps de réaction d'une dizaine de minutes est très inférieure, dépassant à peine 30 %, même si la masse molaire associée est très élevée (jusqu'à 131 000 g.mol<sup>-1</sup>). On constate également que comme dans le cas de l'étude à 120 °C, les masses molaires expérimentales sont bien supérieures aux masses molaires théoriques, et que plus le milieu est concentré en catalyseur plus l'écart entre les masses est important.

Cela indique à nouveau que toutes les liaisons Sn-OR ne sont pas activées, et que la vitesse de propagation est très supérieure à la vitesse d'initiation.

En tenant compte de tous ces résultats, nous pouvons conclure que les ratios les plus intéressants en termes de d'activité (conversions et temps de polymérisation) et de masses molaires semblent être les ratios de 1000 et 2000 équivalents. En effet ils conduisent à des conversions de plus de 83 % et des polylactides de masses molaires supérieures à 120 000 g.mol<sup>-1</sup> pour des temps de polymérisation n'excédant pas 12 min.

**A la vue de l'ensemble des essais de polymérisations réalisés avec l'octanoate d'étain à 120 °C et 185 °C, les ratios en monomères qui seront étudiés lors de la transposition au procédé RTM seront 1000 et 2000 équivalents.**

Nous avons ensuite étudié la polymérisation en masse du L-lactide conduite avec Ti(OBu)<sub>4</sub> à 150 °C, les résultats sont présentés dans le Tableau 12.

**Tableau 12. Polymérisation en masse du L-LA avec Ti(OBu)<sub>4</sub> à 150 °C**

Essai	[L-LA] / [Ti]	Temps (min)	Conversion <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	D <sup>c</sup>
22	500	2	97	17 400	20 200	1,64
23	1000	2	89	32 200	30 800	1,62
24	2000	10	66	47 900	48 500	1,38
25	5000	25	35	62 300	67 200	1,20

Conditions expérimentales : m L-LA = 1 g, sous atmosphère inerte, arrêt = temps où agitation bloquée, <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>, M<sub>n</sub> (théo) = {[L-LA]<sub>0</sub> / [M]<sub>0</sub> × M(L-LA) × conversion} / 4 (calculé pour quatre chaînes en croissance).<sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA

Dans le cas du catalyseur Ti(OBu)<sub>4</sub>, à bas ratios [L-LA]/[Ti] (500 et 1000 équivalents), des taux de conversions élevés, supérieurs à 89 %, sont obtenus pour des temps de polymérisation très courts n'excédant pas 2 min (essais 22 et 23). Les masses molaires associées sont cependant assez faibles, et inférieures à 31 000 g.mol<sup>-1</sup> et les dispersités relativement étroites de l'ordre de 1,6. Lorsque l'on augmente le ratio [L-LA]/[Ti] à plus de 2000 équivalents, l'activité du catalyseur diminue. En effet la conversion obtenue est de 66 % pour un temps de polymérisation d'une dizaine de minutes pour un ratio [L-LA]/[Ti] de 2000 équivalents (essai 24) et de 35 % pour un temps de réaction de l'ordre de la demi-heure à 5000 équivalents (essai 25). Les masses molaires associées commencent à être intéressantes pour une application composite car elles sont supérieures à 48 000 g.mol<sup>-1</sup> alors que la polymérisation n'est pas encore complète. Les dispersités des PLLAs obtenus sont toujours assez faibles et inférieurs à 1,4.

Contrairement au cas de l'étude conduite à 120°C, il est à noter que les masses molaires expérimentales sont du même ordre de grandeur que les masses molaires théoriques, les liaisons Ti-OBu sont donc toutes actives, et cela indique que dans ce cas précis la vitesse d'initiation est cette fois supérieure à celle de propagation.<sup>157</sup>

A l'issue de ces essais nous pouvons conclure que les ratios [L-LA]/[Ti] de 500 et 1000 équivalents conduisent aux meilleures conversions (supérieures à 90 %) mais pour des temps de réaction très courts (inférieurs à 2 min), voire trop courts pour permettre un bon remplissage du moule et une bonne imprégnation des fibres en procédé RTM. De plus, les matériaux obtenus présentent des masses molaires peu élevées (inférieures à 31 000 g.mol<sup>-1</sup>). Les ratios 2000 et 5000 donnent lieu aux masses molaires les plus élevées (supérieures à 47 000 g.mol<sup>-1</sup>) mais à des conversions plus faibles (inférieures à 66 %), il sera donc nécessaire d'augmenter le temps de réaction pour atteindre de meilleures conversions.

En prenant en compte tous ces paramètres, les ratios [L-LA]/[Ti] les plus satisfaisants pour la formation de la matrice polylactide semblent être ceux à 2000 et 5000 équivalents. Sachant que lors l'étude à 120 °C, il a été démontré que ces ratios étaient compatibles avec l'étape d'injection du procédé RTM, **les premiers ratios qui seront étudiés avec Ti(OBu)<sub>4</sub> lors de la transposition au procédé RTM seront donc 2000 et 5000 équivalents.**

Cette première partie nous a permis de déterminer les ratios en monomère par rapport au catalyseur qu'il conviendra d'utiliser pour la polymérisation en masse du L-lactide lors de la transposition au procédé RTM. Cependant ces expériences ont toutes été faites sous agitation ce qui n'est pas représentatif de la polymérisation dans le moule. Le paragraphe suivant est donc dédié à l'étude de l'impact de l'agitation du milieu réactionnel sur la réaction de polymérisation.

## II. Influence de l'agitation sur la polymérisation du L-Lactide

Lors du procédé RTM les réactifs, monomère et catalyseur, sont mélangés dans la cuve d'injection chauffée à 120 °C. A l'issue de la fusion du L-Lactide et d'une période d'agitation du mélange réactionnel, ce dernier sera injecté dans le moule et polymérisé sans agitation. Afin de mimer cette étape du procédé, des essais de polymérisation ont été réalisés selon le mode opératoire suivant : (i) le ballon en verre contenant le L-Lactide et le catalyseur est immergé dans un bain d'huile à 120 °C et agité pendant 2 min ; (ii) ballon est ensuite transféré dans un bain à 150 °C ou 185 °C, en fonction du catalyseur utilisé, avec arrêt de l'agitation. Le temps de polymérisation choisi est identique à celui des expériences menées précédemment sous agitation (Tableau 11 et Tableau 12).

## II.1. Polymérisation avec Sn(Oct)<sub>2</sub>

Au regard des tests effectués précédemment à 120 °C avec Sn(Oct)<sub>2</sub>, on peut considérer qu'au bout des 2 min de polymérisation réalisée sous agitation, cette dernière est peu avancée et les conversions très faibles, car elles sont seulement de 30 % après 40 à 60 min pour des ratios [L-LA]/[Sn] de 1000 et 2000 équivalents respectivement (essais 11 et 12, Tableau 9). Le temps de polymérisation lors des essais avec arrêt de l'agitation est pris en compte au moment où le ballon est transféré dans le bain à 185 °C. Les résultats obtenus pour les ratios [L-LA]/[Sn] de 1000 et 2000 équivalents sont présentés dans le Tableau 13.

**Tableau 13. Polymérisation à 185 °C en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub> avec et sans agitation**

Essai	[L-LA] / [Sn]	Agitation	Temps (min)	Conversion <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> (CES) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Đ <sup>b</sup>
19	1000	Continue	6	83	121 100	1,74
26	1000	Stoppée	6	86	126 300	1,41
20	2000	Continue	12	87	149 200	1,31
27	2000	Stoppée	12	90	139 700	1,46

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, sous atmosphère argon, arrêt = temps où agitation bloquée (pour les essais sous agitation continue), <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA.

Quels que soit les ratios [L-LA]/[Sn] utilisés, 1000 ou 2000 équivalents, on constate que, pour un même temps de polymérisation, les conversions et les masses molaires obtenues en l'absence d'agitation sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lorsque la polymérisation est effectuée sous agitation continue (essai 19 vs. essai 26 et essai 20 vs. essai 27). De même, les dispersités des PLLAs synthétisés lors des essais avec arrêt de l'agitation sont du même ordre que celles des polylactides obtenus lors de la polymérisation sous agitation continue et se situent dans une gamme comprise entre 1,3 et 1,7.

On peut donc conclure que l'arrêt de l'agitation n'a que très peu d'influence sur l'activité de la polymérisation conduite avec Sn(Oct)<sub>2</sub>, ni même sur les masses molaires et dispersités des PLLAs résultants. Ces résultats tendent à montrer que l'agitation réalisée pendant deux minutes à 120 °C est suffisante pour permettre une répartition homogène du catalyseur dans le milieu. En effet si le catalyseur n'était pas réparti de manière homogène, les dispersités seraient beaucoup plus élevées, car la polymérisation induirait des polymères de masses molaires plus faibles dans les zones concentrées en catalyseur (car le rapport [L-LA]/[Sn] diminuerait localement), et à contrario des polymères de masses molaires plus élevées dans les zones peu concentrées en catalyseur.

## II.2. Polymérisation avec Ti(OBu)<sub>4</sub>

L'influence de l'arrêt de l'agitation sur la polymérisation du L-lactide avec le catalyseur  $Ti(OBu)_4$ , a également été étudiée. Comme dans le cas de l'octanoate d'étain, les tests effectués précédemment à 120 °C avec  $Ti(OBu)_4$  montrent qu'au bout d'1h une conversion de 24 % seulement est obtenue pour un ratio  $[L-LA]/[Ti]$  de 5000 équivalents, on peut donc en conclure qu'après les 2 min de réaction conduite sous agitation dans ces conditions, la conversion est proche de zéro (essai 17 tableau 3). Cependant la même hypothèse ne peut être émise dans le cas d'un ratio de 2000 équivalents en monomère, car une conversion de 35 % est atteinte pour un temps de réaction de seulement 10 min (essai 16 tableau 3). Ainsi, quand le ballon est transféré dans le bain à 150°C pour la seconde phase de réaction, la polymérisation est déjà bien amorcée. Les résultats des tests réalisés avec et sans pour les ratios  $[L-LA]/[Ti]$  de 2000 et 5000 équivalents sont présentés dans le Tableau 14.

**Tableau 14. Polymérisation à 150 °C en présence de  $Ti(OBu)_4$  avec et sans agitation**

Essai	$[L-LA]/[Ti]$	Agitation	Temps (min)	Conversion (%) <sup>a</sup>	$M_n$ (théo) <sup>b</sup>	$M_n$ (SEC) <sup>c</sup>	$\mathcal{D}$ <sup>c</sup>
24	2000	Continue	10	66	47 900	48 500	1,38
28	2000	Stoppée	10	92	66 300	67 900	1,54
25	5000	Continue	25	35	62 300	67 200	1,20
29	5000	Stoppée	25	50	90 100	65 800	1,40

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, sous atmosphère inerte, arrêt = temps où agitation bloquée (pour les essais sous agitation continue),  
<sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans  $CDCl_3$ . <sup>b</sup>  $M_n$  (théo) =  $\{[L-LA]_0/[M]_0 \times M(L-LA) \times \text{conversion}\} / 4$  (calculé pour quatre chaînes en croissance) <sup>c</sup> déterminé par SEC dans le THF à 40 °C, détection RI,  $M_n$  corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA

Contrairement à l'octanoate d'étain, on constate ici que l'arrêt de l'agitation a une influence sur la cinétique de polymérisation. En effet, quel que soit le ratio  $[L-LA]/[Ti]$  utilisé, les conversions augmentent lorsque la polymérisation en masse est conduite sans agitation (essai 24 vs. essai 28 et essai 25 vs. essai 29). Les masses molaires correspondent à celles attendues pour de telles conversions, excepté dans le cas de 5000 équivalents. Les dispersités obtenues lors des essais réalisés avec arrêt de l'agitation sont légèrement supérieures à celle obtenues sous agitation continue mais restent relativement faibles (inférieures à 1,55). Ces différences pourraient être dues au fait que la polymérisation soit déjà avancée lors du transfert dans le bain à 150 °C, comme discuté ci-dessus.

D'une manière générale, cette étude nous a permis de démontrer que l'arrêt de l'agitation n'avait pas d'effet négatif sur la cinétique de polymérisation du L-lactide et avait peu de conséquences sur les caractéristiques ( $M_n$ , dispersités) des polylactides obtenus. Ce paramètre étant validé, nous nous sommes intéressés à l'influence sur la polymérisation de la nature du gaz comprimé utilisé dans le procédé RTM et permettant le transfert du mélange de la cuve vers le moule.

### III. Influence de la nature de l'atmosphère sur la polymérisation

Comme déjà mentionné, toutes les manipulations précédentes ont été réalisées sous argon. Or, afin de permettre l'injection du milieu réactionnel dans le moule lors du procédé RTM, un gaz sous pression est injecté à l'intérieur de la cuve. Le gaz d'injection le moins couteux étant l'air comprimé, nous avons décidé d'évaluer l'impact de la présence d'air sur la polymérisation du L-lactide.

Les résultats des tests de polymérisation du L-Lactide effectués sous air et sous argon en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub> à 185 °C pour un ratio [L-LA]/[Sn] de 2000 équivalents, sont présentés dans le Tableau 15. Pour ces essais, une agitation magnétique a été appliquée pendant 30 secondes afin de disperser le catalyseur dans le milieu fondu, puis a été stoppée pendant le reste de l'essai.

**Tableau 15. Polymérisation en masse du L-LA avec Sn(Oct)<sub>2</sub> sous air et sous atmosphère inerte.**

Essai	Atmosphère	Temps (min)	Conversion <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	D <sup>c</sup>
27	Argon	12	90	129 700	139 700	1,46
30	Air	40	90	129 700	57 300	1,57

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, [L-LA]/[Sn(Oct)<sub>2</sub>] = 2000, T = 185°C, <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup> M<sub>n</sub> (théo) = {[L-LA]<sub>0</sub>/[M]<sub>0</sub> × M(L-LA) × conversion} / 2 (calculé pour deux chaînes en croissance), <sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA.

On constate que la présence de l'air a un réel impact sur la cinétique de polymérisation puisqu'il faut trois fois plus de temps que sous atmosphère inerte pour atteindre 90 % de conversion (12 vs. 40 min). De plus les masses molaires des PLLAs synthétisés sous air sont très inférieures à celles obtenues expérimentalement sous atmosphère inerte (57 300 g.mol<sup>-1</sup> vs. 139 700 g.mol<sup>-1</sup>) et sont donc très éloignées des masses molaires théoriques attendues pour deux chaînes en croissance par centre métallique. La nature de l'atmosphère semble également avoir un léger impact sur la dispersité du polymère obtenu, cette dernière étant plus large lorsque la polymérisation est conduite sous air (1,57 vs. 1,46).

Une telle diminution des masses molaires par rapport à celles attendues peut s'expliquer par la présence d'eau provenant de l'air dans la réaction, cette dernière étant connue pour amorcer la polymérisation du lactide et étant donc ici un catalyseur compétiteur à l'octanoate d'étain.<sup>173,174,115</sup> L'eau générant plutôt des oligomères, cela expliquerait la baisse des masses molaires et l'élargissement de la dispersité.

Des essais de polymérisation sous air ont également été réalisés avec Ti(OBu)<sub>4</sub> comme catalyseur, pour un ratio [L-LA]/[Ti] de 2000 équivalents, et sont présentés dans le Tableau 16.

**Tableau 16. Polymérisation en masse du L-LA avec Ti(OBu)<sub>4</sub> sous air et sous atmosphère inerte**

Essai	Atmosphère	Temps (min)	Conversion (%) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Đ <sup>c</sup>
24	Argon	10	66	47 900	48 500	1,38
31	Air	60	63	45 400	20 300	1,41

Conditions expérimentales : m L-LA = 1g, [L-LA]/[Ti(OBu)<sub>4</sub>] = 2000, T = 150°C, sous atmosphère inerte, <sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> M<sub>n</sub> (théo) = {[L-LA]<sub>0</sub>/[M]<sub>0</sub> × M(L-LA) × conversion} / 4 (calculé pour quatre chaînes en croissance). <sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA

On constate, comme pour le catalyseur à base d'étain, que la présence d'air a un impact important sur la polymérisation. En effet, il faut environ six fois plus de temps pour atteindre 60 % de conversion sous air que sous argon. De plus les masses molaires des PLLAs synthétisés en présence d'air, à savoir 20 300 g.mol<sup>-1</sup>, sont jusqu'à deux fois inférieures à celles des PLLAs obtenues sous argon, comme avec le catalyseur d'étain. La dispersité est quant à elle légèrement plus élevée. Encore une fois l'eau provenant de l'air dans la réaction a dû entrer en compétition avec le catalyseur et conduire à la formation d'oligomères. Dans ce cas précis les masses molaires des polylactides obtenus sont beaucoup trop faibles pour avoir un intérêt en tant qu'application composite.

Cette étude nous a permis de déterminer l'importance de l'atmosphère du milieu réactionnel sur l'activité des deux catalyseurs. En effet la présence d'air et donc d'eau semble avoir une grande influence sur la vitesse de la polymérisation mais également sur les masses molaires des polylactides synthétisés. De ce fait, il est important de privilégier un gaz inerte lors de la transposition en RTM, afin d'obtenir une matrice polylactide présentant les meilleures propriétés.

Les conditions expérimentales initiales et le gaz comprimé ayant été étudiées, nous nous sommes intéressés par la suite aux cinétiques de polymérisation du L-Lactide en présence de Ti(OBu)<sub>4</sub> et Sn(Oct)<sub>2</sub>. Ces études permettront de déterminer les temps de séjour dans le moule et les températures optimums pour avoir une conversion complète et un matériau peu dégradé (et donc peu coloré) présentant de hautes masses molaires.

## **IV. Etude cinétique de polymérisation du L-Lactide**

La cinétique de polymérisation dans le moule est un facteur important car elle peut avoir une influence sur le remplissage du moule, sur l'imprégnation des fibres et donc sur la qualité des pièces produites. Les polymérisations réalisées jusqu'ici on était faites en considérant que l'injection du mélange monomère/catalyseur serait réalisée dans le moule préchauffé directement à la température de polymérisation. Dans le cas d'une polymérisation trop rapide, ceci pourrait avoir comme désavantage d'induire une forte augmentation de la viscosité du milieu, conduisant à un mauvais remplissage du moule et à une mauvaise imprégnation des renforts fibreux. Une injection dans un moule préchauffé à 120 °C puis chauffé progressivement jusqu'à la température de polymérisation optimale est une alternative qui pourrait permettre de pallier ce problème. Les cinétiques correspondant à ces deux scénarios ont donc été étudiées dans cette partie afin d'évaluer la meilleure alternative et d'affiner éventuellement les conditions précédemment choisies.

### **IV.1. Polymérisation isotherme du L-Lactide**

Dans cette partie, l'évolution de la conversion et des masses molaires en fonction du temps de polymérisation a été évaluée à différentes températures. Le but de ces expériences est de connaître la température conduisant d'une part à la conversion la plus élevée possible, avec une haute masse molaire du PLLA et avec un temps de réaction compatible avec un bon remplissage du moule, et d'autre part permettant l'obtention d'une matrice peu colorée et donc peu dégradée. Pour cela, les mélanges L-lactide / catalyseur à différents ratios sont chauffés à une température donnée et le milieu réactionnel est analysé en fonction du temps afin de suivre l'évolution des conversions et des masses molaires. Pour ces essais, l'agitation du milieu réactionnel n'a eu lieu que pendant les trente premières secondes.

#### **IV.1.1 Avec Sn(Oct)<sub>2</sub>**

La cinétique de polymérisation avec Sn(Oct)<sub>2</sub> a été étudiée à 160 °C, 170 °C et 185 °C. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 51.

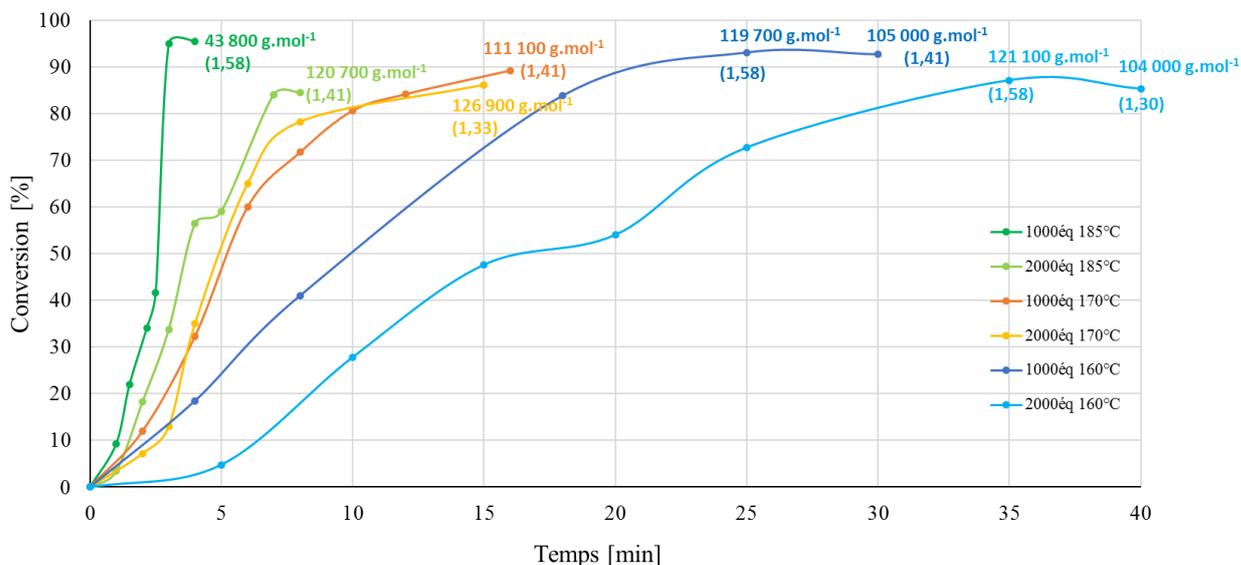


Figure 51. Evolution de la conversion en fonction du temps avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  pour différents ratios  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  à  $160^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$  et  $185^\circ\text{C}$

Pour des températures supérieures ou égales à  $170^\circ\text{C}$ , on constate que la polymérisation est très rapide et débute dès la fusion du L-lactide, qu'importe le ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  utilisé. Des conversions de plus de 80 % sont obtenues pour des temps de réaction ne dépassant pas 10 min et les masses molaires résultantes peuvent atteindre  $127\,000\text{ g.mol}^{-1}$  avec des dispersités assez faibles (entre 1,33 et 1,58). Cependant dans le cas d'un ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  de 1000 équivalents à  $185^\circ\text{C}$ , la masse molaire du PLLA résultant est de  $43\,800\text{ g.mol}^{-1}$ , ce qui n'est pas en adéquation avec les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire de polymérisation à  $185^\circ\text{C}$  ( $121\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ), ni avec les valeurs attendues pour de telles conversions (essai 19 Tableau 11 p 84). Cela pourrait être dû à une solubilisation seulement partielle du polymère dans le THF lors de la préparation de l'échantillon pour les analyses CES, la masse molaire réelle étant beaucoup élevée, et ayant atteint la limite de solubilisation dans le THF (*nb* : dans la partie synthèse des composites des chapitres 4 et 5, les échantillons ont été analysé par CES dans le chloroforme à l'IMP à Lyon). Dans ces conditions la polymérisation s'effectue de manière très rapide, les conversions dépassent les 50 % pour des temps de l'ordre de 5 min, rendant le milieu très visqueux (observé visuellement). Ces conditions semblent donc peu adaptées pour les essais RTM.

A une température de  $160^\circ\text{C}$ , on constate que la vitesse de polymérisation décroît nettement. Des conversions de plus de 85 % sont atteintes pour des temps de réaction inférieurs à 35 min, conduisant à des masses molaires de l'ordre de  $120\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et ce quel que soit le ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  utilisé. Les dispersités sont assez faibles et inférieures à 1,6. De plus, une viscosité élevée et correspondant à un taux de conversion de 40 %, est observée pour des temps de réaction supérieurs à 7 min, ce qui permettrait un temps d'imprégnation des fibres assez long, avant une prise en masse du milieu.

Il est à noter qu'aucune coloration des PLLAs résultants n'a été observée durant ces essais, le milieu final étant transparent.

**Au regard de ces résultats, la température qui semble la plus adaptée pour permettre un bon remplissage du moule et une bonne imprégnation des fibres, tout en conduisant à une matrice polylactide de haute conversion présentant une bonne masse molaire, est de 160 °C. Lorsque l'on travaille avec un ratio [L-LA]/[Sn] de 1000 équivalents, le temps de réaction nécessaire pour avoir une polymérisation avancée est de 25 min, tandis que pour un ratio [L-LA]/[Sn] de 2000 équivalents il est de 35 min.**

#### IV.1.2 Avec $Ti(OBu)_4$

Concernant les tests conduits avec  $Ti(OBu)_4$ , ils ont été conduits à 120, 130, 140 et 150 °C, températures sélectionnées sur la base des résultats précédents. Nous avons étudié les deux ratios [L-LA]/[Ti] = 2000 et 5000 équivalents, suite aux études préliminaires ayant montrés qu'ils conduisaient à des activités à priori compatibles avec le procédé RTM à 120 et 150°C (Tableau 10 p 83 et Tableau 12 p 85). Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 52.

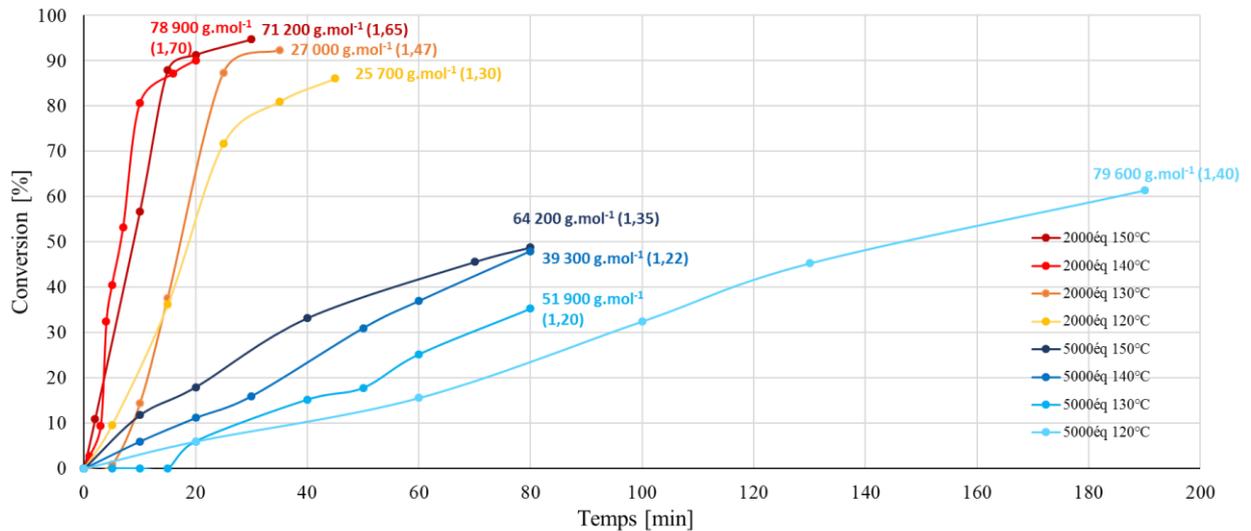


Figure 52. Evolution de la conversion en fonction du temps avec  $Ti(OBu)_4$  pour différents ratios [L-LA]/[Ti] à 120°C, 130°C, 140°C et 150°C

On constate que la valeur du ratio [L-LA]/[Ti] a une grande influence sur la polymérisation. En effet, pour un ratio [L-LA]/[Ti] de 5000 équivalents, malgré des temps de polymérisation de plus de 80 min, les taux de conversions obtenus n'excèdent pas les 50 %. Les temps nécessaires à une polymérisation complète semblent trop élevés pour que ce ratio soit utilisé lors de la transposition en RTM. En effet, on s'éloignerait d'un procédé de production à cadence rapide.

En revanche pour un ratio [L-LA]/[Ti] de 2000 équivalents, quelle que soit la température de travail, des taux de conversion d'environ 90 % sont obtenus pour des temps de polymérisation inférieurs à 50 min. Aux températures les plus élevées (140 et 150 °C), les masses molaires des polylactides synthétisés sont supérieures à 71 000 g.mol<sup>-1</sup>, tandis qu'à plus basses températures (120 et 130°C) elles ne dépassent pas les 27 000 g.mol<sup>-1</sup>. A ces deux températures le catalyseur Ti(OBu)<sub>4</sub> est moins actif, on pourrait supposer que les vitesses d'initiation et de propagation sont plus faibles que celles des réactions secondaires telles que le transfert de chaîne et la transestérification,<sup>175</sup> conduisant à des masses molaires presque 3 fois inférieures aux masses molaires attendues ( $M_n$  théoriques = 65 000 g.mol<sup>-1</sup> pour une conversion de 90 %). L'autre facteur qui peut induire la diminution des masses molaires serait la concentration en catalyseur. En effet pour un ratio [L-LA]/[Ti] de 2000 équivalents il y a deux fois plus de chaînes de polymères dans le milieu. La proximité des chaînes, ajoutée à des vitesses de polymérisation réduites par rapport aux vitesses des réactions secondaires, pourraient expliquer un nombre plus élevé de réaction de transfert et de transestérification, et donc l'obtention de polymères aux masses molaires plus faibles.

Il a également été constaté que pour une température de 150 °C une coloration commence à apparaître au bout de 12 min pour s'intensifier et donner un matériau doré à la fin des 30 min de polymérisation (Figure 53). Ceci est attribué au début de la décomposition partielle du catalyseur Ti(OBu)<sub>4</sub> comme on peut le constater sur l'analyse ATG de ce composé (Figure 50). Lorsque la polymérisation en masse du L-lactide s'effectue en présence de Ti(OBu)<sub>4</sub> à 140 °C, une légère coloration commence à apparaître au bout de 10 min et s'accroît jusqu'à l'obtention du matériau final.

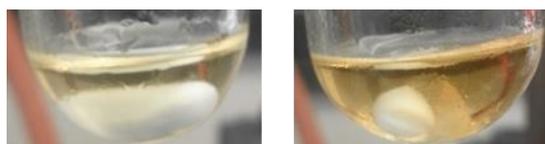


Figure 53. Polylactides synthétisés par polymérisation en masse à 150 °C avec Ti(OBu)<sub>4</sub>. PLLA obtenu après 12 min (gauche); PLLA obtenu après 30 min (droite)

**Au vu de ces résultats, les premiers essais réalisés lors de la transposition au procédé RTM avec Ti(OBu)<sub>4</sub> seront conduits avec un ratio [L-LA]/[Ti] de 2000 équivalents. De plus, pour un mode opératoire dans lequel le mélange est injecté dans un moule directement chauffé à la température de polymérisation, la température choisie devra être de 140 °C.** En effet à cette température les PLLAs synthétisés présentent des conversions et masses molaires élevées (plus de 90 % de conversions et masses molaires supérieures à 78 000 g.mol<sup>-1</sup>), et les matériaux obtenus présentent une coloration moins marquée.

## IV.2. Polymérisation du L-Lactide avec une chauffe dynamique du milieu

Nous avons vu précédemment que dans les conditions expérimentales que nous avons fixées lors de la première partie de ce chapitre, les cinétiques de polymérisation du L-lactide à 185°C avec Sn(Oct)<sub>2</sub> pour un ratio [L-LA]/[Sn] de 1000 et 2000 équivalents et avec Ti(OBu)<sub>4</sub> à 150°C pour un ratio [L-LA]/[Ti] de 2000 équivalents étaient malheureusement trop rapides pour être transposées au procédé RTM. Dans ces conditions, les réactions pourraient conduire à une prise en masse du milieu avant le remplissage complet du moule et à une mauvaise imprégnation des fibres par la résine. C'est pourquoi nous avons envisagé d'injecter le mélange dans un moule pré-chauffé à 120 °C puis d'augmenter la température jusqu'à celle où le catalyseur présente la meilleure activité pour conduire la polymérisation.

Dans ce contexte, des études ont été conduites en ballon afin de mimer cette montée en température dans le moule et connaître l'effet sur les conversions et les masses molaires des PLLAS résultants. Pour cela des tests ont été réalisés de la manière suivante : (i) le mélange L-lactide/catalyseur (1000 et 2000 équivalents pour Sn(Oct)<sub>2</sub> et 2000 pour Ti(OBu)<sub>4</sub>) est chauffé à 120 °C et agité pendant 2 min (ii) la température est ensuite augmentée jusqu'à 185 °C dans le cas de Sn(Oct)<sub>2</sub> et 150 °C dans le cas de Ti(OBu)<sub>4</sub>. Le mélange réactionnel est analysé tous les 10 degrés par RMN <sup>1</sup>H et CES.

Nous avons pu mesurer que le temps global qui est nécessaire pour passer de 120 à 185 °C dans le moule chauffant (moule 1, cf chapitre 2) est de 30 min. En ce qui concerne les moules chauffés par conduction sous presse (moules 2 et 3, cf chapitre 2), la montée en température peut être réglée par un programme prédéfini. Par une heureuse coïncidence, nous avons pu constater que la durée nécessaire au passage de la température de 120 à 185°C du bain d'huile utilisé pour les essais en ballons était également de 30 min, ce qui nous a permis de pouvoir mimer relativement bien la montée en température du moule et son effet sur la polymérisation. Les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales et avec l'octanoate d'étain sont présentés en Figure 54.

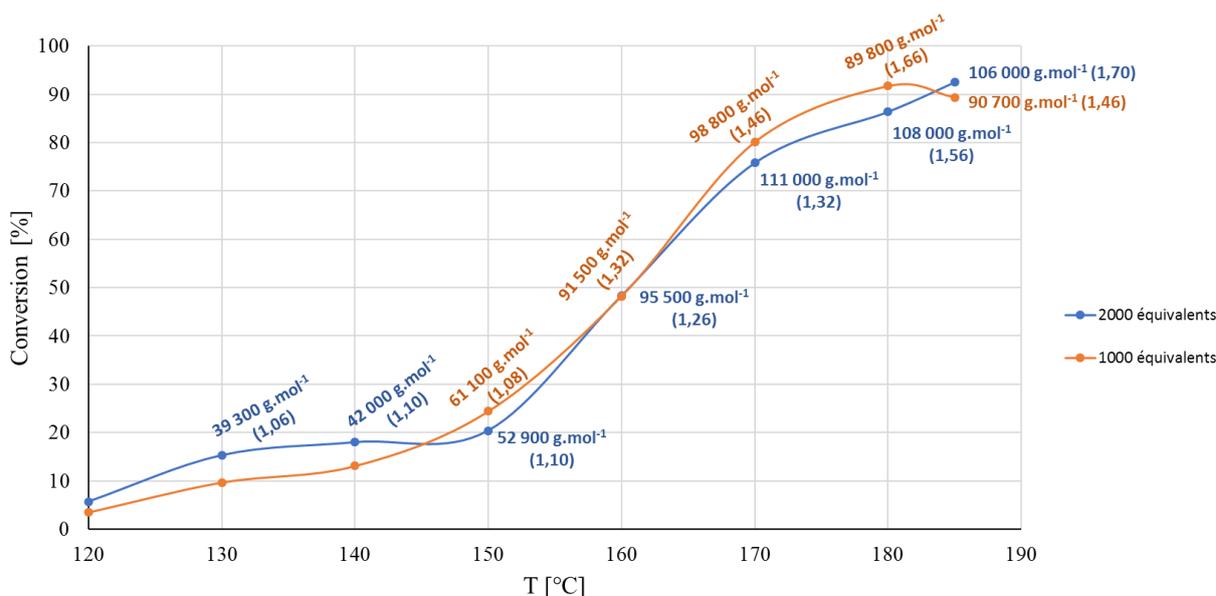


Figure 54. Evolution de la conversion et des masses molaires (CES dans le THF) en fonction de l'augmentation de la température avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (temps de réaction = 30 min)

L'évolution de la conversion en fonction de la température s'effectue de manière quasi-identique avec 1000 et 2000 équivalents de monomère. Jusqu'à 150 °C les conversions augmentent très peu, ne dépassant pas 20 % et les masses molaires obtenues pour de telles conversions sont supérieures à 40 000 g.mol<sup>-1</sup>. A partir de 150 °C, on constate une forte augmentation de l'activité du catalyseur et donc de la conversion, permettant d'obtenir jusqu'à 90 % de conversion à 185 °C, avec des masses molaires entre 90 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui est très élevé et permettra l'obtention de composites avec de bonnes propriétés thermomécaniques. Les dispersités augmentent tout au long de la réaction mais restent tout de même relativement faibles (inférieures à 1,7).

On constate néanmoins qu'à partir de 170 °C, bien que les conversions continuent d'augmenter, les masses molaires quant à elles diminuent légèrement. Sachant que chaque point de la courbe correspond à un essai différent en ballon et non à l'évolution au sein d'un même ballon, on peut supposer que ces valeurs peuvent être dues soit à la localisation des ballons dans le bain d'huile (zones de chauffe différentes), soit à l'erreur dans la mesure de la masse molaire ( $\pm 7\%$ ), soit à des réactions de transfert.

Les mêmes essais ont été réalisés en présence de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  avec 2000 équivalents de monomère, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 55. Le temps de réaction nécessaire pour atteindre une température de 150 °C est de 20 min, de ce fait les polymères obtenus ont été analysés tous les 5 degrés.

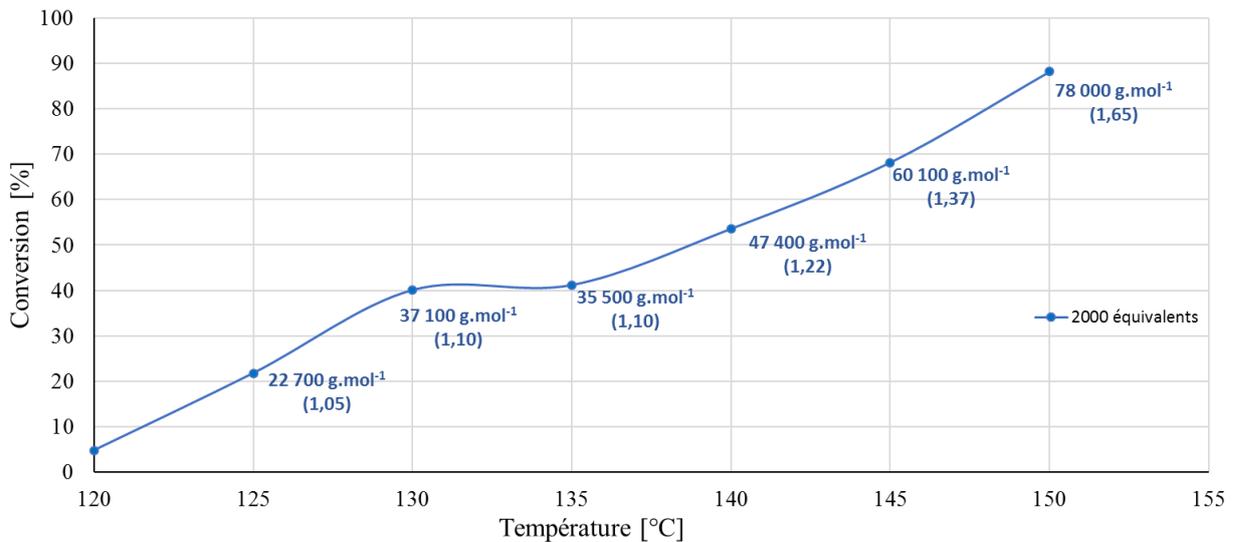


Figure 55. Evolution de la conversion et des masses molaires (CES dans le THF) en fonction de l'augmentation de la température avec  $Ti(OBu)_4$  (temps de réaction = 20 min)

Dans le cas des essais réalisés avec  $Ti(OBu)_4$  on constate que la conversion croit de manière quasi linéaire lorsque l'on augmente la température de 120 °C à 150 °C. Une conversion de 90 % est obtenue à 150 °C, avec une masse molaire correspondante de 80 000 g.mol<sup>-1</sup>. Comme dans le cas de  $Sn(Oct)_2$ , les dispersités augmentent au cours de l'essai mais sont plutôt faibles, et inférieures à 1,7. Ces essais nous permettent donc de conclure qu'il est également possible, dans le cas de l'utilisation de  $Ti(OBu)_4$  et pour un ratio [L-LA]/[Ti] de 2000 équivalents, d'injecter le mélange dans le moule chauffé à 120 °C puis d'augmenter la température jusqu'à 150 °C. De hautes conversions conduisant à des polymères de hautes masses molaires peuvent être obtenues avec un temps raisonnable qui a priori permettrait un remplissage complet du moule et une bonne imprégnation des fibres.

L'étude des cinétiques de polymérisation en masse du L-lactide en considérant une chauffe du moule isotherme ou dynamique a permis de déterminer les meilleures conditions qui pourraient aboutir lors des essais RTM à l'obtention de pièce composites de bonne qualité (bonne imprégnation des fibres et échantillons complets, hautes masses molaires et conversions). Les essais réalisés ont cependant été fait en l'absence de fibres. Une étude de la polymérisation du L-lactide en présence de diverses fibres a été réalisée afin d'évaluer l'influence potentielle des fibres utilisées sur la réaction de polymérisation. Les résultats sont discutés dans le paragraphe suivant.

## **V. Etude de l'influence de la nature du renfort sur la polymérisation du L-lactide**

Pour terminer cette étude préliminaire de polymérisation en masse du L-lactide à l'échelle du ballon, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature et de la quantité de fibres sur la polymérisation et les propriétés du polymère final. En effet, il est connu que certaines fibres, et en particulier les fibres naturelles, peuvent porter des fonctions chimiques qui peuvent interagir avec le catalyseur ou l'espèce en croissance et nuire à la cinétique de polymérisation et/ou faire baisser drastiquement les masses molaires.<sup>176,177,178</sup> Des renforts de verre tissés (VT) supposés inertes pour la polymérisation ont tout d'abord été sélectionnés. Ensuite, afin d'aller vers des composites plus verts, des fibres de lin tissées (LT) et des fibres synthétiques recyclées ont également été étudiées. Concernant les fibres de verre et de lin, des essais de polymérisation ont donc été réalisés en présence de quantité variable de fibres avec chacun des deux catalyseurs  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  avec un ratio unique  $[\text{L-LA}]/[\text{M}]$  de 2000 équivalents. Les fibres synthétiques recyclées, qui ont été reçues plus tardivement au cours du projet, ont été testées uniquement avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , le catalyseur le moins sensible et donc le moins susceptible de réagir avec les fibres.

L'influence de la présence des fibres sur la polymérisation en masse du L-Lactide a été étudiée pour un pourcentage de fibres allant de 7 à 28 % en poids par rapport à la masse de monomère. Le taux maximal a été fixé à 28 % en poids, car au-delà le volume apparent des fibres était trop élevé comparé à celui du L-lactide, de ce fait elles n'étaient pas entièrement recouvertes par le monomère.

### **V.1. Polymérisation du L-Lactide avec $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ en présence de fibres**

Dans cette partie, le ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  de 2000 équivalents a été privilégié par rapport au ratio de 1000 car les polylactides obtenus présentaient des masses molaires plus élevées et des temps de polymérisation plus longs et donc plus adaptés à l'étape d'injection du mélange dans le moule. Les résultats obtenus à l'issue de ces essais de polymérisation en présence des différents renforts sont présentés dans le Tableau 17.

**Tableau 17. Polymérisation du L-Lactide en présence de renfort avec Sn(Oct)<sub>2</sub><sup>a</sup>**

Essais	Type de fibre	Quantité fibres (%)	Temps (min)	Conversion <sup>b</sup> (%)	M <sub>n</sub> (théo) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (CES) <sup>d</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Đ <sup>c</sup>
27	-	-	12	90	129 700	139 700	1,46
32	VT	28	15	89	128 300	76 096	1,48
33	VT	11	15	88	126 800	99 800	1,76
34	VT	7	15	89	128 300	75 000	1,41
35	LT	28	15	46	66 300	1 500	1,31
36	LT	11	16	86	124 000	9 800	1,32
37	LT	7	20	93	134 000	13 800	1,79
38	Ar	28	15	49	70 600	8 137	1,80
39	Ar + verre	28	15	60	86 500	18 618	1,92
40	PreOx	7	15	69	99 500	14 860	2,25
41	Ar/PreOx	7	15	50	72 100	26 657	2,16
42	PreOx/PET	7	15	52	75 000	23 130	2,07
43	PreOx/Ar+verre	7	15	87	125 400	40 861	1,88

<sup>a</sup> Conditions expérimentales : m L-LA = 2g, [L-LA]/[Sn(Oct)<sub>2</sub>] = 2000 ; T = 185 °C, sous atmosphère argon, agitation pendant 30 secondes puis arrêt. VT = verre tissé ; LT = lin tissé <sup>b</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> M<sub>n</sub> (théo) = {[L-LA]<sub>0</sub>/[M]<sub>0</sub> × M(L-LA) × conversion} / 2 (calculé pour deux chaînes en croissance). <sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI, M<sub>n</sub> corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA.

L'activité du catalyseur et les masses molaires des polylactides synthétisés varient en fonction de la nature et de la quantité de fibres présent dans le milieu réactionnel. Des taux de conversions pouvant atteindre 90 % peuvent être obtenues avec des temps similaires à ceux d'une polymérisation en l'absence de fibres dans le cas des fibres de verre (essais 32 à 34 vs. essai 27), ou pour des temps légèrement plus longs en présence de fibres de lin (essais 36 et 37 vs essai 27). Les masses molaires des polylactides quant à elles diminuent quelque peu en présence de fibres de verre (entre 75 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup> vs. 140 000 g.mol<sup>-1</sup> sans fibres) ce qui démontre que les fibres utilisées ne sont pas totalement inertes chimiquement, et ce en raison sans doute de l'ensimage présent sur les fibres.

Dans le cas des fibres de lin ou des fibres recyclées les masses molaires diminuent drastiquement par rapport au polylactide vierge (inférieures à 14 000 g.mol<sup>-1</sup> pour le lin et 40 000 g.mol<sup>-1</sup> pour les fibres recyclées). Ces résultats s'expliquent par le fait que les fibres de lin comme les fibres recyclées, en plus d'être ensimées (comme les fibres de verre), ne sont pas inertes chimiquement. En effet, les fibres de lin sont constituées de cellulose et de ce fait présentent des groupements hydroxyles qui réagissent avec les groupements esters des polylactides. Cela peut avoir pour effet de scinder le polymère obtenu ou d'empêcher la propagation par réaction de transfert<sup>178</sup> avec la chaîne en croissance, ce qui conduit à des PLLAs de masses molaires réduites. Les groupements hydroxyles peuvent également réagir avec le monomère et / ou le catalyseur, ce qui expliquerait la diminution de l'activité du catalyseur.<sup>179</sup> Pour les fibres recyclées, les groupements fonctionnels azotés (amides et imines) doivent réagir avec la chaîne de polymère en croissance, le monomère et / ou le catalyseur.<sup>180</sup>

L'ensimage est surtout utilisé pour les fibres de verre et de carbone, mais aussi pour des fibres de basalte, d'aramide et des fibres naturelles. L'ensimage représente une quantité de 0,3 à 3% en poids par rapport à la totalité du renfort. Rappelons qu'il est composé à 80 % d'un liant (amidon, acétate de polyvinyle, polyester, époxy, etc..), d'un agent mouillant cationique et d'un agent de pontage. Dans le cas des fibres de verre fournie par Hexcel que nous utilisons, l'agent de couplage est un amino-silane (Figure 56).

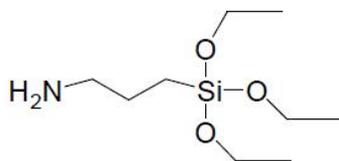


Figure 56. Molécule d' amino-silane

De manière générale, hormis pour les fibres de verre tissées, plus le taux de fibres dans le milieu est élevé, plus l'activité du catalyseur diminue. Les dispersités sont plus élevées que celles obtenus en absence de renfort mais restent inférieures à 1,83.

## V.2. Polymérisation du L-Lactide avec $Ti(OBu)_4$ en présence de fibres

D'autres essais ont été réalisés avec  $Ti(OBu)_4$  en présence de fibres de verre et de lin et avec un ratio  $[L-LA]/[Ti]$  également fixé à 2000 équivalents étant donné que lors de l'étude cinétique précédente nous avons vu que le ratio  $[L-LA]/[Ti]$  de 5000 conduisait à des temps de polymérisation trop longs. Les résultats obtenus à l'issue de ces essais sont présentés dans le Tableau 18 ci-dessous.

**Tableau 18. Polymérisation du L-Lactide en présence de fibres avec  $Ti(OBu)_4$ <sup>a</sup>**

Essais	Type de fibres	Quantité fibres (%)	Temps (min)	Conversion (%) <sup>a</sup>	$M_n$ (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}$ <sup>c</sup>
44	-	-	20	91	65 800	71 200	1,65
45	VT	28	25	76	54 800	49 000	2,13
46	VT	11	25	90	64 900	65 800	1,92
47	VT	7	25	96	69 200	70 600	1,82
48	LT	7	25	0,5	3600	-	-

Conditions expérimentales : m L-LA = 2g,  $[L-LA]/[Ti(OBu)_4] = 2000$  ; T = 150 °C, sous atmosphère inerte, VNT = verre non tissé ; VT = verre tissé ; LT = lin tissé<sup>a</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans  $CDCl_3$ .<sup>b</sup>  $M_n$  (théo) =  $\{[L-LA]_0/[M]_0 \times M(L-LA) \times \text{conversion}\} / 4$  (calculé pour quatre chaînes en croissance).<sup>c</sup> déterminé par CES dans le THF à 40 °C, détection RI,  $M_n$  corrigée par le coefficient 0,58 pour le PLLA

Comme dans le cas de l'octanoate d'étain, la nature et la quantité de fibres ont une influence sur l'activité de  $Ti(OBu)_4$  et les masses molaires des polylactides synthétisés. Lorsque la polymérisation s'effectue en présence de fibres de lin tissées, le catalyseur  $Ti(OBu)_4$  ne présente aucune activité et ce même pour de faibles taux de renfort (essai 48 vs. essai 44), tandis qu'en présence des fibres de verre, les taux de conversions peuvent atteindre 96 % et les masses molaires 70 600 g.mol<sup>-1</sup>, résultats semblables à ceux obtenus en l'absence de fibres (essai 48 vs. 44). On peut supposer que les groupements hydroxyles des

fibres de lin réagissent avec le catalyseur, ce qui conduirait à la formation d'un complexe de titane inactif en polymérisation. De plus, bien que les groupements hydroxyles soient des amorceurs de polymérisation,<sup>178,115</sup> leur nombre très élevé ne semble conduire au mieux qu'à la formation de petits oligomères.

Comme dans l'étude avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , l'utilisation de fibres de verre a également une influence. D'une manière générale, plus le taux de fibres dans le milieu est élevé, plus l'activité du catalyseur et les masses molaires diminuent (même si les masses molaires expérimentales sont tout de même proches des théoriques), et plus les dispersités augmentent (jusqu'à 2,13). Pour un taux de fibres inférieur ou égal à 11 % la présence des fibres tissées semble avoir peu d'influence sur la polymérisation. Ces résultats confirment l'hypothèse effectuée lors de l'étude avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , à savoir que les fibres de verre utilisées ne sont pas totalement inertes chimiquement en raison du traitement d'ensimage.

**Au vu des résultats obtenus suites aux études sur la polymérisation du L-Lactide en présence de fibres, avec les catalyseurs  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ , les fibres de renforts qui seront utilisées en priorité pendant la transposition en procédé RTM, sont les fibres de verre tissées car elles permettent d'obtenir un matériau présentant une bonne conversion et de bonnes masses molaires et ce même pour un taux de fibres de 28 % et les fibres recyclées avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .**

## VI. Autres catalyseurs

En parallèle des catalyseurs  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  étudiés dans ce chapitre, d'autres complexes métalliques de faibles toxicités ont été envisagés comme catalyseurs de polymérisation du L-lactide dans le procédé RTM. Tout d'abord, le lactate de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Figure 57), qui est un catalyseur commercial très connu pour la polymérisation par ouverture de cycle de lactones et des lactides, a également été ciblé.<sup>148,147</sup>

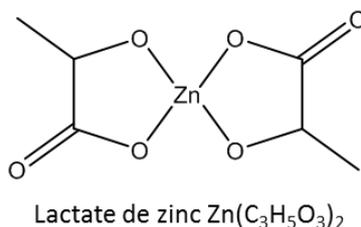


Figure 57. Catalyseur de zinc

Il a également été montré que la poudre de zinc pouvait initier la POC du lactide en formant le lactate de zinc *in situ*, cependant un meilleur contrôle de la masse molaire des polymères est obtenu en utilisant le lactate de zinc déjà formé<sup>148,147,146</sup>. Dans notre cas, des essais de polymérisation en masse du L-lactide

avec le lactate de zinc hydraté  $Zn(C_3H_5O_3)_2(H_2O)_2$  avaient été réalisés par Chi Hu lors de son stage de master II et sont présentés dans le Tableau 19 (résultats non publiés).

**Tableau 19. Polymérisation du L-lactide en masse avec  $Zn(C_3H_5O_3)_2(H_2O)_2$ <sup>a</sup>**

Essais	T (°C)	Conversion (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (théo) (g.mol <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	$M_n$ (CES) (g.mol <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	$\bar{D}$ <sup>d</sup>
49	130	0	/	/	/
50	150	19	27390	5550	1,05
51	185	83	119640	22170	1,49

<sup>a</sup> m L-LA = 2 g, [L-LA] / [Zn] = 1000, t = 60 min, L-LA non purifié; <sup>b</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>  $M_n$  th = {[L-LA]<sub>0</sub> / [Ln]<sub>0</sub> × 144,14 × conversion} / 2 (deux chaînes en croissance par métal); <sup>d</sup> déterminé par CES (détection MALLS) dans le THF à 40 °C,  $\bar{D} = M_w / M_n$ .

Les essais reportés dans la littérature avec ce catalyseur sont réalisés à 130°C et montrent qu'il faut deux jours de réaction pour obtenir de bonnes conversions.<sup>21-22</sup> Ainsi, nos essais ont donc été effectués sur un intervalle de température de 130 à 185°C afin d'augmenter si possible l'activité du catalyseur. On constate qu'à 185°C, le catalyseur présente une activité intéressante qui pourrait être compatible avec le procédé RTM, cependant les masses molaires des polylactides obtenus sont assez faibles. Ce sera donc cette température qui sera appliquée au moule lors des essais de transposition au RTM.

Une autre classe de catalyseur est également envisagée, il s'agit de complexes à base de métaux biocompatibles tels que le calcium et le magnésium. Une précédente étude réalisée au laboratoire avait permis de mettre en évidence que les complexes borohydrures de magnésium  $Mg(BH_4)_2$  et de calcium  $Ca(BH_4)_2(THF)_2$ , (Figure 58) ayant tous deux l'avantage d'être commerciaux, présentaient une bonne activité pour la polymérisation en masse du L-lactide (ces résultats sont rappelés dans le Tableau 20).<sup>151</sup>.

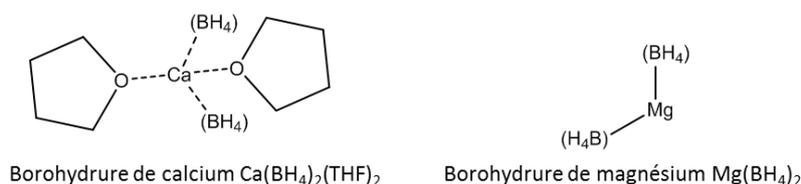


Figure 58. Catalyseurs borohydrures de calcium et de magnésium

**Tableau 20. Polymérisation du L-lactide en masse avec  $Mg(BH_4)_2$  et  $Ca(BH_4)_2(THF)_2$ <sup>a</sup>**

Essai	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min)	Conversion <sup>a</sup> (%)	$M_n$ (théo) <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ (CES) <sup>c</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}$ <sup>c</sup>
52	Mg	185	30	60	10 360	21 620	1,25
53	Mg	150	30	57	9420	20 540	1,52
54	Mg	130	80	6	-	-	-
55	Ca	185	30	28	4700	10 090	1,49
56	Ca	150	30	33	7750	11 890	1,20
57	Ca	130	60	36	10 430	12 970	1,19

<sup>a</sup> m L-LA = 2 g, [L-LA] / [M] = 500, L-LA non purifié; <sup>b</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> déterminé par CES (MALLS) dans le THF à 40 °C,  $\bar{D} = M_w / M_n$ . <sup>d</sup>  $M_n$  th = {[L-LA]<sub>0</sub> / [Ln]<sub>0</sub> × 144,14 × conversion} / 2 (deux chaînes en croissance par métal).

Comme dans le cas du lactate de zinc, les essais ont été réalisés sur une gamme de température entre 130 °C et 185 °C. La température où les catalyseurs de calcium et de magnésium présentent la meilleure activité est également de 185 °C. Cependant les masses molaires obtenues sont assez faibles (inférieures

à 11 000 g.mol<sup>-1</sup>) car le ratio [L-LA]/[M] utilisé dans l'étude n'était que de 500 équivalents. Afin de tester ces deux catalyseurs en procédé RTM les essais seront réalisés à 185 °C, mais avec un ratio de 1000 équivalents pour permettre l'obtention de plus hautes masses molaires.

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des études préliminaires à l'échelle du laboratoire en amont des essais en procédé RTM. Ces études nous ont permis de définir les conditions initiales optimales à tester ainsi que de mettre en évidence l'influence de différents paramètres sur la polymérisation en masse du L-lactide. En ce qui concerne les ratios de monomère par rapport au catalyseur, nous avons démontré que les ratios les plus adaptés à une transposition en procédé RTM sont 1000 et 2000 équivalents pour Sn(Oct)<sub>2</sub> et 2000 équivalents pour Ti(OBu)<sub>4</sub>. En effet lorsque l'on travaille à ces ratios, la polymérisation conduit à une matrice polymère présentant des conversions supérieures à 90 % et des masses molaires élevées, supérieures à 100 000 g.mol<sup>-1</sup> pour Sn(Oct)<sub>2</sub> et à 70 000 g.mol<sup>-1</sup> pour Ti(OBu)<sub>4</sub>, tout en permettant de conserver un milieu réactionnel de faible viscosité lors de l'étape d'injection.

Nous avons également pu mettre en évidence que l'arrêt de l'agitation n'a pas d'influence négative sur la polymérisation et ce quel que soit le catalyseur utilisé. De plus, nous avons montré qu'il est préférable de conduire la polymérisation sous atmosphère inerte plutôt que sous air afin d'obtenir un matériau présentant les meilleures caractéristiques en termes de conversion et masses molaires .

L'étude des cinétiques de polymérisation a également permis de montrer que la polymérisation dans le moule du RTM peut être envisagée avec une chauffe isotherme ou dynamique du moule. Il semble en effet possible de réaliser l'injection du mélange liquide monomère/catalyseur dans le moule chauffé à 120 °C et d'augmenter ensuite à la température optimale de polymérisation après injection complète, ce qui permettrait d'optimiser le remplissage du moule et l'imprégnation des fibres. Cependant si l'on choisit d'injecter le mélange liquide monomère/catalyseur dans le moule directement chauffé à la température de polymérisation, il est préférable que la température choisie soit de 160 °C plutôt que de 185°C pour Sn(Oct)<sub>2</sub> ce qui permet de limiter une prise en masse trop rapide du milieu. Le temps nécessaire à l'obtention de hautes conversions (supérieures à 90 %) sera d'environ 25 à 35 min en fonction du ratio de monomère utilisé (1000 ou 2000 équivalents). Dans le cas de Ti(OBu)<sub>4</sub> la température qui semble la plus adaptée est de 140 °C car elle permet d'accéder à de hautes conversions (90 %) et des poly lactides de fortes masses molaires (78 000 g.mol<sup>-1</sup>) tout en conservant un matériau peu coloré.

En ce qui concerne les essais réalisés en présence de fibres de nature variées (verre, lin, synthétique recyclée, tissées ou non tissées), on constate que les fibres de lin ne sont pas adaptées car elles diminuent drastiquement l'activité de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et conduisent à des polylactides de masses molaires très faibles et inhibent complètement l'activité de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ . Les fibres à prioriser lors des futurs essais RTM sont les fibres de verre tissées car leur présence a moins d'influence sur la polymérisation du L-Lactide et ce quel que soit le catalyseur et permettent d'obtenir une matrice PLLA avec de bonnes conversions (supérieures à 90 %) et des masses molaires supérieures à  $70\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ainsi que les fibres recyclées avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  qui conduisent à des polylactides dont les conversions peuvent atteindre les 87 % et les masses molaires de  $40\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En plus de l'octanoate d'étain et du butoxyde de titane, d'autres catalyseurs de toxicités faibles tels que le lactate de zinc et les borohydrures de calcium et de magnésium, seront utilisés lors des essais de polymérisation en procédé RTM. Tous ces catalyseurs sont commerciaux et relativement stables (à l'air et à l'humidité).

# **Chapitre 4 : Elaboration de composites PLLA / fibres de verre par RTM avec l'octanoate d'étain**

Ce chapitre porte sur l'élaboration des premiers prototypes de composites à matrice PLLA renforcés avec des fibres de verre longues par procédé RTM. Dans cette partie sont présentés en particulier les résultats obtenus avec l'octanoate d'étain,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , catalyseur de référence utilisé pour la synthèse industrielle du PLLA. L'étude s'articule en trois étapes principales : la mise au point d'un protocole permettant la préparation de composites PLLA en RTM, la transposition au procédé des conditions expérimentales de polymérisation déterminées lors du chapitre 3 et enfin la caractérisation des composites PLLA/fibres de verre ainsi élaborés.



## **I. Elaboration d'un protocole permettant l'obtention de composites PLLA par RTM**

L'obtention de composites par procédé RTM nécessite la maîtrise des conditions opératoires au niveau de la cuve, de la ligne de transfert et du moule. Dans notre cas précis, le fait que le monomère L-Lactide soit un solide est un verrou important qui ajoute des difficultés d'élaboration supplémentaires, en effet, une phase de fusion du L-lactide dans la cuve d'injection est donc nécessaire. De plus, cette étape est réalisée en présence du catalyseur, celui-ci pouvant initier la polymérisation et rendre le milieu trop visqueux ce qui pose un problème pour l'étape d'injection dans le moule. Ainsi, les principales contraintes relatives à ce procédé sont les suivantes :

- le mélange monomère/catalyseur doit rester de faible viscosité pour permettre l'injection dans le moule et la bonne imprégnation des fibres (dans le cas du L-lactide, le temps de séjour dans la cuve d'injection doit donc être le plus court possible pour éviter la prise en masse du milieu réactionnel)
- le remplissage du moule ne doit pas être trop rapide pour permettre la bonne imprégnation du renfort mais pas trop lent non plus afin d'éviter la prise en masse du milieu et donc un mauvais remplissage du moule. Le contrôle de la pression d'injection en fonction de la viscosité est donc un paramètre important.
- la polymérisation dans le moule doit être rapide afin d'éviter la dégradation thermique de la matrice formée et aussi de permettre d'avoir des cadences de production compatibles avec le milieu industriel.

Une partie conséquente de ce travail de thèse a donc consisté à lever les différents verrous techniques afin de permettre l'utilisation du L-lactide, monomère solide, au sein de ce procédé.

## I.1. Optimisation du remplissage du moule

### I.1.1 Optimisation de la quantité de L-Lactide pour le remplissage du moule de RTM

Afin de déterminer la quantité de monomère nécessaire pour remplir les empreintes des différents moules dont nous disposons (*cf* chapitre 2), des tests ont été réalisés avec des résines modèles, commerciales, liquides à température ambiante, une résine époxy (thermodurcissable) et une résine de type PMMA (thermoplastique). La résine époxy IN2 Epoxy Infusion Resin d'Easy Composite est synthétisée par polymérisation de monomères à base d'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur à base d'amine. La résine Elium (PMMA) d'Arkema, est synthétisée par polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'un catalyseur de type peroxyde. Les essais ont été réalisés avec la résine époxy en présence de fibres de verre (inertes) non tissées, avec un rapport en monomère par rapport au catalyseur de 100/30 et avec la résine Elium en présence de fibres de verre tissées, avec un rapport de 100/3, ratios conseillés par les fournisseurs. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 21 et la Figure 59.

**Tableau 21. Tests de remplissage des moules avec des résines commerciales de type Epoxy (Elium) et PMMA(IN2)**

Essai	Résine	Moule	Masse (g)
1	Epoxy	1	200
2	Epoxy	1	300
3	Epoxy	1	350
4	PMMA	1	350
5	Epoxy	1	400
6	Epoxy	2	250
7	PMMA	2	250

Conditions expérimentales : moule 1: deux empreintes 120 mm x 120 mm x 3 mm; moule 2: une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm ; moule 3 : une empreinte 120 mm x 120 mm x 2 mm.

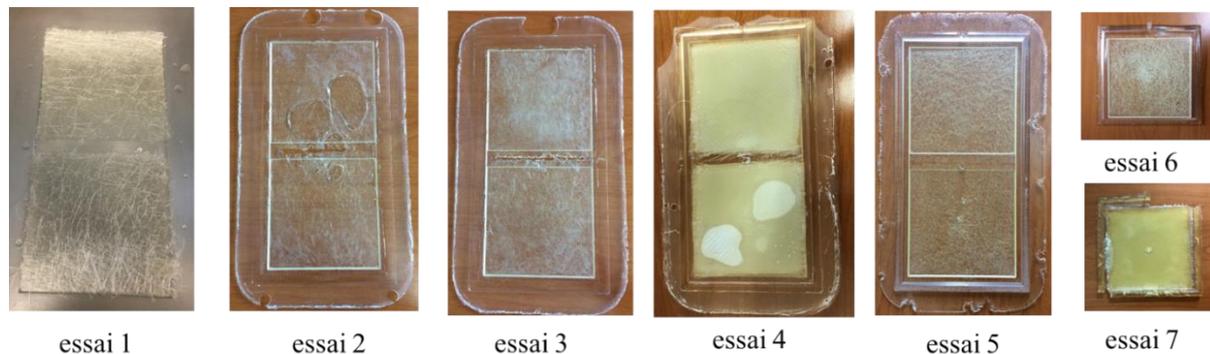


Figure 59. Photos des différents essais de remplissage des moules 1 et 2 avec les résines modèles

Concernant le remplissage du moule 1 à deux empreintes (2× 120 x 120 x 3mm), nous avons pu constater que la masse initiale de monomère nécessaire à l'obtention d'un remplissage optimale était de 400 g (essai 5, Tableau 21). Sachant que le moule 2 ne comprenant qu'une empreinte (120 x 120 x 5 mm), la

quantité nécessaire pour le remplissage devrait approximativement être deux fois moins importante que pour le moule 1, nous avons donc réalisé des tests avec une masse de 250 g. Les essais ont été concluants (essais 6 et 7, Tableau 21) pour les deux types de résines testées.

Lorsque les résultats sont appliqués au L-lactide (en présence de fibres de verre tissées), on constate que le moule 1 est rempli totalement pour une masse de 400g (Figure 60.a) et que le remplissage complet du moule 2 (Figure 60.b) ne nécessite qu'une masse de 200 g. En ce qui concerne le moule 3 (120 x 120 x 2 mm), la masse initiale de L-lactide conduisant au remplissage complet du moule est de 100 g (Figure 60.c).

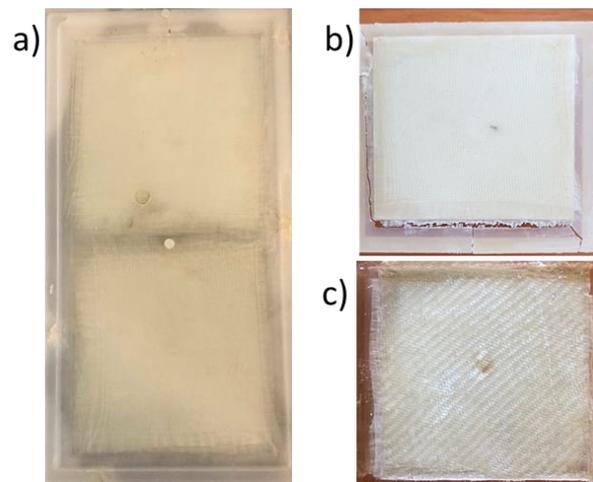


Figure 60. Tests de remplissage des moules avec le L-Lactide en présence de fibres de verre : (a) moule 1, 400 g ; (b) moule 2, 200 g ;(c) moule 3, 100 g

### I.1.2 Optimisation de la quantité de fibres pour le remplissage du moule de RTM

Afin de déterminer la quantité de fibres à utiliser lors de l'élaboration des composites à matrice PLLA en RTM, des essais ont été réalisés sur le L-lactide en présence d'octanoate d'étain comme catalyseur, avec un nombre variable de strates de fibres de verre tissées par empreinte (Tableau 22).

**Tableau 22. Etude de la quantité de fibres nécessaire à un bon remplissage des moules avec le L-Lactide**

Essai	Moule	Nombre de strate	Fibres (%)
8	1	5	28
9	1	6	38
10	1	8	45
11	2	6	32
12	2	7	34
13	1	5	53

Conditions expérimentales: injection sous azote, catalyseur : Sn(Oct)<sub>2</sub>, masse L-LA = 400 g pour le moule 1, 200 g pour le moule 2 et 100 g pour le moule 3. <sup>a</sup> moule 1 (chauffant): deux empreintes 120 mm x 120 mm x 3 mm; moule 2 (sous presse): une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm

L'observation de la coupe transverse en microscopie optique (Figure 61) des échantillons ainsi préparés montre que le nombre de strates nécessaires conduisant à une meilleure répartition du tissu au cœur du composite est de 8 (45 % en poids) (essai 10, Figure 61).

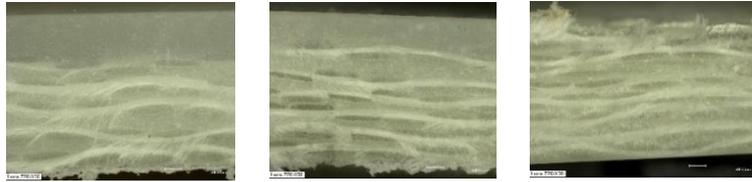


Figure 61. Images obtenues par microscopie optique d'une coupe transversale des composites des essais 8 (gauche), 9 (centre), 10 (droite)

Cependant il a été constaté expérimentalement que pour ce nombre de strates le remplissage du moule 1 n'était pas complet ce qui conduit à une plaque partiellement remplie (Figure 62).

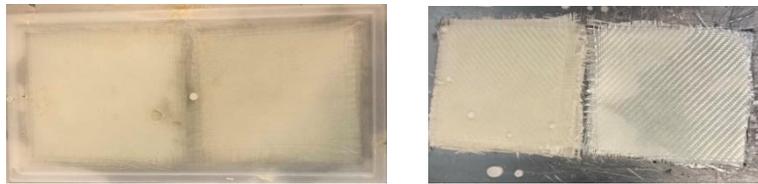


Figure 62. Photos d'un composite pleinement rempli (essai 9) gauche et non rempli droite (essai 10)

Comme nous l'avons décrit précédemment, lors d'un essai RTM, le mélange fondu de L-lactide en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  est injecté dans le moule contenant le renfort au travers d'un tuyau de PTFE. Plus la quantité de renfort est élevée plus le temps nécessaire au bon remplissage du moule et à la bonne imprégnation des fibres augmente, et de ce fait plus le L-lactide fondu séjourne dans le tuyau de PTFE. Hors, au bout d'un certain temps, le L-lactide fondu présent à l'intérieur se solidifie, rendant impossible toute injection même en présence d'une gaine chauffante (voir I.1.4, p 113). Par ses observations, le nombre maximal de strates de fibres de renfort a été fixé à 6 pour les moules 1 (38 % en poids), à 7 pour le moule 2 (34 % en poids) et 5 pour le moule 3 (53 % en poids), quantité permettant d'avoir un remplissage correct du moule tout en conduisant à un composite présentant une répartition homogène des fibres dans l'épaisseur.

### I.1.3 Etalonnage de la chauffe de la cuve et des moules

Nous avons vu précédemment que la quantité initiale de L-lactide à injecter varie entre 100 et 400 g selon la capacité du moule choisi. Cependant, le volume interne de la cuve d'injection est très supérieur à ces quantités puisqu'il est de 7,5 L. Pour éviter d'utiliser une quantité très importante de L-Lactide, des pots en aluminium à usage unique d'une capacité de 1 L ont été utilisés comme contenants et placés à l'intérieur de la cuve d'injection (Figure 63), ceci afin de réduire le volume du milieu réactionnel tout

en permettant l'utilisation de la pale d'agitation. Il a donc fallu trouver un moyen de chauffer les pots en aluminium à une température minimum de 120°C afin de permettre la fusion du L-lactide. Ce verrou technique ne se posait pas avec les résines modèles qui sont liquides à température ambiante. Dans un premier temps, le suivi de la température d'une huile minérale dans le pot en aluminium, placé dans une cheminée en aluminium au fond de la cuve, a été réalisé (Figure 63), la température de consigne ayant été fixée à 200 °C.

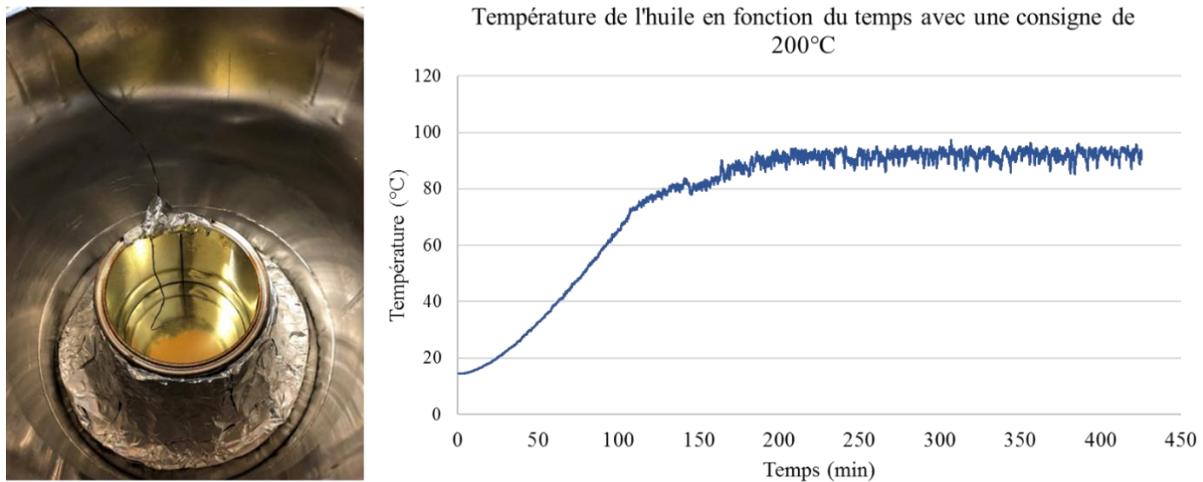


Figure 63. Photo du contenant d'huile placé au fond de la cuve et suivi de la chauffe de l'huile ( $T$  consigne = 200 °C)

On constate que la température maximale pouvant être atteinte est seulement de 93 °C, ce qui ne permettrait pas de faire fondre le L-lactide. Le système de chauffe de la cuve s'effectue par conduction par le fond via la résistance chauffante localisée sous la cuve. Cela entraîne une perte de chaleur élevée et une chauffe peu efficace. Afin de minimiser cette perte de chaleur un isolant (mousse polyuréthane) a été placé entre la cheminée en aluminium et le haut de la cuve (Figure 64).

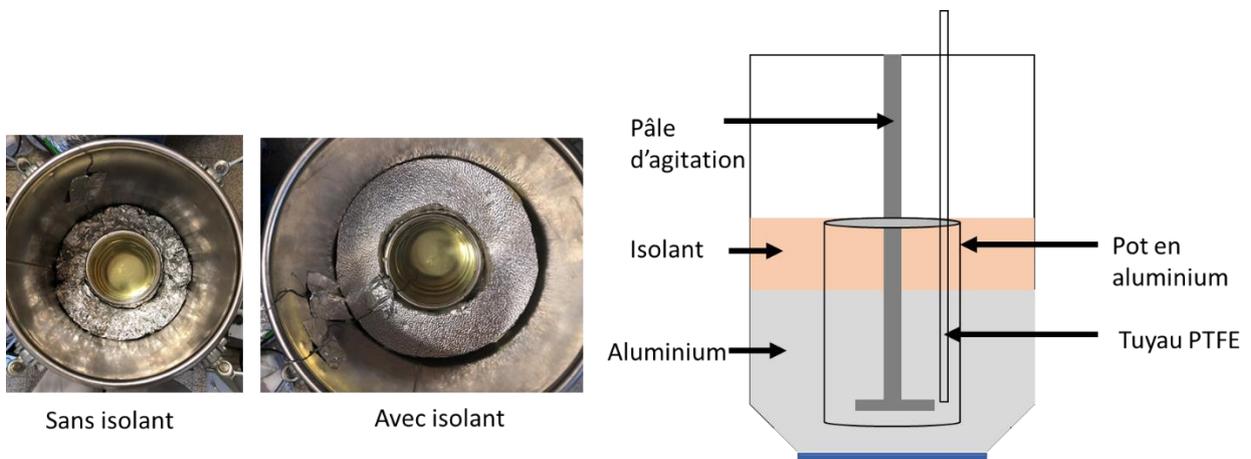


Figure 64. Schéma d'un montage pour l'optimisation de la chauffe de la cuve contenant une cheminée en aluminium surmontée d'un isolant

Le suivi de la température de l'huile minérale a de nouveau été réalisé avec ce nouveau dispositif. La température du fond de la cuve a également été relevée, la température de consigne a été maintenue à 200°C (Figure 65).

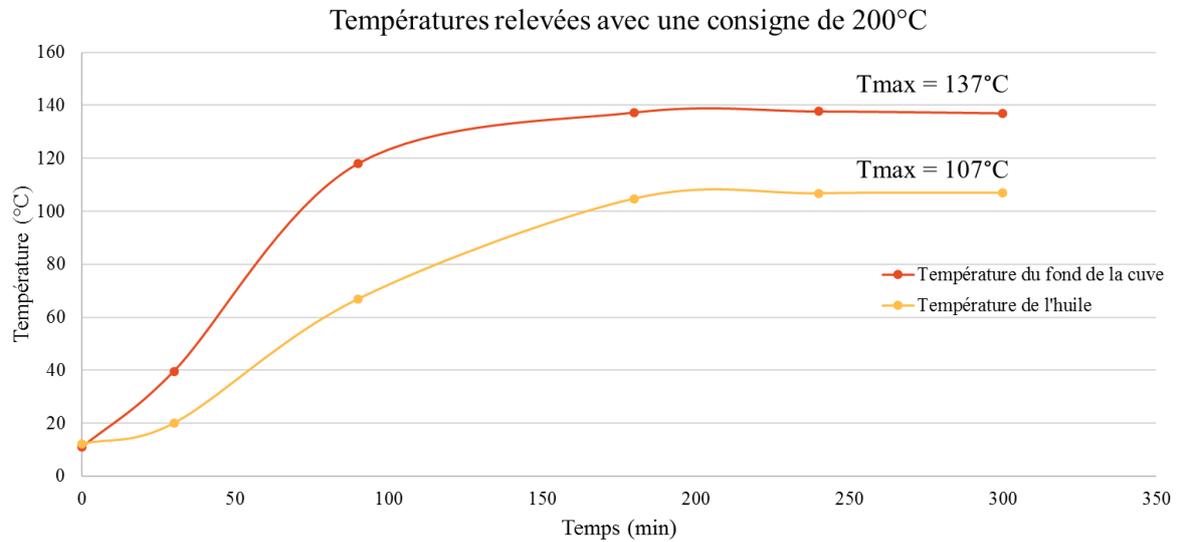


Figure 65. Suivi de la chauffe en fonction du temps pour un montage isolant + cheminée d'aluminium ;

température consigne = 200 °C

On constate que l'utilisation de l'isolant permet de réduire les pertes de chaleur et de se rapprocher de la température visée en augmentant la température de l'huile jusqu'à 107 °C. Ceci n'était cependant pas suffisant, d'autres systèmes ont été mis en place afin d'optimiser encore plus la chauffe du pot d'aluminium : un système double isolant, un système 100 % aluminium et un système à base de sable (Figure 66).

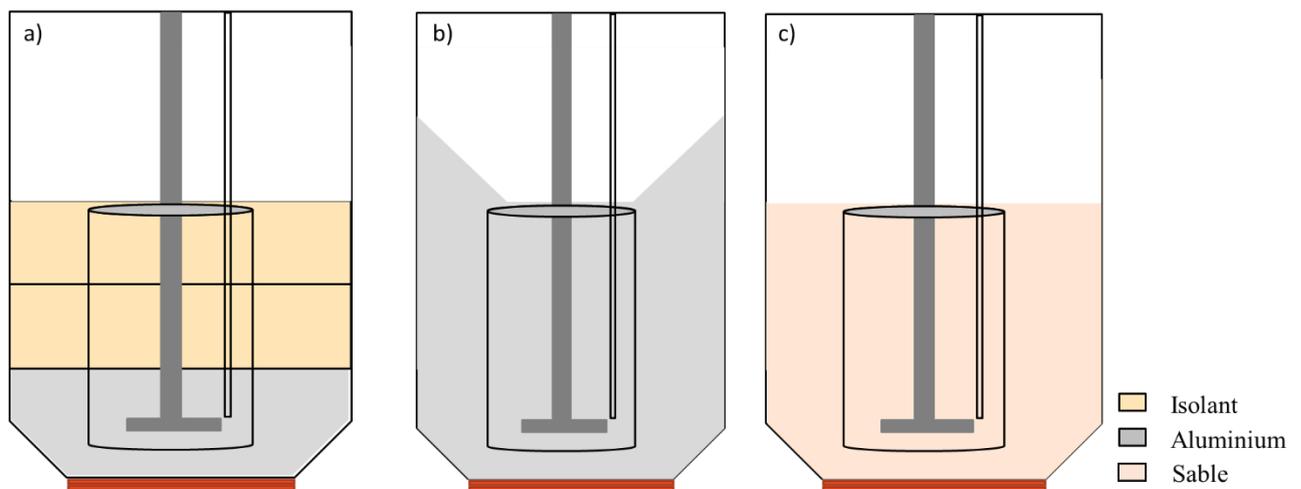


Figure 66. Schéma des montages pour l'optimisation de la chauffe de la cuve : a) double isolant ; b) cheminée d'aluminium ; c) sable

Cependant aucun de ces systèmes n'a permis d'atteindre la température visée de 120°C dans le pot lors de la chauffe à une consigne à 200 °C. Certains de ces systèmes diminuaient même la température maximale obtenue (Figure 94 annexes). Le montage conduisant aux meilleurs résultats étant celui de la cheminée d'aluminium associée à l'isolant simple (Figure 64), de nouveaux tests ont donc été réalisés avec une température de consigne de 250 °C (Figure 67).

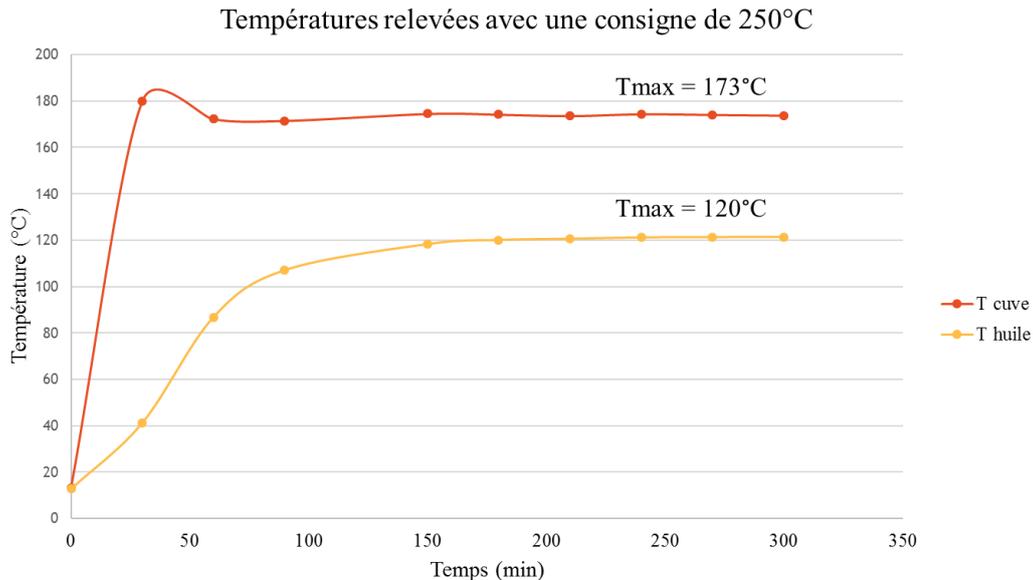


Figure 67. Suivi de la chauffe pour un montage isolant + cheminée d'aluminium ( $T$  consigne = 250 °C)

La température maximale de l'huile dans le pot pouvant être atteinte est de 120 °C, ce qui valide l'objectif fixé. Le temps minimal pour atteindre les 120 °C est de 3h (sans mise sous vide de la cuve).

On constate cependant que la différence entre la température de consigne et celle du fond de la cuve d'injection est très élevée (presque 80 °C) et que le dispositif n'est pas encore optimal et pourrait être amélioré dans de futures études.

### I.1.4 Optimisation de la ligne de transfert

Comme évoqué précédemment, lors des essais RTM, le mélange fondu L-lactide / catalyseur séjournant dans le tuyau de PTFE se solidifie au bout d'un certain temps car ce dernier n'est pas chauffé. Pour pallier ce phénomène et permettre une injection complète, nous avons fait l'acquisition d'une gaine chauffante P.E. Heated Hoses Ltd (Figure 144 annexes) enveloppant le tuyau de PTFE. Cependant, même si le lactide fondu ne se solidifie plus dans le tuyau de PTFE situé à l'intérieur de la gaine, le

phénomène se produit tout de même à l'intérieur de la cuve sur la partie située au-dessus de l'isolant (Figure 68).

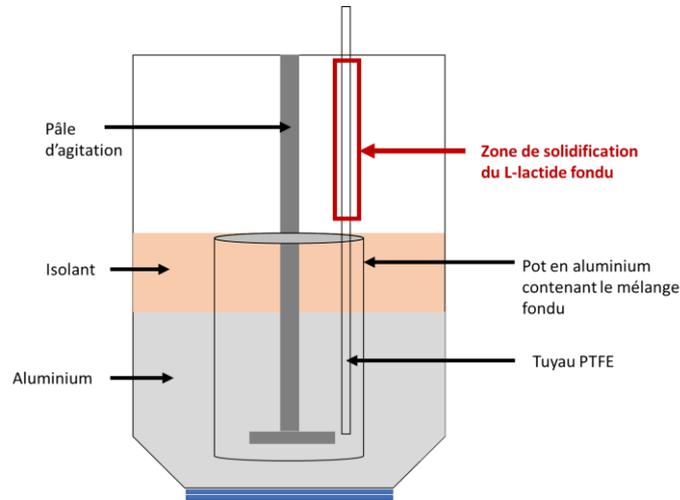


Figure 68. Schéma de la cuve d'injection RTM

L'utilisation de la gaine chauffante n'a pas été poursuivie en raison d'un certain nombre d'inconvénients:

- Le bouchon de lactide solidifié survient lors de tous les essais.
- *La longueur du tuyau PTFE.* La distance minimale entre le moule et le fond de la cuve d'injection nécessite une longueur de tuyau de 95 cm, la gaine chauffante mesurant 2 m son utilisation conduit à une longueur totale de tuyau PTFE de 2m50 (et donc à l'utilisation d'une plus grande quantité initiale de L-lactide pour compenser la quantité perdue dans le tuyau PTFE.
- *La transparence.* La gaine chauffante étant opaque, il n'y a pas possibilité d'observer le passage du mélange fondu de la cuve au moule, ni l'apparition du bouchon de L-lactide solidifié, contrairement au cas où le tuyau PTFE est utilisé seul.

De plus, la solidification du lactide après un remplissage complet du moule pourrait être utile, car elle pourrait permettre l'isolation du moule de toute entrée d'air lors de la déconnection de la cuve d'injection.

### I.1.5 Optimisation de la pression d'injection

Afin d'obtenir un remplissage complet du moule malgré la solidification du L-lactide dans le tuyau de PTFE, il est important d'opérer celui-ci à la bonne pression. En effet, la pression ne doit pas être trop élevée pour éviter une surpression ou un remplissage trop rapide et entraîner une mauvaise imprégnation des fibres, mais elle ne doit pas être trop faible non plus afin d'éviter un remplissage trop lent et conduire à la solidification du lactide dans le tuyau de PTFE avant le remplissage complet du moule. Des tests

ont été réalisés dans ce sens et sont présentés dans le Tableau 23 et les

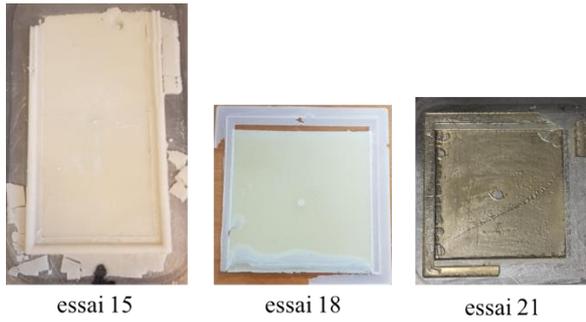


Figure 69 à Figure 71.

**Tableau 23. Optimisation de la pression d'injection pour le remplissage du moule**

Essai	Moule	Fibres	Fibres (%)	Pression (bar)
14	1	-	-	0,5
15	1	-	-	1
16	1	-	-	1,5
17	1	Verre tissé	38	1→1,5
18	2	-	-	1
19	2	-	-	2
20	2	Verre tissé	32	1→1,5
21	3	-	-	1
22	3	-	-	2
23	3	Verre tissé	28	1→1,5

Conditions expérimentales: injection sous azote, catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub>, masse L-LA = 400 g pour le moule 1, 200 g pour le moule 2 et 100 g pour le moule 3. <sup>a</sup> moule 1 (chauffant): deux empreintes 120 mm x 120 mm x 3 mm; moule 2 (sous presse): une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm ; moule 3 (sous presse) : une empreinte 120 mm x 120 mm x 2 mm.

La pression d'injection permettant un remplissage complet de l'empreinte sans entrainer de fuites au niveau du moule (du fait de la surpression) est de 1 bar en l'absence de fibres et ce quel que soit le moule utilisé (essais 15, 18 et 21, Figure 69).

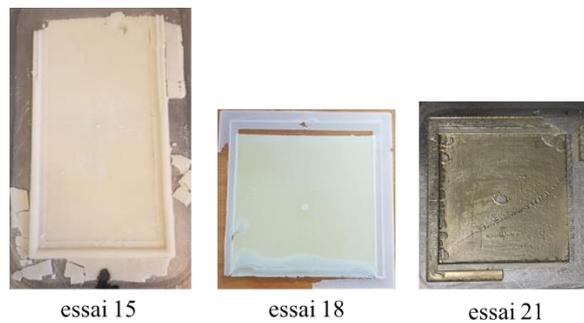


Figure 69. Essais réalisés avec du L-Lactide à P = 1 bar en absence de fibres

En effet, avec des pressions supérieures ou inférieures la plaque de polylactide est soit incomplète, soit elle présente des zones non remplies (14, 16, 19 et 22, Figure 70).

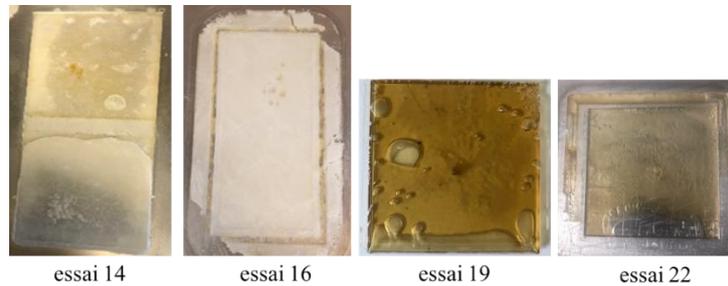


Figure 70. Essais réalisés avec du L-Lactide à  $P \neq 1$  bar en absence de fibres

Lorsque la pression d'injection de 1 bar est utilisée en présence de fibres (6 strates : 32-38 % en poids pour les moules 1 et 2 ; et 5 strates : 53 % en poids pour le moule 3), elle conduit également à l'obtention d'une pièce de composite complète (essai 17, 20 et 23, Figure 71). Il est à noter qu'expérimentalement, une fois le mélange sorti du moule, la pression est augmentée graduellement jusqu'à 1,5 bar, pour accentuer l'imprégnation, jusqu'à la solidification du lactide dans les tuyaux de PTFE.

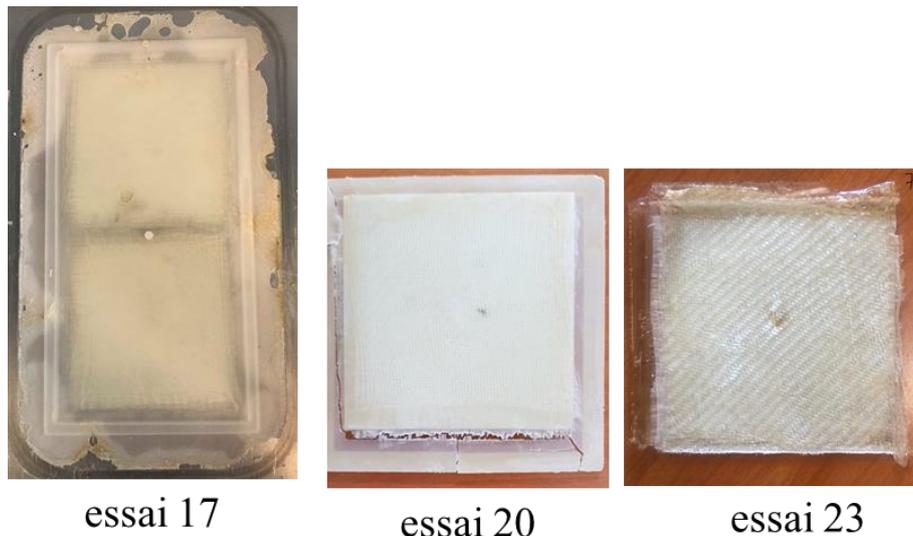


Figure 71. Essais réalisés avec du L-Lactide à  $P = 1$  bar en présence de fibres

## I.2. Détermination d'un mode opératoire type

Suite aux différents essais réalisés dans le but d'adapter le procédé RTM à l'élaboration de composites PLLA par polymérisation *in situ* du L-lactide, un mode opératoire type a pu être établi (chapitre 2 section II.2 p 66). La cuve d'injection doit être mise en chauffe à une température consigne de 250 °C, au minimum 3 h avant le début de l'essai. Le temps minimal de chauffe du L-lactide dans la cuve pour

une fusion complète dépend de la quantité de monomère et est de 60 min dans le cas de l'utilisation du moule 1, 45 min pour le moule 2 et 30 min pour le moule 3. La pression d'injection appliquée est de 1 bar en l'absence de renfort et de 1 à 1,5 bars en présence de renfort. Tous les différents essais réalisés dans cette thèse ont été conduits en suivant ce protocole. Un protocole plus détaillé est présenté dans le chapitre 2 qui traite des aspects expérimentaux de ce travail de thèse.

## **II. Préparation de composites à matrice PLLA/fibre de verre par procédés RTM avec l'octanoate d'étain**

Le protocole pour l'utilisation du L-lactide en RTM ayant été validé, nous avons étudié la synthèse de composites PLLA/fibre de verre en RTM, par polymérisation du L-lactide en présence d'octanoate d'étain  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . En effet, comme mentionné dans le chapitre bibliographique de cette thèse, l'octanoate d'étain est connu comme étant le catalyseur métallique de référence pour la polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide. Il est utilisé industriellement pour la synthèse du PLLA car il est commercial et à faible coût et surtout parce qu'il présente une activité très élevée et conduit à des polylactides de hautes masses molaires (supérieures à  $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).<sup>167</sup> En effet, comme attendu, ce dernier a montré l'activité la plus intéressante lors de l'étude préliminaire conduite à petite échelle présentée dans le chapitre 3. Ce catalyseur a donc été utilisé lors des premiers essais d'élaboration des composites PLLA/fibres de verre en RTM. Concernant le renfort, nous avons mis en évidence lors des études préliminaires que les fibres dont la présence avait le moins d'impact sur la polymérisation en masse du L-Lactide étaient les fibres de verre tissées. C'est donc ce renfort qui a été utilisé lors des premiers essais de transposition au procédé RTM.

### **II.1. Essais RTM dans les conditions de polymérisation sélectionnées suite aux essais préliminaires en ballon.**

Lors des études préliminaires en ballon (chapitre 3) il a été conclu que les ratios optimaux en monomère par rapport au catalyseur  $[\text{L-LA}]/[\text{Sn}]$  qui semblent compatibles avec le procédé RTM étaient de 1000 et 2000 équivalents, car ils remplissaient le maximum de conditions :

- la polymérisation en masse du L-Lactide était peu avancée à  $120^\circ\text{C}$  ce qui permet la fusion du L-Lactide dans la cuve et l'injection du mélange dans le moule sans risque de prise en masse du milieu.

- lors de l'étape de polymérisation en masse du L-lactide dans le moule, ces ratios permettent d'atteindre de hautes conversions et de produire des matrices polylactides de haute masses molaires (plus de 83 % de conversion et  $M_n$  supérieures à 121 000 g.mol<sup>-1</sup> en moins de 12 min).

En ce qui concerne les températures à appliquer dans les moules pour la polymérisation de la matrice, il a été montré qu'il est possible d'injecter le mélange liquide monomère/catalyseur dans un moule chauffé à 120 °C et d'augmenter ensuite à la température jusqu'à une température optimale de polymérisation (*i.e.* 185 °C pour Sn(Oct)<sub>2</sub>) après injection ou d'injecter directement dans un moule pré-chauffé à 160 °C. Les résultats des essais de transposition de ces réactions de polymérisation en masse en procédé RTM sont présentés dans le Tableau 24. Les premiers essais ont été conduits en l'absence de fibres dans les moules afin de valider les ratios en monomère et les températures définies en ballon.

**Tableau 24. Essais de transposition des polymérisations en masse au procédé RTM**

Essai	[L-LA] / [Sn]	T (°C)	Temps (min) <sup>a</sup>	Fibres (%) <sup>b</sup>	Conversion (%) <sup>c</sup>	$M_n$ (CES) <sup>d</sup>	$\bar{D}$ <sup>d</sup>
24	2000	160	120	-	78	nd	nd
25	1000	120→185	120	-	96	22 260	1,28
26	2000	120→185	180	-	91	18 380	1,17
27	2000	120→185	180	26	98	35 320	1,24

Conditions expérimentales: injection sous azote, catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub>, masse L-LA = 400 g dans le moule 1 ; moule 1 (chauffant) : deux empreintes 120 mm x 120 mm x 3 mm ; <sup>a</sup>durée entre la fin de l'injection et l'arrêt de la chauffe ; <sup>b</sup>% fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>c</sup>déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>. <sup>d</sup>déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C, avec détection MALLS dn/dc = 0,023 ; nd : non déterminé.

Lorsque le mélange monomère/catalyseur est injecté dans un moule pré-chauffé à 160 °C (essai 24), une conversion de 78 % pour 2 h de réaction est obtenue contrairement aux essais préliminaires réalisés en ballon où une conversion de 87 % avait été obtenue en 35 min seulement. Ceci indique que la montée en échelle de la réaction ainsi que la chauffe qui n'est pas la même dans un moule que dans un ballon de petite taille a un effet très important sur le temps de réaction. Concernant les essais lors desquels on injecte le mélange dans un moule à 120 °C puis où on augmente la température jusqu'à 185 °C (essai 25 et 26), on constate que le temps nécessaire pour atteindre 90 % de conversion est trois fois plus long que pour les essais réalisés en ballon.

De plus les masses molaires des polylactides finaux sont très inférieures à celles obtenues en ballon. En effet elles ne dépassent pas 37 000 g.mol<sup>-1</sup> alors qu'elles atteignaient 106 000 g.mol<sup>-1</sup> pour les synthèses en ballon.

Des essais en présence de fibres de verre tissées (26 % en masse, essai 27) ont ensuite été conduits, toujours dans le moule 1 pour ne pas rajouter un changement de paramètre supplémentaire. La présence des fibres semble conduire à une conversion et une masse molaire supérieures à celles obtenues sans fibres, (essai 27 vs essai 26). Les dispersités en revanche sont toujours assez faibles (inférieures à 1,3).

On peut supposer que cette différence entre les résultats en présence et en absence de renfort, est due à une atmosphère différente dans les deux moules. En effet le moule 1 (moule chauffant) est fermé manuellement par serrage de vis durant sa mise sous vide. On peut supposer que lors des essais sans renfort (essais 25 et 26) le moule n'était pas fermé hermétiquement ce qui conduirait à une diminution de l'activité du catalyseur et des masses molaires.

Cette hypothèse (atmosphère du moule) pourrait également expliquer la différence entre les résultats obtenus en RTM et en ballon car l'atmosphère dans l'appareillage RTM est beaucoup moins contrôlée par rapport à celle d'une boîte à gants ( $O_2$  et  $H_2O < 1\text{ppm}$ ) où ont été réalisés les essais en ballon.

## II.2. Essais RTM réalisés en présence de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ à $185\text{ }^\circ\text{C}$

Les premiers essais de transposition en RTM ayant montré que la polymérisation du L-lactide était beaucoup plus lente dans le moule qu'en ballon, les essais suivants ont été réalisés par injection du mélange dans un moule préalablement chauffé à  $185\text{ }^\circ\text{C}$  (température où le catalyseur présente une activité adaptée au regard de précédents travaux conduits en extrusion réactive <sup>169</sup>). Les premiers essais en RTM de polymérisation du L-lactide avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  à  $185\text{ }^\circ\text{C}$  sont présentés dans le Tableau 25.

**Tableau 25. Polymérisation en masse du L-lactide en RTM avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  à  $185\text{ }^\circ\text{C}$**

Essai	[L-LA] / [Sn]	Temps (min) <sup>a</sup>	Fibres (%) <sup>b</sup>	Conversion (%) <sup>c</sup>	$M_n$ (CES) <sup>d</sup>	$\bar{D}$ <sup>d</sup>
28	1000	120	-	97	19 780	1,34
29	2000	180	-	98	31 870	1,34
30	2000	180	53	96	29 350	1,29

Conditions expérimentales: injection sous azote, masse L-LA = 100 g pour le moule 3, moule 3 (sous presse) : une empreinte 120 mm x 120 mm x 2 mm ; <sup>a</sup> durée entre la fin de l'injection et l'arrêt de la chauffe ; <sup>b</sup> % fibres = [masse fibre / masse plaque] ; <sup>c</sup> déterminé par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ , <sup>d</sup> déterminé par CES dans  $\text{CHCl}_3$  à  $20\text{ }^\circ\text{C}$  avec détection MALLS  $dn/dc = 0,023$

Les temps de polymérisation ont été choisis arbitrairement en fonction des résultats obtenus lors des essais 25 et 26 qui conduisaient à des conversions supérieures à 90 %. On peut donc supposer qu'en travaillant directement à  $185\text{ }^\circ\text{C}$  au lieu de chauffer progressivement le moule, de meilleures conversions pourraient être atteintes pour des temps de réaction similaires. En effet une matrice PLLA avec seulement 91% de conversion (essai 26) présente un taux de L-lactide résiduel beaucoup trop élevé ce qui n'est pas satisfaisant car cela nuirait aux propriétés mécaniques du composite final. De plus, suite à l'hypothèse d'un moule 1 non hermétiquement fermé lors de l'essais 26, la polymérisation à  $185\text{ }^\circ\text{C}$  a été réalisée en RTM avec le moule 2 (moule fermé par pression de la presse), afin de limiter l'influence de l'opérateur.

Lorsque la polymérisation est réalisée avec un isotherme à  $185\text{ }^\circ\text{C}$ , des conversions plus élevées allant jusqu'à 98 % sont en effet obtenues (essai 28 à 30 vs. essai 25 à 27). Concernant les masses molaires (Figure 95 et Figure 96 annexes), on constate que pour un ratio [L-LA]/[Sn] de 2000 équivalents, les

masses molaires sont quasiment doublées dans ces conditions expérimentales (essai 29 vs 26). Lorsque la réaction est conduite en présence de fibres, des résultats quasi identiques à ceux obtenus précédemment en chauffant le moule graduellement sont obtenus, ce qui indique qu'il n'y pas d'effet notable sur le mode de chauffe ou sur le choix du moule (essai 30 en moule 2 vs essai 27 moule 1).

Les résultats des études à température variable et en isotherme (Tableau 24 et Tableau 25) ne semblent pas mettre en évidence d'effet notables sur les masses molaires, ni la taille du moule ou son type de chauffe (chauffe par le moule directement ou par conduction sous la presse). Néanmoins, même si l'ensemble de ces essais montre la faisabilité de l'obtention de composites à matrice PLLA renforcés par des fibres de verre par procédé RTM, les masses molaires des matrices restent beaucoup trop faibles pour de potentielles applications durables.

Afin d'augmenter les masses molaires des matrices polylactides des composites obtenus en RTM, nous avons choisi d'essayer d'améliorer l'atmosphère au sein de l'appareillage, afin d'augmenter l'efficacité du catalyseur en réduisant les réactions parasites qui peuvent se produire en présence d'impuretés (transfert de chaîne, terminaison de la réaction par hydrolyse...). Pour se faire les mêmes essais ont été réalisés sous vide dynamique dans le moule, afin de maintenir le moule hermétiquement fermé et d'assurer une atmosphère aussi pure que possible. Ce type de procédé par Resin Transfer Molding dans lequel le vide dynamique est appliqué en sortie de moule est qualifié de Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding (VARTM).<sup>62</sup>

### **II.3. Optimisation du procédé RTM: moulage par transfert de résine assisté par le vide (VARTM)**

Les premiers essais de polymérisation en masse du L-lactide en procédé RTM ont conduit à de hautes conversions de la réaction (supérieures à 98 %) pour des temps inférieurs ou égaux à 3 h, mais dont les PLLAs résultants présentent des masses molaires assez faibles (inférieures à 35 000 g.mol<sup>-1</sup>) ce qui n'est pas suffisant pour envisager des applications pour ces composites. Afin d'affirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une différence entre les résultats obtenus en ballon et en RTM, qui serait inhérente à la pureté de l'atmosphère dans l'appareillage du procédé RTM, les mêmes essais ont été réalisés en appliquant un vide dynamique constant en sortie de moule. Ce procédé est appelé VARTM, pour vacuum-assisted RTM. Il est généralement utilisé dans le cas de résines très visqueuses, où l'injection par gaz comprimé peut s'avérer difficile. <sup>62</sup> Dans notre cas son utilisation permettra d'inertier plus efficacement l'atmosphère du moule.

### II.3.1 Polymérisation par VARTM en absence de renfort

Les essais de polymérisation en masse du L-lactide par procédé VARTM ont dans un premier temps été réalisés en l'absence de renfort. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

**Tableau 26. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM sans renfort**

Essai	[L-LA] /[M]	Température (°C)	Temps (min) <sup>a</sup>	Conversion (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (CES) <sup>c</sup>	$D$ <sup>c</sup>
31	1000	185	30	94	63 300	1,38
32	2000	185	60	93	57 400	1,37
33	2000	185	120	96	55 500	1,44
34	2000	150	300	97	44 500	1,37
35	5000	185	120	91	87 800	1,41

Conditions expérimentales: injection sous azote, catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub>, masse L-LA = 200 g pour le moule 2. moule 2 (sous prese): une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm. <sup>a</sup>durée entre la fin de l'injection et l'arrêt de la chauffe. <sup>b</sup>déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub>. <sup>c</sup>déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C avec détection MALLS dn/dc = 0,023.

Lorsque l'on travaille à 185 °C en VARTM, pour des ratios [L-LA]/[Sn] de 1000 et 2000 équivalents (essais 31 à 33), des conversions allant jusqu'à 96 % peuvent être obtenues pour des temps de moins de 2 h, tandis qu'en RTM les mêmes résultats étaient atteints pour des temps 1,5 fois supérieurs (essai 31 et 33 vs essai 28 et 29). Il est à noter qu'à 2000 équivalents doubler le temps de réaction permet d'augmenter la conversion de 3 % (essai 32 vs essai 33), ce qui n'est pas négligeable sachant l'influence que peut avoir le L-lactide résiduel sur les propriétés finales du matériau. De plus, comme attendu, les masses molaires des polylactides synthétisés en VARTM (Figure 97 à Figure 99 annexes) augmentent fortement en comparaison de celles obtenues en RTM et peuvent atteindre 63 000 g.mol<sup>-1</sup>. Ces résultats semblent démontrer que la pureté de l'atmosphère est donc bien un paramètre déterminant qui joue un effet primordial sur la polymérisation dans le procédé.

Afin d'atteindre des masses molaires encore plus élevées, s'approchant des résultats obtenus en ballon, nous nous sommes intéressés à une technique de polymérisation appelée SSP (Solid State Polymerization) ou polymérisation à l'état solide. Cette polymérisation en masse du L-lactide s'effectue à une température située en dessous de la température de fusion du polylactide et peut conduire à de hautes conversions, et à des polylactides présentant de fortes masses molaires et des cristallinités

supérieures aux matériaux obtenus par polymérisation en masse classique.<sup>181</sup> La SSP est généralement réalisée en 2 étapes : premièrement la synthèse d'un prépolymère de faible masse molaire, suivie d'une post-polymérisation à une température comprise entre la transition vitreuse et la température de fusion du polymère.

Dans notre cas on peut considérer que la première étape correspond à la polymérisation qui s'effectue dans la cuve d'injection lors de la mise fusion du L-lactide. La deuxième étape correspondrait à la polymérisation dans le moule, de ce fait des tests ont été réalisés à 150 °C (essai 34), température en dessous de la température de fusion du PLLA et au-dessus de la température de fusion du monomère (110 °C).

Il s'est avéré que dans notre cas cela n'a pas permis d'augmenter les masses molaires (essai 34 vs essai 32), comme dans le cas de l'étude de Shinno *et al* qui avaient utilisé la SSP comme méthode pour réduire le pourcentage de monomère résiduel.<sup>182</sup> En effet, comme l'ont démontré Katiyar et Nanavati, l'augmentation de la masse molaire ne survient que si le pré-PLLA contient des groupements terminaux hydroxyle et acide carboxylique réactifs.<sup>183</sup> Dans ce cas il semble nécessaire soit d'utiliser un système catalytique pluri-composants en bulk (ex : Zn(OLLA)<sub>2</sub>/Sn(Oct)<sub>2</sub>-OLLA-lactide<sup>183</sup> ou chlorure d'étain dihydraté/acide p-toluène sulfonique<sup>184</sup>) soit de travailler en milieu solvant pour la seconde étape (ex : catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub>, seconde étape dans le toluène<sup>185</sup>). De plus le pré-PLLA doit être broyé avant la deuxième étape, ce qui est impossible dans notre cas.

Une autre alternative pour augmenter les masses molaires des polylactides synthétisés en VARTM est l'utilisation d'un ratio en monomère plus élevé. Un ratio [L-LA]/[Sn] de 5000 équivalents, qui n'avait pas été sélectionné en priorité lors des essais préliminaires en ballon, du fait d'une cinétique de polymérisation plus lente que ces homologues à 1000 et 2000 équivalents, a donc été testé en VARTM (essai 35). Une conversion de 91 % est obtenue pour un temps deux à quatre fois plus long que lors des essais à 2000 et 1000 équivalents, respectivement (essai 35 vs essais 32 et 31), mais la masse molaire résultante ( Figure 101 annexes) est supérieure à 87 000 g.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles pouvant être obtenues en extrusion réactive.<sup>186</sup> En ce qui concerne les dispersités des polylactides synthétisés, leurs valeurs sont assez faibles (inférieures à 1,45) et du même ordre de grandeur que celles obtenues en ballon.

Dans cette étude, l'utilisation du vide en complément du RTM nous a permis d'inert plus efficacement l'atmosphère dans le moule et de ce fait d'augmenter significativement les masses molaires des polylactides finaux. La seconde stratégie qui consistait à diminuer la température de polymérisation à 150°C au lieu de 185°C n'a cependant pas permis d'augmenter d'avantage ces masses.

### II.3.2 Polymérisation par VARTM en présence de fibres de verre tissées

A la suite des essais en l'absence de renfort, la polymérisation en masse du L-lactide en VARTM en présence de fibres de verre tissées a été étudiée. Les résultats de ces tests sont présentés dans le Tableau 27.

**Tableau 27. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM en présence de fibres de verre tissées**

Essai	[L-LA] / [Sn]	Moule <sup>a</sup>	Fibres	Fibres (%) <sup>b</sup>	Temps (min) <sup>c</sup>	Conversion (%) <sup>d</sup>	$M_n$ (CES) <sup>e</sup>	$\bar{D}$ <sup>e</sup>
31	1000	2	-	-	30	94	63 300	1,38
36	1000	2	6FVT	32	30	93	43 900	1,27
32	2000	2	-	-	60	93	57 400	1,37
37	2000	2	6 FVT	31	60	96	72 500	1,31
38	2000	1	6FVT	38	180	97	78 550	1,33
39	2000	2	7 FVT	34	60	96	80 900	1,26
35	5000	2	-	-	120	91	87 800	1,41
40	5000	2	6 FVT	30	130	90	45 200	1,47

Conditions expérimentales: injection sous azote, catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub>, masse L-LA = 400 g pour le moule 1 et 200 g pour le moule 2. T = 185 °C <sup>a</sup> moule 1 (chauffant) : deux empreintes 120 mm x 120 mm x 3 mm; moule 2 (sous presse) : une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm. <sup>b</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] <sup>c</sup> durée entre la fin de l'injection et l'arrêt de la chauffe. <sup>d</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> <sup>e</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C avec détection MALLS dn/dc = 0,023.

La présence des fibres de verre tissées ne semble avoir aucune influence sur l'activité du catalyseur, car des taux de conversion du même ordre de grandeur sont obtenus pour des temps identiques aux réactions conduites en l'absence de renfort. Cependant on constate que leur présence a cette fois un impact sur les masses molaires des PLLAs synthétisés en VARTM. Pour rappel, aucune influence sur ce paramètre n'avait été observé lors des premiers essais en RTM classique (tableau 25, essais 29 et 30). Dans le cas présent, lorsque le catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub> est utilisé avec un ratio [L-LA]/[Sn] de 1000 et 5000 équivalents, la polymérisation en masse du L-lactide en présence de fibres de verre tissées conduit à des masses molaires inférieures (Figure 102 et Figure 106 annexes) en comparaison des essais en l'absence de renfort (essai 36 vs essai 31, et essai 40 vs essai 35, respectivement), et ne dépassant pas 45 200 g.mol<sup>-1</sup>. En revanche, pour un ratio [L-LA]/[Sn] de 2000 équivalents, l'effet inverse est observé, les masses molaires des matrices composites (Figure 103 à Figure 105 annexes) sont bien supérieures à celle de la matrice seule (essai 37 à 39 vs essai 32) et peuvent atteindre jusqu'à 80 900 g.mol<sup>-1</sup> (essai 39). D'une manière générale l'utilisation de ces fibres semble avoir peu d'influence sur les dispersités des matrices composites, car ces dernières sont toujours assez faibles (inférieures à 1,47), et diffèrent peu de celles obtenues en absence de renfort.

Cette différence de tendance entre ces divers ratios [L-LA]/[Sn] est assez surprenante du fait que le même mode opératoire, le même type de moule et le même taux en fibres tissées aient été utilisés, la seule variation entre les différents essais étant la quantité de catalyseur. De plus, les résultats obtenus en ballon dans le chapitre 3 montraient plutôt une diminution des masses molaires pour les réactions conduites en présence de fibres. Il subsiste donc un doute sur les résultats de l'essai 32 en l'absence de fibres de verre, et cet essai devra être répété. Il n'a malheureusement pas été possible de le faire étant donné que les résultats CES en chloroforme conduits hors du laboratoire en prestation externe ont été obtenus en toute fin de thèse sur les derniers prototypes de composites, mettant en exergue ce résultat qui ne coïncide pas avec la tendance générale. Il est à noter qu'avec le temps nous avons pu observer que l'utilisation du moule 1 nécessitait un temps de polymérisation de plus en plus long qu'au début de la thèse (ici trois fois plus long) en raison du vieillissement du moule. En effet au gré de l'utilisation de ce dernier la distance entre les résistances chauffantes et le bas du moule, s'est accentuée (déformation de la plaque inférieure la rendant convexe) ce qui a entraîné une réduction de la conduction thermique. De plus dans le cas de l'essai 36, la totalité de la surface de l'empreinte n'a pas été remplie (le lactide s'étant solidifié dans le tuyau PTFE avant le remplissage total du moule).

### **II.3.3 Comparaison des résultats de polymérisation *in situ* obtenus en VARTM avec ceux obtenus dans la littérature**

Les conversions des réactions de polymérisation et les masses molaires des PLLAs obtenus lors de nos essais VARTM, se rapprochent voire dépassent certains résultats obtenus dans des procédés par moulage par transfert pour la polymérisation *in situ* d'autres types de monomères. En effet, la polymérisation d'oligomères cycliques de butylène téréphtalate réalisée avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et en présence de fibres de verre, conduit à des PBT avec des conversions supérieures à 90 % et de masses molaires allant jusqu'à  $29\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec des temps de polymérisation de 30 min.<sup>8</sup> La polymérisation anionique du caprolactame en RTM conduit quant à elle, à des conversions supérieures à 95 % et à des masses molaires pouvant atteindre  $69\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour des temps de réaction allant de 5 à 45 min selon le type d'amorceur et la température étudiée.<sup>10</sup> On distingue également la polymérisation du méthacrylate de méthyle qui donne lieu à un PMMA de  $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et avec des conversions avoisinant les 100 %, pour un temps de polymérisation total de 4h30.<sup>187</sup> Les masses molaires les plus élevées sont celles obtenues pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en procédé RTM qui sont de  $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cependant les temps de polymérisation sont de l'ordre de 24 h et la synthèse d'oligomères de PCL a été effectuée au préalable.<sup>11</sup>

## II.4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons démontré que la polymérisation du L-lactide en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  comme catalyseur était possible en procédé RTM pour les trois moules utilisés, et avons réussi à concevoir les tout premiers prototypes de composites PLLA/fibres de verre par ce procédé. Les conditions déterminées lors des essais préliminaires en ballon à l'échelle du gramme ont été ajustées afin d'optimiser les résultats lors de la transposition au procédé. Ainsi, les problèmes liés à la pureté de l'atmosphère dans moule et qui induisaient une baisse de l'activité du catalyseur ont pu être résolus via l'application en sortie de moule d'un vide dynamique de  $-1\text{ bar}$ , ce procédé étant connu sous le nom de VARTM. En absence de renfort, des conversions supérieures à 90 % et des matrices polylactides de masses molaires pouvant atteindre les  $88\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec des dispersités faibles ont pu être obtenues pour des temps de polymérisation inférieurs à 2 heures.

Lors de l'utilisation de fibres de verre tissées comme renfort, l'activité du catalyseur reste inchangée. Les matrices polylactides des composites synthétisés présentent également des conversions supérieures à 90 % pour des temps inférieurs à 2 heures. En présence des fibres de verre les masses molaires des matrices composites peuvent atteindre  $81\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec des dispersités assez faibles.

Les polylactides et composites synthétisés par RTM et VARTM ont par la suite été caractérisés thermiquement (DSC), structuralement (Microscopie optique et RX) et mécaniquement (essais de traction uniaxiale).

## III. Caractérisation des polylactides synthétisés en RTM et VARTM

Une fois les premiers composites à matrice polylactide obtenus, nous nous sommes intéressés aux propriétés intrinsèques de ces matériaux. Tout d'abord nous avons étudié qualitativement l'imprégnation des fibres, car la présence de trous et vides a un impact direct sur les propriétés mécaniques du matériau composite. Par la suite, les propriétés thermiques et structurales des matrices PLLAs, renforcées ou non, ont été étudiées par DSC et WAXS, afin de connaître d'une part l'influence du vide appliqué en VARTM comparé au procédé RTM classique et d'autre part l'influence de la présence des fibres de verre tissées sur les propriétés finales. Pour finir nous avons étudiés certaines propriétés mécaniques des matériaux, à savoir la résistance à la traction, la rigidité et l'allongement à la rupture.

### III.1. Etude de l'imprégnation des fibres

Afin de vérifier la qualité d'imprégnation des fibres de verre tissées par la matrice PLLA, les composites obtenus par RTM et VARTM ont été analysés par microscopie optique, sur une coupe transversale effectuée au cœur du matériau. Ces composites sont regroupés dans le Tableau 28 et les images de leur coupes transversales sont présentées Figure 72 à 74.

**Tableau 28. Composites analysés en microscopie optique**

Essai	Moule <sup>a</sup>	L-LA résiduel (%)	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Fibres (nombre)	fibres (%) <sub>b</sub>
27	1	2	35 320	5	26
38	1	3	78 550	6	38
36	2	7	43 900	6	32
37	2	4	72 500	6	31
40	2	10	45 200	6	30
39	2	4	80 900	7	34
30	3	4	29 350	5	53

Conditions expérimentales: injection sous azote, catalyseur : Sn(Oct)<sub>2</sub>, masse L-LA = 400 g pour le moule 1, 200 g pour le moule 2 et 100 g pour le moule 3. T = 185 °C. <sup>a</sup> moule 1 (chauffant): deux empreintes 120 mm x 120 mm x 3 mm; moule 2 (sous presse): une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm ; moule 3 (sous presse) : une empreinte 120 mm x 120 mm x 2 mm ; <sup>b</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque]

Les composites synthétisés dans le moule 1, moule chauffant constitué de deux empreintes 120 mm x 120 mm x 3 mm (essai 27 et 38), présentent une imprégnation totale des fibres par la matrice (Figure 72). En effet on constate que cette dernière enrobe parfaitement jusqu'à l'échelle du micromètre les fibres transversales ou longitudinales du sergé et se dispose équitablement entre les couches de strates. Cependant bien que la distance entre les différentes strates semble équivalente, la globalité du renfort se situe dans la partie basse de l'empreinte, ce qui conduit à une couche assez importante de matrice superficielle. Comme mentionné dans la section I de ce chapitre où la quantité de fibres dans le moule a été étudiée, plus le taux en fibres est élevé plus la couche matricielle superficielle est réduite (essai 27 vs essai 38 Figure 72).

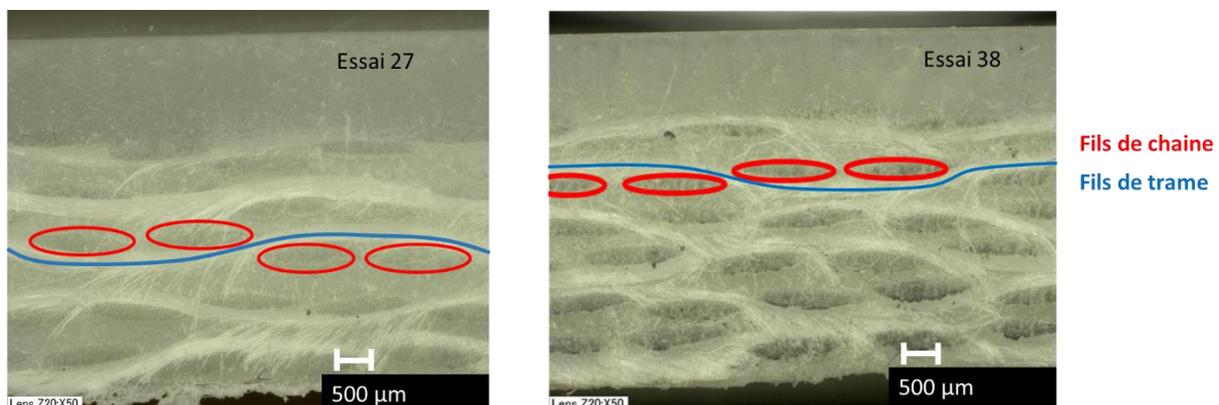


Figure 72. Coupe transversale des essais 27 et 38 analysés en microscopie optique

En ce qui concerne les composites préparés dans le moule 2, moule sous presse constitué d'une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm, (Figure 73), on constate également que l'imprégnation des fibres transversales et longitudinales par la matrice est excellente, à l'exception de l'essai 36, où quelques micro-vides peuvent être observés à divers endroits de la plaque, de manière assez aléatoire. Rappelons que dans le cas de cet essai la totalité de la surface de l'empreinte n'avait pas été rempli, le remplissage n'ayant pas été complet, ceci pourrait expliquer la présence de ces trous au cœur de la plaque. On constate à nouveau que plus le taux en renfort augmente, plus l'épaisseur de la matrice superficielle diminue.

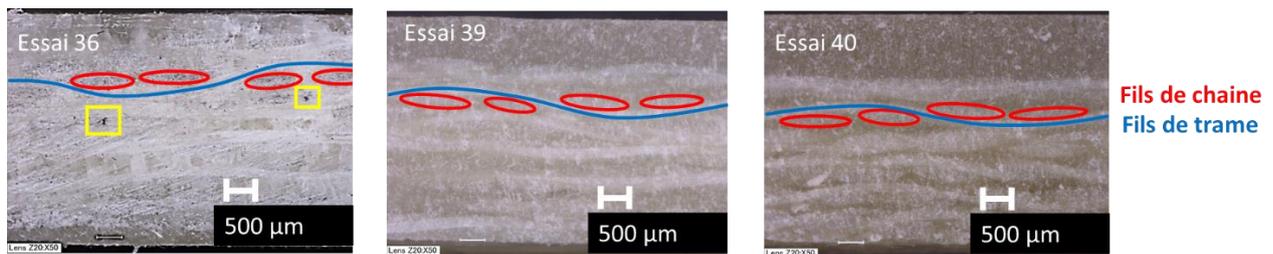


Figure 73. Coupe transversale des composites des essais 36, 39 et 40 analysés en microscopie optique

L'image de la coupe transversale de l'essai réalisé avec le moule 3, moule sous presse constitué d'une empreinte 120 mm x 120 mm x 2 mm (Figure 74) témoigne également de la parfaite imprégnation à l'échelle du micromètre des fibres du sergé, de plus l'optimisation du remplissage du moule a permis de travailler avec un taux de fibres conduisant à l'obtention d'une faible couche de matrice en surface.

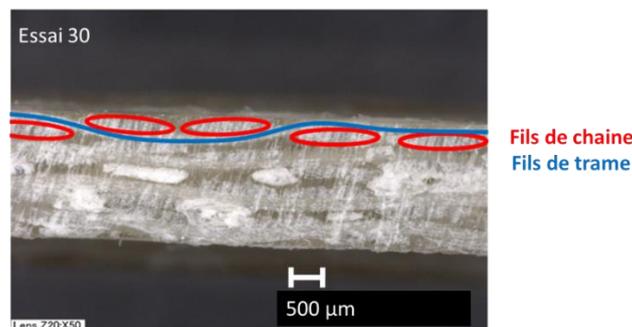


Figure 74. Coupe transversale du composite de l'essai 30 analysé en microscopie optique

Cette étude d'imagerie en microscopie optique nous permet de conclure qu'un remplissage complet du moule suivi d'une polymérisation du L-lactide en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en RTM et VARTM, permet une bonne imprégnation des fibres de renfort par la matrice et ce quel que soit leur orientation. Une fois ce paramètre validé, les matrices PLLAs synthétisées ont été soumises à une étude thermique et structurale.

### III.2. Propriétés thermiques et structurales des PLLA élaborés par RTM et VARTM

L'influence du choix du procédé (RTM ou VARTM) et de la présence des fibres de verre tissées sur la polymérisation du L-lactide a été démontrée précédemment via l'étude de l'activité du catalyseur et des masses molaires des matrices composites obtenus. Dans cette section nous nous intéressons à l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés thermiques et structurales du polylactide matriciel. Pour cela les matrices des composites synthétisés ont été analysées par DSC et WAXS. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques d'un polymère par calcul de la différence de chaleur entre l'échantillon et une référence. La diffraction de rayons X aux grands angles (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) est utilisée pour déterminer la structure cristalline des polymères. Sur les matériaux à structure périodique (cristallins), une diffusion de Bragg discrète est observée, tandis que sur les matériaux désordonnés (amorphes) une diffusion diffuse est observée. Les propriétés thermiques des différents PLLAs sont présentées dans le Tableau 29 (les diffractogrammes sont présentés Figure 120 à Figure 133, annexes).

**Tableau 29. Propriétés thermiques des PLLAs obtenus en RTM et VARTM**

Essai	Moule <sup>a</sup>	fibre (%) <sup>b</sup>	$M_n^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	L-LA résiduel (%)	$T_g^d$	$T_{cc}^d$	$T_f^d$	$X_c$
26	1	-	18 380	9	no	-	166	65
28	3	-	19 780	3	49	116	169	5
41	2	-	36 550	4	50	101	169	9
27	1	26	35 320	2	no	-	174	58
33	2	-	55 500	4	56	114	171	8
32	2	-	57 400	7	no	-	172	42
31	2	-	63 300	6	50	-	175	50
35	2	-	87 800	9	50	-	170	48
30	3	53	29 350	4	48	108	170	6
36	2	32	43 900	7	51	-	174	53
37	2	31	72 500	4	53	124	174	5
38	1	38	78 550	3	no	-	174	54
39	2	34	80 900	4	no	-	174	48
40	2	30	45 200	10	no	-	165	45

Conditions expérimentales: injection sous azote, catalyseur : Sn(Oct)<sub>2</sub>, masse L-LA = 400 g pour le moule 1, 200 g pour le moule 2 et 100 g pour le moule 3. T = 185 °C <sup>a</sup> moule 1 (chauffant) : deux empreintes 120 mm x 120 mm x 5 mm; moule 2 (sous presse) : une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm. moule 3 (sous presse) : une empreinte 120 mm x 120 mm x 2 mm ; <sup>b</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>c</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C avec détection MALLS dn/dc = 0,023; <sup>d</sup> déterminé à la 1<sup>ère</sup> chauffe ; no = non observé.

D'une manière générale les propriétés des polylactides synthétisés en RTM et VARTM ne diffèrent pas de celles connues pour le poly(L-lactide), à savoir que la température de transition vitreuse, lorsqu'elle est détectée, varie entre 49 et 56 °C, la température de cristallisation, lorsqu'une cristallisation froide se produit, est en moyenne vers 113 °C et la température de fusion oscille entre 165 °C et 176 °C.<sup>188</sup> On constate également que tous les polylactides synthétisés par ces procédés sont semi-cristallins, avec une variation du taux de cristallinité liée au type de refroidissement réalisé, ce qui est inhérent à la nature du moule lorsqu'il est auto-chauffant ou non.

### **III.2.1 Influence des procédés RTM et VARTM sur les propriétés thermiques des polylactides synthétisés**

En l'absence de renfort, on constate que les propriétés thermiques des PLLAs synthétisés en VARTM sont supérieures à celles obtenues en RTM (essais 31, 32, 33 et 35 *vs* essais 26, 28 et 41). Lors de l'utilisation du procédé RTM les températures de transition vitreuse (lorsqu'elles sont détectées) se situent entre 49 et 50 °C et les températures de fusion entre 166 et 169 °C contre 50-56°C et 170-175 °C, respectivement en VARTM. Ces différences résultent directement des différences entre leurs masses molaires. On constate par ailleurs, qu'avec les deux types de procédés, plus les masses molaires des polylactides augmentent et/ou plus le taux en lactide résiduel diminue, plus les températures caractéristiques augmentent.

Lorsque la matrice est renforcée par des fibres de verre tissées, aucune différence notable n'est observée entre les polylactides synthétisés en RTM et VARTM(essai 27 *vs* essais 36-39), les températures de fusion étant identiques (174 °C), malgré l'écart entre les masses molaires, à l'exception de l'essai 40. En effet lors de cet essai le polylactide renforcé présente une masse molaire plus faible et un taux en L-lactide résiduel plus élevé que ses homologues, conduisant à une réduction de sa température de fusion (165 °C).

On peut donc en conclure que bien que le choix du procédé joue un rôle primordial sur l'activité du catalyseur et les masses molaires des polylactides, il n'a d'influence que sur les propriétés thermiques des matrices renforcées, les propriétés des matrices composites étant strictement identiques.

### **III.2.2 Influence de la présence des fibres de verre tissées sur les propriétés thermiques des polylactides synthétisés**

La présence des fibres de verre tissées augmente la température de fusion des polylactides obtenus comparé aux PLLAs non renforcés, et ce quel que soit le procédé (essai 27 *vs* essais 26, 28 et 41 ; et essais 36-39 *vs* essais 32, 33 et 35), à l'exception de l'essai 31. En effet le polylactide synthétisé lors de l'essai 31 présente une température de fusion similaire à celle de ses homologues renforcés, car il combine masse molaire élevé (63 300 g.mol<sup>-1</sup>) et faible de taux de L-lactide résiduel (6 %) comparé aux autres essais en l'absence de renfort. En ce qui concerne la température de transition vitreuse, lorsque celle-ci est détectée, on constate qu'elle est plus influencée par la quantité de L-lactide résiduel et par la masse molaire que par la présence de fibres. Pour un faible taux de L-LA résiduel de 4 %, les plus hautes transitions vitreuses sont obtenues (53 °C et 56 °C, essais 37 et 33).

### III.2.3 Influence du programme de refroidissement sur la cristallinité des polylactides synthétisés

Comme nous l'avons indiqué précédemment, deux types de refroidissement ont été appliqués la fin de la polymérisation en RTM et VARTM. Les essais réalisés dans le moule 1 (moule chauffant) ont subi un refroidissement à l'air (que l'on peut qualifier de refroidissement lent), car l'appareil ne disposait pas d'une connectique de refroidissement interne. Les essais réalisés avec les moules 2 et 3 (moules chauffés et refroidis sous presse) ont pu subir les deux types de refroidissement à savoir un refroidissement lent (à l'air), et un refroidissement rapide (eau et air comprimé) qui permet le passage à l'ambiante en une durée de 20 min. Le refroidissement lent conduit logiquement aux polylactides présentant les cristallinités les plus élevées (jusqu'à 65 %) (essais 25 à 27, 31, 33, 35, 36 et 38 à 40) tandis que le refroidissement rapide conduit à des polylactides sous forme presque amorphe (cristallinité entre 5 et 11 %) (essais 28, 41, 32 et 37). En effet dans le cas d'un refroidissement lent, les chaînes de polymère à l'état fondu ont le temps de se réorganiser pour former des lamelles cristallines, alors que pour un refroidissement rapide le matériau subit une trempe et les chaînes polymères sont figées dans l'état désordonné qu'elles arborent à l'état fondu. L'influence de ces deux types de refroidissement est confirmée par analyse WAXS (Wide Angle X-ray Scattering - diffraction de rayons X aux grands angles) (Figure 75).

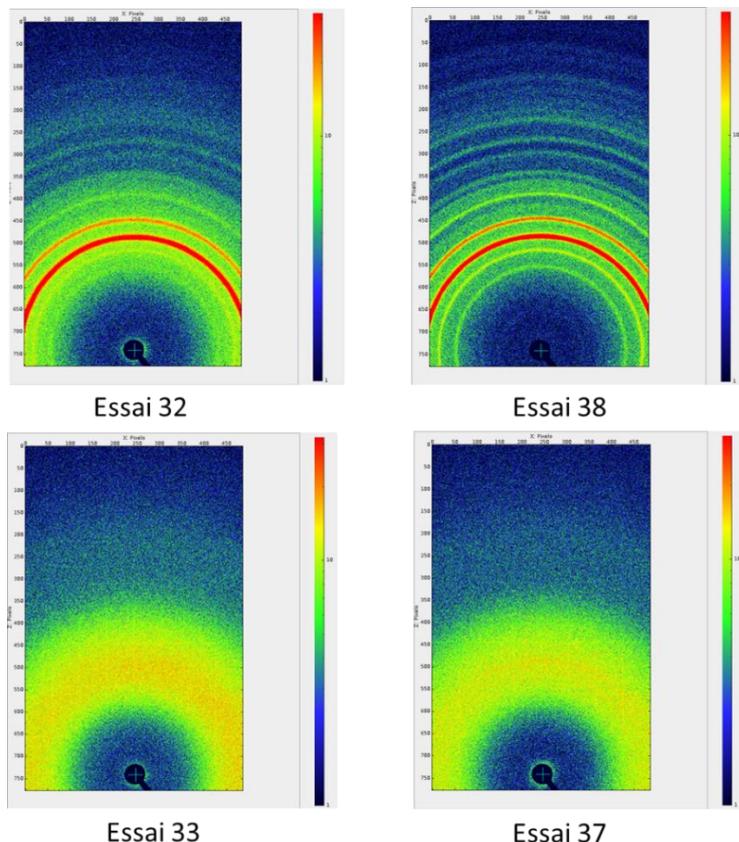


Figure 75. Images obtenues par analyse WAXS des matrices des composites

Les matrices ayant subi un refroidissement lent présentent, comme le montrent les images obtenues par WAXS, de nombreux anneaux de diffraction, que la polymérisation ait été effectuée ou non en présence de renfort. Ceci indique que les matériaux analysés sont semi-cristallins avec une répartition isotrope des cristaux au sein du matériau. Les essais ayant subi un refroidissement rapide, présentent, quant à eux, un halo diffus ce qui signifie que le polymère est sous sa forme amorphe.

Les diagrammes de diffraction résultants (Figure 76), démontrent que tous les PLLAs obtenus avec un refroidissement lent cristallisent dans la phase  $\alpha$  (pics de diffraction à 13,6°, 14,6°, 16,6° et 22,3°), ce qui est le cas de la plupart des polylactides connus.<sup>189</sup> Il est à noter que plus le taux de cristallinité est élevé, plus l'intensité des pics est importante, ce qui corrobore les résultats obtenus en DSC.

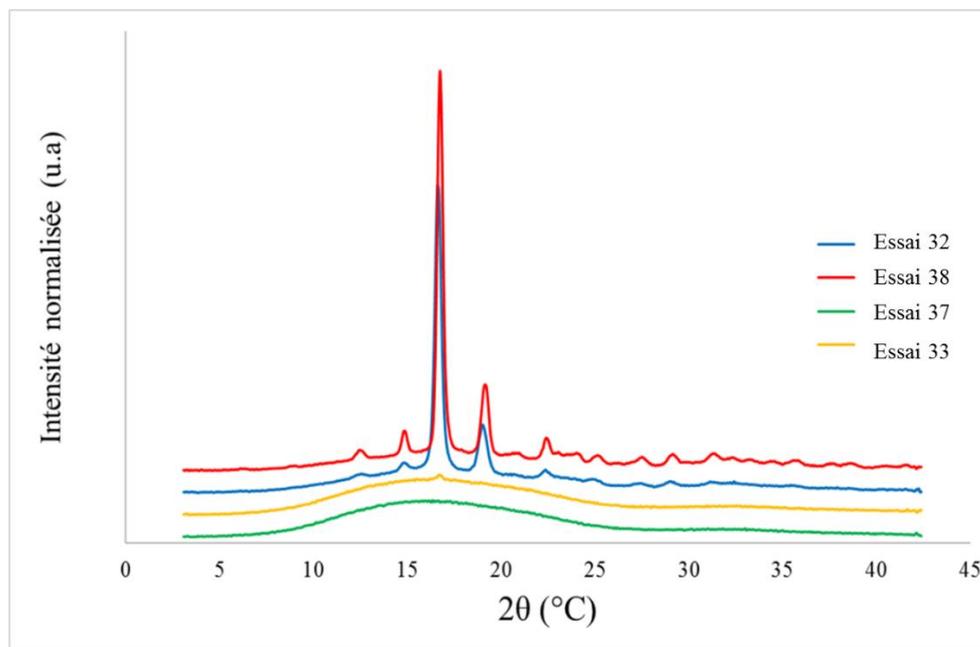


Figure 76. Diagrammes de diffraction des matrices des composites analysés par WAXS

Le taux de cristallinité dans le cas présent ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur les valeurs des températures caractéristiques ( $T_g$  et  $T_f$  équivalentes lorsque le PLLA est sous forme amorphe ou cristalline, à masse molaire égale, ex : essai 33 vs essai 32), ces paramètres étant plus influencés par la masse molaire et le taux de L-LA résiduel.

Les différentes études DSC et diffraction RX nous permettent de conclure que l'utilisation des procédés RTM et VARTM pour la polymérisation du L-Lactide n'entraînent pas de modification sur les propriétés thermiques et structurales de ces derniers, que ce soit en l'absence ou en présence de renforts de verre tissé. En effet les différentes températures caractéristiques des polylactides (*i.e.*  $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_f$ ) sont du même ordre de grandeur que ce qui est connu de la littérature et les polylactides semi-cristallins obtenus après refroidissement lent cristallisent dans la phase  $\alpha$ .

L'imprégnation des fibres par la matrice, et les caractéristiques des matrices polylactides étant désormais connues, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques de nos matériaux.

### **III.3. Propriétés mécaniques en traction des polylactides synthétisés avec Sn(Oct)<sub>2</sub> en RTM et VARTM**

Afin de conclure l'étude de caractérisation des polylactides, renforcés ou non, synthétisés en RTM et VARTM en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub>, les propriétés mécaniques des matériaux ont été étudiées par essais de traction uniaxiale. Ces essais nous renseignent sur la résistance à la traction ( $\sigma$ ), la rigidité (E) et l'allongement à la rupture du matériau ( $\epsilon$ ).

Les propriétés de résistance à la traction sont souvent incluses dans les spécifications du matériau pour en assurer la qualité car elles permettent de prédire le comportement d'un matériau face à une charge appliquée uniaxialement. Les essais consistent en la mesure de la force nécessaire pour provoquer une déformation plastique ou l'apparition d'une contrainte maximale que le matériau peut supporter.

En ce qui concerne l'allure des courbes (Figure 77 et Figure 141 annexes), lorsqu'un matériau solide est soumis à une sollicitation en traction il peut subir avant rupture une déformation selon plusieurs domaines. On distingue successivement : un domaine de comportement élastique réversible, (l'arrêt de la sollicitation entraîne un retour à l'état initial), la pente de cette région linéaire est relative au module d'élasticité ou module de Young (E) qui nous renseigne sur la rigidité du matériau; un domaine de comportement plastique homogène (déformation irréversible du matériau à partir de 1 % en élongation) et un domaine de comportement plastique hétérogène, initié par l'apparition d'une "striction". La déformation se localise dans l'éprouvette.

En absence de renfort l'évolution de la contrainte s'effectue selon le modèle viscoélastique linéaire (domaine élastique linéaire puis déformation homogène) (ex : essai 33, Figure 77), à l'exception de l'essai 32 (Figure 77) qui présente une déformation hétérogène avant rupture.

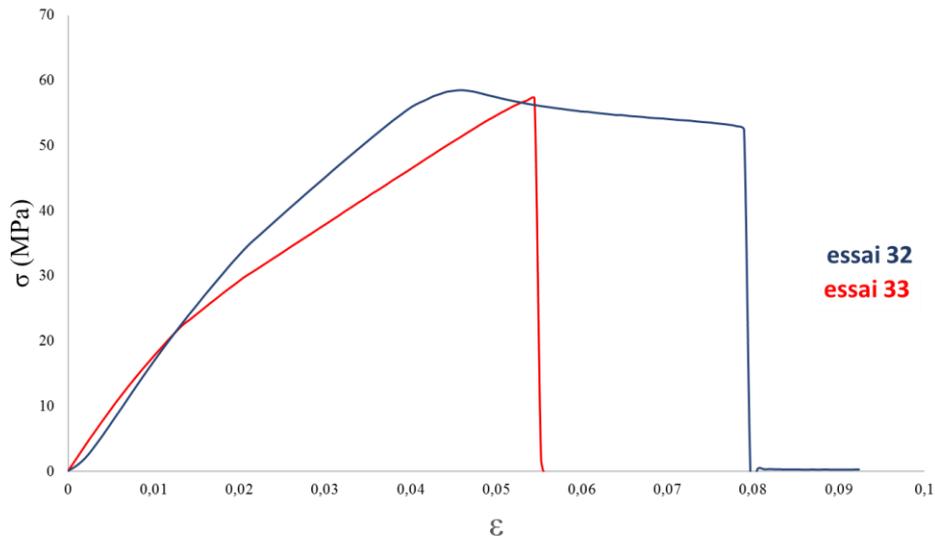


Figure 77. Evolution de la contrainte jusqu'à la rupture lors des essais de traction sur les matrices PLLA (essai 32 et 33) ; Essais réalisés à 25 °C ; vitesse de traverse = 18 mm/min

Lors de l'utilisation des fibres en verre tissées, l'évolution de la contrainte s'effectue selon le modèle viscoélastique linéaire et ce pour tous les composites étudiés (Figure 78). On constate l'existence de deux domaines : un premier domaine élastique jusqu'à 30 MPa qui correspond à la déformation de la matrice polylactide, puis un second domaine allant jusqu'à la contrainte à la rupture, attribué à la mise sous tension des fibres, ce qui expliquerait l'augmentation de l'élongation en comparaison avec la matrice non renforcée.

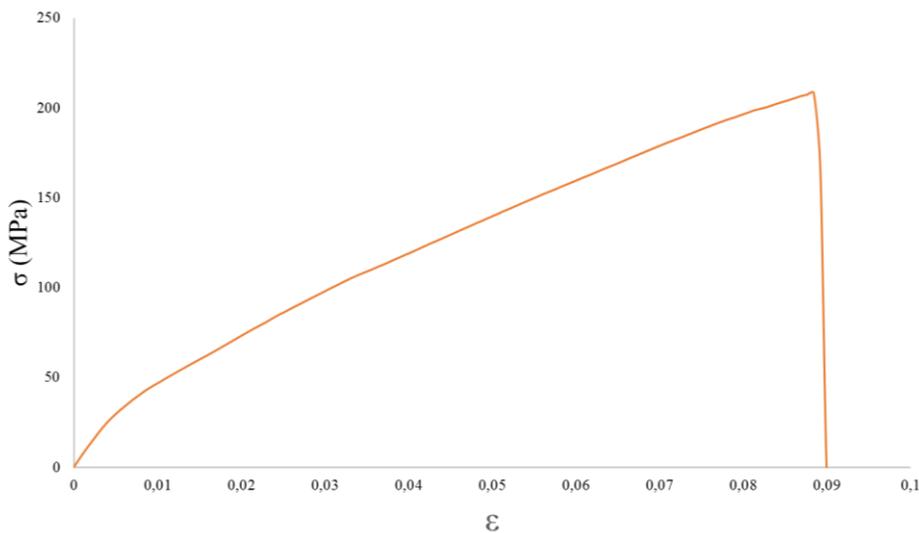


Figure 78. Evolution de la contrainte jusqu'à la rupture lors des essais de traction des composites à fibres de verre tissées ; Essais réalisés à 25 °C ; vitesse de traverse = 18 mm/min

Les résultats des essais de traction réalisés sur différents matériaux synthétisés en RTM et VARTM sont présentés dans le Tableau 30. Les essais ont été réalisés sur 6 éprouvettes pour chaque échantillon et les valeurs indiquées dans le tableau sont les valeurs moyennes obtenues à l'issue des 6 essais.

**Tableau 30. Propriétés mécaniques des PLLAs obtenus en RTM et VARTM**

Essais	Fibres (%) <sup>a</sup>	$M_n$ <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	L-LA résiduel (%)	$X_c$	$\sigma_{nom}$ (MPa)	$\epsilon_{nom}$ (%)	E (MPa)
41	-	36 550	4	9	47 ± 6	4,4 ± 0,9	1718 ± 26
27	26	35 320	2	58	158 ± 6	12,1 ± 0,7	3715 ± 113
30	53	29 350	4	4,5	205 ± 2	8,3 ± 0,5	6214 ± 159
33	-	55 500	4	8	52 ± 4	5,1 ± 0,3	1685 ± 78
32	-	57 400	7	42	52 ± 2	7,3 ± 0,4	2287 ± 530
31	-	63 300	6	50	57 ± 0,4	5,1 ± 0,8	1672 ± 188
35	-	87 800	9	48	48 ± 2	4,2 ± 0,1	1678 ± 176
40	30	45 200	10	45	158 ± 15	12,8 ± 1,7	3411 ± 332
37	31	72 500	4	5	159 ± 4	15,8 ± 1,9	3236 ± 167
38	38	78 550	3	54	177 ± 5	13,5 ± 0,5	2702 ± 797
39	34	80 900	4	48	182 ± 13	13,2 ± 2,1	3166 ± 600

Conditions expérimentales : essais réalisés avec une cellule de 1 kN, à température ambiante (25 °C), avec une vitesse de traverse de 18 mm/min ; <sup>a</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>b</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C avec détection MALLS dn/dc = 0,023 ;  $\sigma_{nom}$  = contrainte nominale ;  $\epsilon_{nom}$  = déformation nominale ; E = module d'Young

En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques des matrices, on constate qu'il y a peu de différences entre celles des PLLAs synthétisés en RTM et en VARTM.

En l'absence de renfort (essais 41 ; 31-33 et 35) les polylactides présentent une contrainte à la rupture entre 47 et 57 MPa, une elongation à la rupture entre 4 et 7 % et un module d'Young entre 1,7 et 2,3 GPa, ce qui correspond aux caractéristiques intrinsèquement connues des poly-L-lactides.<sup>97-100</sup> Les valeurs des résistances à la traction semblent augmenter avec les masses molaires (essais 41 et 31-33) et diminuer avec la présence de L-lactide résiduel (essai 35 :  $\sigma = 48$  MPa pour  $M_n = 87 800$  g.mol<sup>-1</sup>). Ni ces paramètres, ni la cristallinité de la matrice ne semblent cependant influencer l'elongation et le module d'Young dans le cas présent (ex : essai 31 et 35 vs essai 33;  $\epsilon \sim 5$  % et  $E \sim 1700$  MPa).

Lors de l'utilisation des fibres de renfort en verre tissé, les propriétés mécaniques augmentent. Les contraintes à la rupture dépassent les 160 MPa et peuvent atteindre jusqu'à 205 MPa (essais 27, 30 et 37-40) et les modules d'Young peuvent atteindre les 6,2 GPa pour un taux en fibres de verre d'environ 53 % (essai 30), résultats en accord avec le renforcement par fibre de verre.<sup>13,190-192</sup> L'augmentation de la valeur de ces propriétés ne semble liée qu'à l'augmentation du taux de fibres, indépendamment du taux de L-LA résiduel, de la masse molaire ou de la cristallinité (ex : essai 37 vs essai 40). Cependant, la présence de ces fibres conduit également à une augmentation des elongations à la rupture, ces dernières variant de 8 à 16 %. Des essais de traction effectués sur les fibres seules (Figure 143, annexes), ont démontré que lorsque ces fibres sont sous forme tissée, les fils de trame et de chaîne ont tendance à glisser les uns sur les autres sans se rompre, ce qui conduit à de faibles contraintes et une forte elongation. Lorsque ces fibres sont imprégnées de matrice, leur glissement est plus limité, et elles finissent par se rompre lors de la traction du composite.

Il est à noter que l'essai pour lequel les meilleurs résultats ont été obtenus est l'essai 30 qui est celui pour lequel le taux de fibres était le plus élevé et l'épaisseur de la matrice polylactide superficielle était la plus faible. Cette étude nous permet de conclure que l'amélioration des propriétés mécaniques en traction des polylactides synthétisés ne dépend pas du type de procédé utilisé mais de la présence du renfort et de sa répartition au sein de la matrice.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu développer la synthèse de composites à matrice poly(L-lactide) renforcée avec des fibres de verre par Resin Transfer Molding (RTM) avec l'octanoate d'étain Sn(Oct)<sub>2</sub> comme catalyseur. Le procédé RTM, utilisé pour des résines déjà liquides, a donc dû être adapté à l'utilisation d'un monomère solide, ce qui est le cas du L-lactide visé dans cette étude. Une fois les paramètres de remplissage du moule, de chauffe de la cuve et de pression d'injection définis, nous avons pu valider la possibilité de polymériser le L-lactide via ce procédé et d'obtenir de hautes conversions et des polylactides de masses molaires pouvant atteindre 35 000 g.mol<sup>-1</sup> pour des temps de réaction inférieurs à 3 h. En optimisant le procédé RTM par l'ajout d'un vide dynamique en sortie de moule, dans le but d'inertier l'atmosphère au maximum pour permettre au catalyseur d'atteindre son activité optimale, des polylactides de masses molaires allant jusqu'à 88 000 g.mol<sup>-1</sup> ont été obtenus pour des temps relativement courts et compris entre 30 et 120 min. Des essais en présence de fibres de verre tissées ont ensuite été réalisés afin d'obtenir des composites. Des prototypes ont ainsi pu être obtenus avec peu de L-lactide résiduel (2-3 %) et des masses molaires élevées allant jusqu'à 80 000 g.mol<sup>-1</sup>, permettant potentiellement d'envisager des applications durables pour ces matériaux.

L'étude par microscopie optique a démontré que lors d'un remplissage complet du moule, les fibres de renfort étaient totalement imprégnées jusqu'à l'échelle du micromètre. L'étude des propriétés thermiques par DSC et des propriétés structurales par diffusion des rayons X, permet de conclure que le type de procédé (RTM ou VARTM), de même que la présence des fibres ne modifiaient pas les propriétés intrinsèques de la matrice polylactide, telles que la T<sub>g</sub>, T<sub>f</sub> et température de cristallisation. De plus lorsque la matrice polylactide est soumise à un refroidissement lent, elle cristallise sous sa forme α.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques en traction des polylactides synthétisés, il a également été démontré que le choix du procédé (RTM ou VARTM) n'avait pas d'influence sur les propriétés mécaniques des matrices ou composites résultants. En l'absence de renfort, les polylactides présentent des contraintes à la rupture, des élongations à la rupture et des modules d'Young similaires à ceux de la littérature et en présence de fibres de verre tissées les caractéristiques augmentent (σ entre 160 et 210 MPa, ε entre 10 à 17 %, et E entre 1 et 2,3 GPa).



# **Chapitre 5 : Vers des composites plus verts**



Dans le chapitre précédent, des composites à matrice PLLA renforcés avec des fibres de verre ont été élaborés par procédé RTM en présence d'octanoate d'étain comme catalyseur de polymérisation. Ce composé est actuellement accepté en tant qu'additif alimentaire par la FDA américaine, mais sa toxicité ne le rend admissible dans les polymères qu'à moins de 1 % en poids.<sup>130</sup> De ce fait, face aux réglementations REACH de plus en plus sévères, il pourrait être dans les années à venir proscrit des procédés industriels. Dans ce contexte, nous avons réalisé, en parallèle de l'étude avec l'octanoate d'étain, des essais avec des catalyseurs à base de métaux présentant une toxicité plus faible que l'étain et susceptibles d'être compatibles avec le procédé RTM. Suite à l'étude bibliographique, le butoxyde de titane  $Ti(OBu)_4$ ,<sup>127</sup> le lactate de zinc hydraté et déshydraté  $(Zn(lactate)_2(H_2O)_2)$  et  $Zn(lactate)_2$ ,<sup>147,146</sup> et des complexes borohydrures de magnésium  $Mg(BH_4)_2$  et de calcium  $Ca(BH_4)_2(THF)_2$ <sup>151</sup> ont été sélectionnés car ce sont des catalyseurs commerciaux connus pour leur haute activité pour la POC du L-lactide. Comme dans l'étude avec l'octanoate d'étain, l'activité des catalyseurs a été étudiée tout d'abord en l'absence de renfort, afin de vérifier si celle-ci était compatible avec les procédés RTM et VARTM.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de renforts plus respectueux de l'environnement, à savoir des fibres de polymères recyclés. Des essais ont été conduits avec l'octanoate d'étain comme catalyseur en présence de différentes fibres recyclées fournies par la société FERLAM Technologies de Roubaix. Ces renforts sont composés de préoxydées, de fibres aramides et de mélanges. Dans le chapitre 3, des tests préliminaires en ballon avaient été conduits en présence de ces diverses fibres recyclées et il a été montré que leur présence avait une grande influence sur la polymérisation en masse du L-Lactide, du fait des groupements fonctionnels accessibles. En effet, les polylactides issus des réactions en présence de ces fibres possédaient des masses molaires inférieures à  $41\ 000\ g.mol^{-1}$  contre  $130\ 000\ g.mol^{-1}$  pour les essais conduits en l'absence de fibres.

## I. Elaboration de composites en présence de catalyseurs de faibles toxicités

L'étude de la polymérisation du L-lactide en procédé RTM et VARTM en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  comme catalyseur a montré que cette dernière était réalisable dans ce type de procédé et qu'elle conduisait à des conversions quasi-complètes du monomère et à des PLLAs de masses molaires de plus de  $80\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et ce même en présence de fibre de renfort en verre tissé. Bien que les PLLAs synthétisés contiennent un pourcentage massique en catalyseur d'étain très inférieur à 1 % en poids (1 000 équivalents = 0,1 % ; 2000 équivalents = 0,05 % et 5000 équivalents = 0,02 %), valeur maximale autorisée par la FDA, nous sommes intéressés à l'utilisation en RTM de catalyseurs de toxicités inférieures à celle de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , comme alternative dans le cas où l'octanoate d'étain serait proscrit des procédés industriels. Les catalyseurs sélectionnés sont le butoxyde de titane, le lactate de zinc et les borohydrures de calcium et de magnésium.<sup>5</sup>

### I.1. Essai en RTM en l'absence de renfort avec des catalyseurs de faible toxicité

L'étude préliminaire réalisée en ballon sur la polymérisation du L-lactide avec  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  a montré qu'un ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{Ti}]$  de 2000 équivalents permet d'obtenir une faible conversion dans la cuve d'injection, conduisant à un milieu de faible viscosité et injectable dans le moule tout en assurant une polymérisation efficace. De plus, selon les études cinétiques présentées dans le chapitre 3, la température de polymérisation conduisant à de hautes conversions (supérieures à 90 %) et des masses molaires élevées du PLLA ( $78\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tout en conservant un matériau peu coloré est de  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .

En ce qui concerne le lactate de zinc, des ratios  $[\text{L-LA}]/[\text{Zn}]$  de 1000 et 2000 équivalents et une température de  $185\text{ }^\circ\text{C}$  ont été définis comme les plus intéressants lors des études à petite échelle (sur des masses de l'ordre de 2 g) (cf chapitre 3). Nous avons pu constater qu'à ces ratios en monomère le catalyseur n'est pas actif à  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , (condition nécessaire pour permettre l'étape d'injection), mais présente une bonne activité à  $185\text{ }^\circ\text{C}$  (condition appliquée au moule).

Les résultats obtenus lors des essais de polymérisation du L-lactide en procédé RTM avec  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  et  $\text{Zn}(\text{lactate})_2$ , hydraté ou non, sont présentés dans le Tableau 31.

**Tableau 31. Polymérisation en masse du L-lactide en RTM sans renfort en présence de  $Ti(OBu)_4$   $Zn(lactate)_2(H_2O)_2$  et  $Zn(lactate)_2$ .**

Essai	Catalyseur	Moule <sup>a</sup>	[L-LA] /[M]	Température (°C)	Temps (min)	Conversion (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (CES) <sup>c</sup>	$\bar{D}$ <sup>c</sup>
1	Ti	2	2000	120	120	0	-	-
2	Ti	2	2000	150	80	31	nd	nd
3	Ti	3	2000	140	180	34	nd	nd
4	$Zn_h$	3	1000	185	300	86	45 200	1,46
5	$Zn_h$	3	2000	185	240	27	nd	nd
6	$Zn_h$	3	2000	185	300	45	31 100	1,39
7	$Zn_h$	3	2000	185	360	55	26 900	1,33
8	Zn	3	1000	185	240	95	34 300	1,31

Conditions expérimentales:  $Zn_h = Zn(lactate)_2(H_2O)_2$ ,  $Zn = Zn(lactate)_2$ , injection sous azote, refroidissement à l'air ; masse L-LA = 200 g pour le moule 2 et 100 g pour le moule 3. <sup>a</sup> moule 2: une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm ; moule 3 : une empreinte 120 mm x 120 mm x 2 mm. <sup>b</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans  $CDCl_3$ . <sup>c</sup> déterminé par CES dans  $CHCl_3$  à 20 °C avec détection MALLS  $dn/dc = 0,023$  ; nd : non déterminé.

La polymérisation conduite en présence  $Ti(OBu)_4$  en procédé RTM présente une activité très faible par rapport à ce qui avait été observé en ballon. A 120 °C, température où le catalyseur était pourtant très actif en ballon, aucune conversion n'est observée (essai 1). A des températures supérieures ou égales à 140 °C, des conversions inférieures à 35 % sont atteintes pour des temps supérieurs à 1h20 en RTM, tandis qu'elles sont de l'ordre de 90 % en moins de 10 min en ballon.

Avec le lactate de zinc hydraté comme catalyseur  $Zn(lact)_2(H_2O)_2$  ( $Zn_h$ ) on constate que pour un ratio  $[L-LA]/[Zn]$  de 1000 équivalents, le catalyseur est actif, mais pour un temps de réaction cinq fois plus longs qu'en ballon (86 % de conversion en 5 h vs. 83 % en 1h). La masse molaire du polylactide synthétisé en RTM (Figure 113 annexes), en revanche, est deux fois supérieure à celle du PLLA obtenu en ballon (45 200  $g.mol^{-1}$  vs. 22 200  $g.mol^{-1}$ ) ce qui indique qu'une partie du catalyseur a dû être désactivée dans ces conditions expérimentales. La dispersité quant à elle est assez faible (1,46) et du même ordre de grandeur que celles obtenues en ballon (1,49). Pour un ratio  $[L-LA]/[Zn]$  de 2000 équivalents, ratio utilisé dans le but d'augmenter la masse molaire finale du polylactide, la polymérisation en masse du L-lactide est quelque peu limitée. En effet une conversion de seulement 27 % est obtenue pour un temps de polymérisation de 4 h (essais 5 à 7), de plus même en augmentant les temps de polymérisation jusqu'à 6 h les conversions n'excèdent pas les 55 %.

Afin d'essayer d'augmenter l'activité du catalyseur, le lactate de zinc a été déshydraté afin de libérer l'accès au centre métallique et faciliter la coordination du monomère. Ainsi, le lactate de zinc a été chauffé sous vide à 200°C pendant 5 h afin de conduire à l'absence totale de molécules d'eau. L'essai de polymérisation conduit avec le lactate de zinc déshydraté  $Zn(lact)_2$  (Zn), (essai 8) permet d'atteindre

95 % de conversion en 4 h au lieu de 5h (essai 4), ce qui est toujours relativement long en comparaison du catalyseur d'étain. On constate cependant que le catalyseur sous sa forme déshydratée se désactive moins puisque les masses molaires sont plus proches de celles obtenues en ballon, à savoir  $34\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure 116 annexes).

D'une manière générale, on constate que l'activité de  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  et  $\text{Zn}(\text{lact})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  en procédé RTM diminuent fortement en comparaison des essais en ballon (chapitre 3) et ce quel que soit le moule utilisé. Ceci avait également été observé pour le catalyseur d'étain. La baisse d'activité est surtout très marquée pour le catalyseur de titane qui semble être beaucoup trop sensible pour être compatible avec une utilisation au sein de ce procédé où l'atmosphère est moins pure qu'en boîte à gants. L'impact de l'atmosphère sur la polymérisation avait été observé par des essais conduits en ballon, sous air ou sous atmosphère inerte, qui montraient un réel impact sur les conversions et les masses molaires (chapitre 3, Tableau 15 p 89 et Tableau 16 p 90).

Cette étude a permis de démontrer qu'il est possible de réaliser la polymérisation du L-lactide par procédé RTM avec des catalyseurs de faible toxicité même si l'activité de ces derniers ainsi que les masses molaires des PLLAs obtenus sont plus faibles qu'avec le catalyseur à base d'étain. De ce fait, des essais ont été réalisés en procédé VARTM uniquement (et non en RTM classique) afin d'essayer d'augmenter l'activité des catalyseurs et les masses molaires des matrices polylactides résultantes.

## **I.2. Essais en VARTM avec des catalyseurs de faible toxicité**

### **I.2.1 Polymérisation du L-lactide par VARTM en l'absence de renfort**

Lors de l'étude de la polymérisation du L-lactide avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en VARTM, nous avons montré que l'utilisation de ce procédé conduisait à une augmentation de l'activité du catalyseur et des masses molaires des matrices polylactides synthétisées, renforcées ou non, par rapport au procédé RTM classique. De ce fait, les catalyseurs de faible toxicité étudiés précédemment en RTM, ainsi que les complexes de borohydrures de calcium et de magnésium,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  et  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ , ont été utilisés lors d'essais de polymérisation en masse du L-lactide par procédé VARTM. Lors des essais réalisés en ballon,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  et  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$  ont conduit à des conversions en polylactide allant de 30 à 60 % en 30 min pour une température de  $185\text{ }^\circ\text{C}$  et un ratio  $[\text{L-LA}]/[\text{M}]$  de 500 équivalents. Nous avons choisi de travailler avec un ratio de 1000 équivalents afin d'augmenter les masses molaires des polylactides finaux. Les résultats des essais de polymérisation en masse du L-lactide en présence de  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ,  $\text{Zn}(\text{lact})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  et  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$  sont présentés dans le Tableau 32.

**Tableau 32. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM sans renfort en présence de catalyseurs de faible toxicité**

Essai	Catalyseur	Moule <sup>a</sup>	[L-LA] / [M]	Température (°C)	Temps (min)	Conversion (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (CES) <sup>c</sup>	$\bar{D}$ <sup>c</sup>
9	Ti	1	2000	150	180	1	nd	nd
10	Ti	2	2000	150	180	85	32 100	1,21
11	Zn	1	1000	185	300	31	nd	nd
12	Zn	2	1000	185	240	91	59 100	1,33
13	Mg	2	1000	185	180	33	nd	nd
14	Ca	2	1000	185	300	7	nd	nd

Conditions expérimentales: injection sous azote, refroidissement à l'air ; masse L-LA = 400 g pour le moule 1 et 200 g pour le moule 2. <sup>a</sup> moule 1: deux empreintes 120 mm x 120 mm x 5 mm; moule 2 : une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm ; <sup>b</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> ; <sup>c</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C avec détection MALLS dn/dc = 0,023 ; nd : non déterminé.

En ce qui concerne le Ti(OBu)<sub>4</sub>, on constate que lorsque l'essai est réalisé avec le moule 1 (essai 9), aucune polymérisation ne se produit, tandis que pour un même temps de polymérisation une conversion de 85 % est observée lorsque le moule 2 est utilisé (essai 10). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2 p 62, le moule 1 est constitué de trois parties (Figure 79).

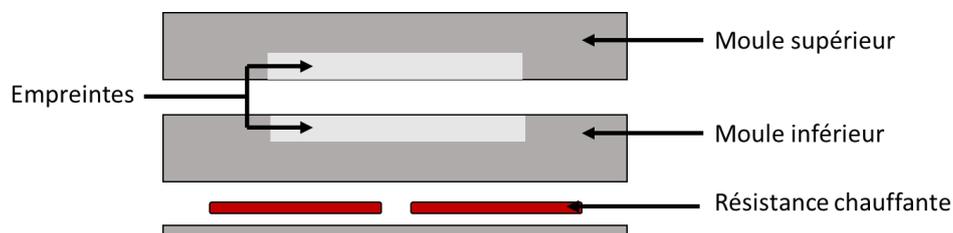


Figure 79. Schéma du moule chauffant Diatex (moule 1)

Les résistances chauffantes se situent dans la partie inférieure du moule et il a été constaté qu'au cours du temps la plaque inférieure tendait à se déformer (vieillessement du moule), augmentant l'espace entre les résistances et le bas du moule. De ce fait, nous pouvons supposer que lors de ces essais, un défaut de chauffe s'est produit conduisant à des températures inférieures à celle de la consigne sélectionnée. Dans le cas du moule 2, bien qu'une haute conversion ait pu être atteinte avec Ti(OBu)<sub>4</sub> en VARTM (85 %), la masse molaire du polylactide synthétisé (Figure 117 annexes) est tout de même assez faible et inférieure à 33 000 g.mol<sup>-1</sup>. De plus, la plaque obtenue avec ce catalyseur présente une forte coloration (marron) (Figure 80). Ceci avait déjà été constaté lors des essais préliminaires en ballon pour une température de 150 °C, ce qui avait été attribué à la décomposition partielle du catalyseur Ti(OBu)<sub>4</sub> au regard de l'analyse ATG du composé où l'on observe un début de dégradation à cette température (Figure 50). Au vu de ces résultats, Ti(OBu)<sub>4</sub> ne sera donc pas sélectionné pour les essais de synthèse de composites en VARTM en présence de fibres de verre tissées.



Figure 80. Plaque de polylactide synthétisée en VARTM avec  $Ti(OBu)_4$  (essai 12).

Lorsque l'on travaille en présence de  $Zn(lactate)_2(H_2O)_2$ , on constate que comme avec  $Ti(OBu)_4$ , lorsque les essais ont été effectués avec le moule 1, la polymérisation est très faible et une conversion d'à peine 31 % est obtenue après 5 h (essai 11), tandis que lorsque le moule 2 est utilisé, la conversion atteint 91 % après 5 h de réaction (essai 12). On observe à nouveau que la masse molaire (Figure 118 annexes) est supérieure à celle de l'essai correspondant en ballon, ce qui indique une désactivation partielle du catalyseur ( $59\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  vs.  $22\,170\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Les catalyseurs  $Mg(BH_4)_2$  et  $Ca(BH_4)_2(THF)_2$  quant à eux se sont révélés très peu actifs lors des essais de polymérisation en masse en VARTM. Cela peut s'expliquer par la trop forte sensibilité à l'atmosphère (oxygène, humidité) de ces composés, qui ne semblent pas compatibles avec un tel procédé. En effet, les conversions sont à peine de 7 % dans le cas du calcium et 33 % dans le cas du magnésium (essais 14 et 13) pour des temps de polymérisation allant jusqu'à 5 h. De ce fait, ils ne seront pas étudiés lors des essais VARTM en présence de fibres de renfort en verre tissé.

D'une manière générale nous avons pu constater que, comme dans le cas de l'étude en VARTM avec  $Sn(Oct)_2$  (chapitre 4), le fait d'appliquer un vide dynamique dans le moule permet d'améliorer l'activité des catalyseurs  $Ti(OBu)_4$  et  $Zn(lactate)_2(H_2O)_2$ , et les masses molaires des PLLAs résultants par rapport au procédé RTM classique. Cependant, l'utilisation d'une pression réduite n'est pas suffisante pour permettre l'obtention d'une atmosphère assez pure pour permettre aux catalyseurs  $Mg(BH_4)_2$  et  $Ca(BH_4)_2(THF)_2$  d'être actifs, ni même pour rendre les masses molaires des polylactides synthétisés avec  $Ti(OBu)_4$  satisfaisantes pour une application composite. De ce fait seul le catalyseur  $Zn(lactate)_2(H_2O)_2$  a été retenu pour l'étude de la polymérisation en masse du L-lactide en VARTM, en présence de fibres de verre car la quantité disponible de zinc lactate déshydraté était inférieure à celle nécessaire pour un essai VARTM. De plus il ne restait pas assez de temps à disposition à la fin de la thèse pour effectuer une déshydratation du zinc lactate hydraté commercial.

### I.2.2 Essais en VARTM avec $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ en présence de fibres de verre tissées

Suite aux essais de polymérisation du L-lactide en VARTM avec les nouveaux catalyseurs de faible toxicité et en l'absence de fibres, seul le lactate de zinc remplissait toutes les conditions pour une transposition des résultats en présence de renfort pour l'élaboration de composites. En effet il conduit à une conversion de 91 % en 4 h et a un PLLA de masse molaire  $59\,100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La transposition a été effectuée dans le moule 2, car nous avons vu précédemment que le moule 1 qui est chauffant présentait des défauts de chauffe suite à son vieillissement. Le résultat obtenu pour la polymérisation du L-lactide avec  $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  en VARTM en présence de fibres de verre tissées est comparé au résultat obtenu sans fibres de verre (Tableau 33).

**Tableau 33. Polymérisation en masse du L-lactide en RTM en présence de fibres de verre tissées avec  $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$**

Essai	Fibres (%) <sup>a</sup>	Temps (min)	Conversion (%) <sup>c</sup>	$M_n$ (CES) <sup>d</sup>	$\bar{D}$ <sup>d</sup>
12	-	240	91	59 100	1,33
15	6 FVT (30)	330	93	31 400	1,32

Conditions expérimentales:  $[\text{L-LA}]/[\text{Zn}] = 1000$  ;  $T = 185\text{ }^\circ\text{C}$  ; injection sous azote, refroidissement à l'air ; masse L-LA = 200 g pour le moule 2. moule 2 : une empreinte  $120\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ . <sup>a</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque], FVT = fibres de verre tissées. <sup>b</sup> déterminé par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ . <sup>c</sup> déterminé par CES dans  $\text{CHCl}_3$  à  $20\text{ }^\circ\text{C}$  avec détection MALLS  $dn/dc = 0,023$ .

Lorsque la polymérisation est conduite avec 30 % de fibres de verre, l'activité du catalyseur lactate de zinc est ralentie puisque 90 % de conversion est obtenue en 5h30 contre 4 h en l'absence de renfort. De plus la matrice polylactide renforcée de fibres de verre tissées à 30 % présente une masse molaire (Figure 119 annexes) presque deux fois inférieure à celle de la matrice non renforcée ( $31\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  vs.  $59\,100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), cependant elle reste quand même supérieure aux masses molaires obtenues en ballon en absence de renfort avec ce catalyseur (Tableau 19). Cette tendance est en adéquation avec les études menées lors du chapitre 3 sur l'influence de la présence des fibres de renfort, à savoir que leur présence tend à diminuer l'activité du catalyseur et les masses molaires finales des polylactides. Ceci pourrait être dû au fait que les fibres de verre tissées sont ensimées.

### I.2.3 Conclusion sur les essais de polymérisation en VARTM

L'étude de la polymérisation du L-lactide par procédé RTM en présence de catalyseurs de faible toxicité a démontré que l'utilisation de ces catalyseurs était possible s'ils présentent une haute stabilité à l'air et à l'humidité. En effet, parmi les catalyseurs étudiés seul le lactate de zinc hydraté, composé stable à l'air, a conduit à des résultats satisfaisants. L'utilisation du vide dynamique en sortie de moule n'a pas permis d'inertier l'atmosphère de manière suffisante pour rendre les catalyseurs de titane, magnésium et calcium suffisamment actifs pour être utilisables dans ce procédé. Les essais réalisés avec  $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  conduisent à des conversions supérieures à 90 % et les masses molaires des PLLAs sont supérieures à  $59\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  lorsqu'ils sont non renforcés, et supérieures à  $31\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  en présence de fibres de verre tissées à 30 % en poids. Bien que ces résultats soient encourageants, ils sont tout de même assez inférieurs à ce qui a été obtenu lors de l'utilisation de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en tant que catalyseur (conversions supérieures à 95 %, et  $M_n$  supérieures à  $70\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour des matrices PLLA renforcées de fibres de verre tissées à 30 % en poids). Les polylactides renforcés ou non de fibres de verre ayant été synthétisés en VARTM avec  $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  ont été analysés en microscopie optique, DSC, WAXS et en essais de traction.

## I.3. Caractérisation des composites et matrices polylactides synthétisés avec $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Les matrices polylactides, renforcées ou non par des fibres de verre tissées, synthétisées en VARTM avec le lactate de zinc comme catalyseur ont alors été caractérisées. La qualité de l'imprégnation a été analysée en microscopie optique, les propriétés thermiques par analyse DSC, les propriétés structurales par diffusion des rayons X (analyse WAXS) et les propriétés mécaniques par essais de traction uniaxiale.

### I.3.1 Etude de l'imprégnation des fibres

L'analyse par microscopie optique de la coupe transversale d'une plaque de composite PLLA/ fibre de verre tissées synthétisée par VARTM en présence de  $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  est présentée Figure 81.

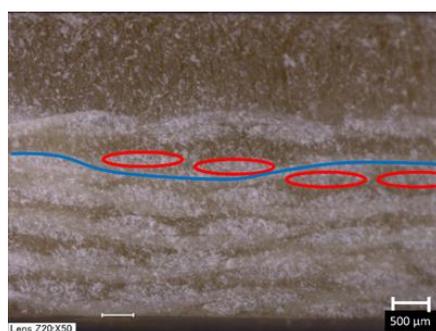


Figure 81. Photo en microscopie optique de la coupe transversale du composite de l'essai 15

Comme lors de l'étude précédente cette analyse met en évidence une totale imprégnation des fibres transversales et longitudinales du sergé par la matrice jusqu'à l'échelle du micromètre. Dans la zone basse du moule la matrice se répartie équitablement entre les renforts, cependant dans la zone supérieure de l'empreinte, on distingue très nettement une couche ne contenant que la matrice. Un taux de fibres plus important serait donc nécessaire pour avoir un composite homogène.

### I.3.2 Etude des propriétés thermiques et structurales des composites et matrices polylactides

Les matrices non renforcées et renforcées par des fibres de verre tissées à 30 % en masse, synthétisées en VARTM en présence du lactate de zinc ont été analysées en calorimétrie différentielle à balayage (Figure 139 et Figure 140, annexes) et en diffusion des rayons X. Les résultats sont présentés respectivement dans le Tableau 34 et la Figure 82.

**Tableau 34. Propriétés thermiques des polylactides synthétisés en VARTM avec le lactate de zinc**

Essai	Catalyseur	Fibre (%) <sup>a</sup>	$M_n^b$ (g.mol <sup>-1</sup> )	L-LA résiduel (%)	$T_g^c$	$T_{cc}^c$	$T_f^c$	$X_c$ (%)
	Sn(Oct) <sub>2</sub>	-	63 300	6	50	-	175	50
	Sn(Oct) <sub>2</sub>	32	43 900	7	51	-	174	53
12	Zn(lactate) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-	59 100	9	45	102	160	40
15	Zn(lactate) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	30	31 400	7	45	-	156	28

<sup>a</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>b</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C avec détection MALLS dn/dc = 0,023 ; <sup>c</sup> déterminé à la 1ère chauffe.

Les polylactides synthétisés avec Zn(lactate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> présentent des températures caractéristiques plus faibles que celles des polylactides obtenus avec l'octanoate d'étain, et plus faible que ce qui est connu dans la littérature pour le polylactide. La température de transition vitreuse n'est que de 45 °C, la température de cristallisation de 102 °C et la température de fusion comprise entre 156 et 160 °C contre minimum 50 °C, 114 °C et 170 °C respectivement. Cela peut être dû à la valeur de la masse molaire qui est plus faible pour la matrice synthétisée en présence de zinc par rapport à celle synthétisée avec l'étain ( $M_n = 31\ 000 - 59\ 000$  g.mol<sup>-1</sup> vs.  $M_n = 43\ 900 - 63\ 300$  g.mol<sup>-1</sup>), ainsi qu'à un taux de L-lactide résiduel proche de 10 %. La matrice polylactide du composite contrairement à celle qui n'est pas renforcée présente un épaulement au niveau du pic de fusion<sup>193</sup> et une cristallinité inférieure en dépit du fait que les deux composés aient subi le même refroidissement à l'air. L'analyse WAXS confirme cette observation (Figure 82).

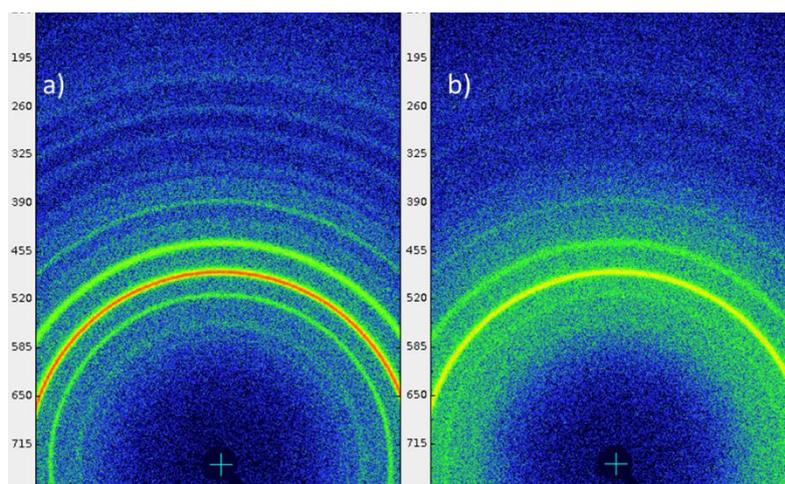


Figure 82. Imagerie WAXS des polylactides synthétisés en VARTM avec le lactate de zinc :a) essai 12 ; b) essai 15

Les cercles de diffraction sont bien définis ce qui signifie que les rayons X sont diffractés dans toutes les orientations possibles du cristal. On constate que dans le cas de la matrice non renforcée les cercles sont beaucoup plus intenses du fait que cette dernière possède un taux de cristallinité plus élevé. L'étude du diagramme de diffraction (Figure 83) démontre que les deux types de polylactides cristallisent dans la phase  $\alpha$ , (décrite comme orthorhombique ou pseudo-orthorhombique) avec des pics à  $2\theta = 14,9^\circ$  ;  $16,4^\circ$  ;  $19,1^\circ$  et  $22,4^\circ$  correspondant respectivement aux plans cristallographiques (0 1 0), (1 1 0), (2 0 3) et (0 1 5).<sup>194</sup>

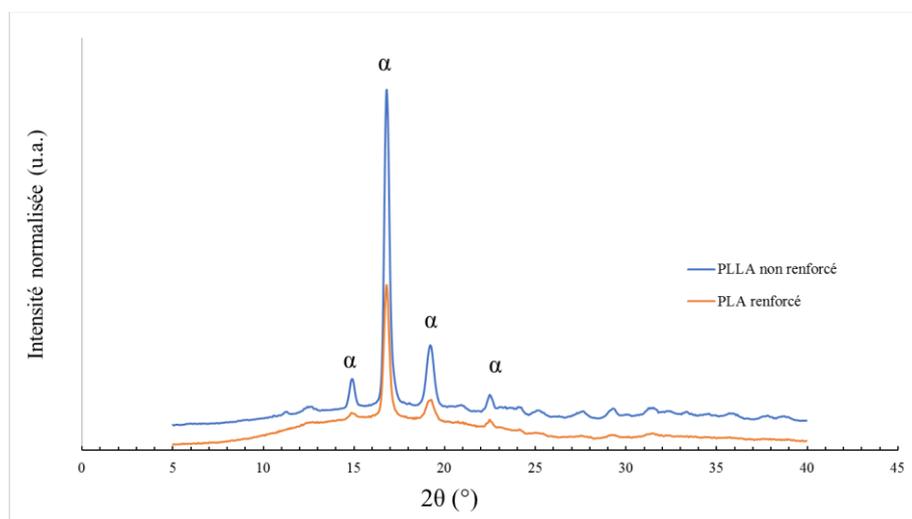


Figure 83. Diagramme de diffraction des essais 12 et 15

La présence des fibres semble influencer la cinétique de cristallisation dans le cas d'un PLLA synthétisé en VARTM en présence de lactate de zinc, car ce dernier cristallise moins vite que son homologue non renforcé. On peut supposer que les chaînes macromoléculaires ont plus de difficultés à s'arranger de

manière ordonnée lors de l'utilisation des fibres. Pourtant dans le cas des matrices PLLA obtenus avec l'octanoate d'étain on observait un taux de cristallinité de l'ordre de 50 % lorsque le refroidissement lent était appliqué que ce soit en présence ou en absence de fibres de verre tissées.

### I.3.3 Etudes des propriétés mécaniques des composites et matrices polylactides

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes de PLLA non-renforcé et renforcé à 30 % par fibre de verre tissées, obtenues à partir des plaques synthétisées en VARTM en présence de  $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Ces essais ont été effectués à température ambiante et nous renseignent sur la résistance à la traction, le module d'Young et l'élongation à la rupture de nos matériaux.

L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (Figure 84) s'effectue selon le modèle viscoélastique linéaire (le domaine élastique linéaire se situant jusqu'à 1% en déformation). Dans le cas du matériau composite, l'évolution de la contrainte dans le domaine élastique (de 1 % à 8 %) est attribuée aux renforts de verre, car à partir de 20 MPa (contrainte à la rupture observée dans le cas du PLLA non renforcé), on constate une déviation dans la linéarité de la courbe.

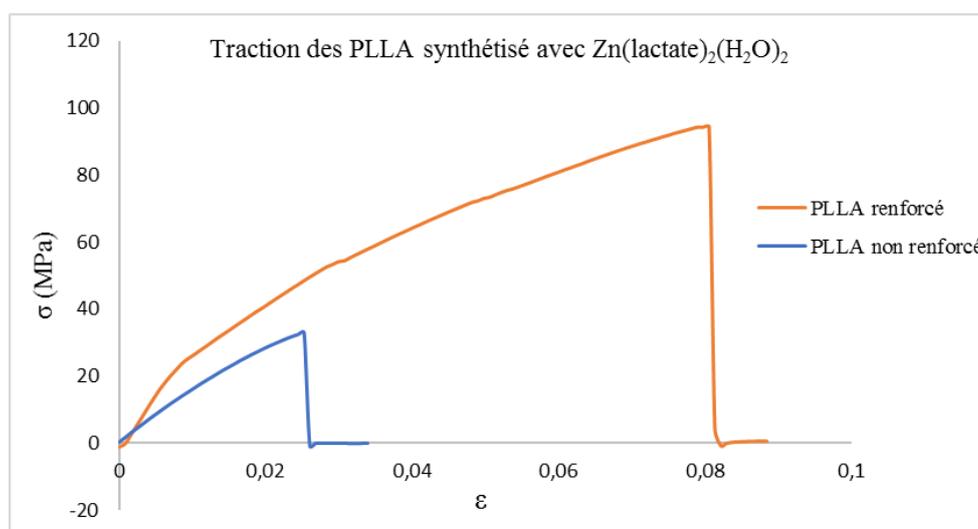


Figure 84. Courbes de traction uniaxiale des essais 12 et 15

Les résultats de ces différents essais de traction sont présentés dans le Tableau 35.

**Tableau 35. Propriétés mécaniques obtenues par traction uniaxiale des essais 14 et 17**

Essais	Fibres (%) <sup>a</sup>	$M_n$ <sup>b</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$X_c$	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
14	-	59 100	40	$26 \pm 5$	$2,02 \pm 0,50$	$1562 \pm 61$
17	30	31 400	28	$93 \pm 6,5$	$7,67 \pm 0,34$	$3298 \pm 114$

Conditions expérimentales : essais réalisés avec une cellule de 1 kN, à température ambiante (25 °C), avec une vitesse de traverse de 18 mm/min ; <sup>a</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>b</sup> déterminé par CES dans  $\text{CHCl}_3$  à 20 °C avec détection MALLS  $dn/dc = 0,023$ .

Le PLLA non renforcé synthétisé en VARTM présente des propriétés inférieures à ce qui est reporté dans la littérature pour le PLLA. En effet la contrainte à la rupture n'est que de 26 MPa contre 50-60 MPa en moyenne, et le module d'élasticité de 1,6 GPa contre 2-3 GPa en moyenne.<sup>97-100</sup> L'élongation en revanche est du même ordre de grandeur.

La présence des fibres de verre tissées améliore les propriétés mécaniques du matériau avec une résistance à la traction quatre fois plus élevée (93 MPa) et un module d'Young deux fois supérieur (3,3 GPa) que le PLLA non renforcé (essai 15 vs 12). Cependant ces résultats sont tout de même inférieurs à ce qui peut être obtenu lors de l'utilisation de fibre de verre comme renfort dans les composites.<sup>13,190-192</sup> De plus l'élongation augmente en présence de ses fibres, jusqu'à 7,7 %, dû au caractère tissé du sergé (lors de l'étude avec Sn(Oct)<sub>2</sub> la présence de fibre de verre tissée augmentait l'élongation jusqu'à 14 %).

## I.4. Conclusion

L'étude de la polymérisation du L-Lactide en RTM et VARTM en présence de catalyseurs de faible toxicité a souligné la nécessité de travailler avec des catalyseurs de bonne stabilité (à l'oxygène de l'air et à l'humidité). En effet, lors de nos essais seul le catalyseur lactate de zinc a présenté des résultats satisfaisants en termes d'activité et de masses molaires des polylactides obtenus. Cependant les analyses physico-chimiques et mécaniques ont démontré que les propriétés thermiques et mécaniques des matrices polylactides renforcées ou non, synthétisées avec Zn(lactate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, étaient inférieures à ce qui est rapporté dans la littérature ou à celles des matrices que nous avons obtenues avec Sn(Oct)<sub>2</sub>. De plus, bien que les fibres de verre tissées permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau, ces dernières sont à peine supérieures à celles des polylactides non renforcés que l'on peut trouver dans la littérature. La structure cristalline des PLLAs synthétisés en VARTM en présence du lactate de zinc reste cependant inchangée, le polymère renforcé ou non cristallise selon la phase  $\alpha$ . A ce stade de l'étude, aucun prototype de composite synthétisé avec un catalyseur à plus faible toxicité n'a atteint les caractéristiques de ceux synthétisés avec l'octanoate d'étain. Les études sur ce sujet se poursuivront au laboratoire pour trouver d'autres catalyseurs plus performants.

## II. Elaboration de composites en présence de fibres recyclées avec Sn(Oct)<sub>2</sub>

### II.1. Essais en VARTM en présence de fibres recyclées avec Sn(Oct)<sub>2</sub>

La polymérisation du L-lactide en procédé VARTM en présence d'octanoate d'étain a conduit à l'obtention de composites PLLA / fibres de verre présentant des matrices polylactides de hautes masses molaires et de faibles taux de L-lactide résiduel (chapitre 4).

Afin d'obtenir des composites plus « verts » (matrice et renfort d'origine naturelle), des essais de polymérisation en présence de fibres de lin tissées avaient été réalisés en ballon (chapitre 3) pour étudier l'influence de ces fibres sur la polymérisation. Cette étude avait démontré que la présence de ces fibres diminuait drastiquement l'activité du catalyseur Sn(Oct)<sub>2</sub> et les masses molaires des PLLAs (inférieures à 14 000 g.mol<sup>-1</sup>), de ce fait ces fibres n'avaient pas été retenues pour les essais RTM. Ce résultat n'est pas surprenant car le renfort contient de nombreuses fonctions OH avec lesquelles peuvent réagir le catalyseur ou bien l'espèce active en croissance, ce qui crée des réactions de transfert et donc une diminution des masses molaires. C'est pourquoi, dans un objectif de valorisation de nos matériaux composites, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composites à matrice polylactide renforcées avec des fibres de polymère recyclées.

Différents renforts en fibres recyclées ont été fournis par la société Ferlam technologies à base de Préox (P), d'aramide (A), de verre (V) et de poly(éthylène téréphtalate) dont la composition est rappelée ci-dessous (Tableau 36). Les renforts préparés sont soit des feutres aiguilletés soit des tissus.

**Tableau 36. Caractéristiques des renforts en fibres recyclées fournis par Ferlam**

	Armure textile	Abréviation	P (%)	A (%)	V (%)	PET (%)	Densité (g.m <sup>-2</sup> )
PreOx	Feutre	F(P)	100				250
Aramide	Feutre	F(A)		100			250
PreOx/Aramide/verre	Tissu	T(P/A/V)	46	20	34		570
PreOx/PET	Feutre	F(P/PET)	85			15	100
Aramide/PreOx	Feutre	F(A/P)	20	80			770
Aramide/verre	Tissu	T(A/V)		50	50		250

Les molécules PreOx, sont produites par oxydation du polyacrylonitrile (PAN), leur structure et leur élaboration sont présentées Figure 85.

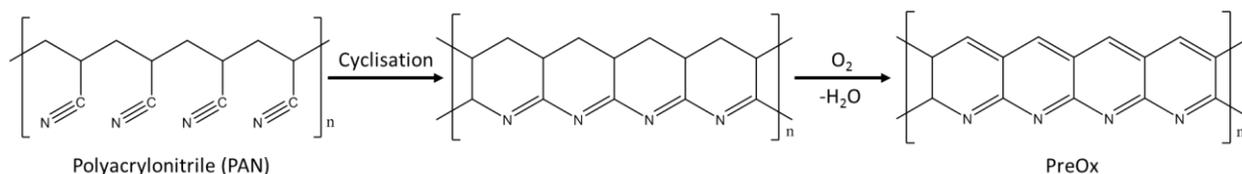


Figure 85. Formation du PreOx à partir de PAN

La structure de la molécule aramide (Ara) est présentée Figure 86.

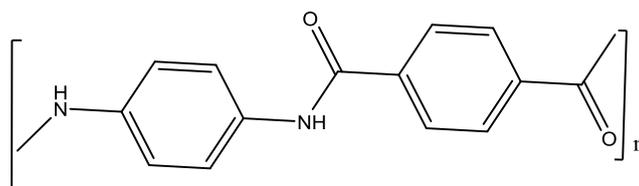


Figure 86. Molécule aramide

Les taux de fibres ont été sélectionnés en fonction du remplissage de l’empreinte du moule 2. Les moules 1 et 3 n’ont pas été sélectionnés car dans le cas du moule 1 le vieillissement a entraîné un défaut dans la chauffe et dans le cas du moule 3 l’épaisseur de l’empreinte (2 mm) est trop faible pour contenir une strate de fibres recyclées (2-3 mm d’épaisseur). Les taux de renfort diffèrent selon l’épaisseur et la densité de la fibre utilisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 37.

**Tableau 37. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM en présence de fibres recyclées**

Essai	Renfort							Temps (min)	Conversion (%) <sup>b</sup>	$M_n^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}^c$
	Nature	Nombre	% total <sup>a</sup>	A (%)	P (%)	V (%)	PET (%)				
16	-	-	-	-	-	-	-	60	93	57 400	1,37
17	F(A/P)	3	4	3,2	0,8	-	-	180	98	26 100	1,54
18	F(P)	1	5	-	5	-	-	240	96	37 600	1,25
19	F(P/PET)	2	7	-	6	-	1	180	98	50 500	1,31
20	F(A)	3	9	9	-	-	-	180	97	26 200	1,54
21	T(P/A/V)	3	26	5,2	12	8,8	-	180	97	60 800	1,27
22	T(A/V)	3	28	14	-	14	-	180	95	52 900	1,35

Conditions expérimentales: injection sous azote, refroidissement à l’air ; masse L-LA = 200 g, [L-LA]/[Sn] = 2000 ; T = 185 °C ; moule 2: une empreinte 120 mm x 120 mm x 5 mm ; <sup>a</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>b</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> ; <sup>c</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C détection par MALLS dn/dc = 0,023.

On observe que l’utilisation des fibres recyclées, comme dans le cas des essais en ballon réalisés précédemment (voir chapitre 3 V.1 p 98), a une influence sur la polymérisation en masse du L-lactide. Des hautes conversions (supérieures à 95 %) sont obtenues mais pour des temps de polymérisation trois

fois supérieurs par rapport à ceux observés pour les polymérisations réalisées en l'absence de fibres (essai 16 : 93 % de conversion en 60 min et  $M_n = 57\,400 \text{ g.mol}^{-1}$ ) comme le montrent les essais 17-22. Les PLLAs obtenus pour les composites à base des fibres A/P, P et A (essais 17, 18 et 20) présentent les masses molaires les plus faibles (Figure 107, Figure 108, Figure 110 annexes), inférieures à  $38\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , alors même que le taux en renfort utilisé est le plus bas (inférieur à 9 %). En revanche les masses molaires des matrices renforcées de fibres de P/PET, P/A/V et A/V (essais 19, 21 et 22) sont du même ordre de grandeur voire supérieures à celle des matrices PLLAs non renforcées que nous avons obtenues (essais 16), et peuvent atteindre les  $61\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  (Figure 109, Figure 111, Figure 112, annexes). Cette différence peut être expliquée par la composition des fibres (fonction amides et imines) et par le type d'armature (feutre ou tissé).

En effet lors de l'utilisation des fibres A (essai 20), P (essai 18) et A/P (essai 17), fibres sous forme de feutre, la surface de contact entre le renfort et la matrice est maximale car cette dernière pénètre au cœur du feutre (voir section II.2.1 p 154). Les fonctions amides et imines réagissent avec la chaîne en croissance ce qui conduirait à diminuer fortement les masses molaires. La présence de molécules aramide dans le renfort a une plus grande influence sur la polymérisation et les masses molaires des polylactides que celle des préoxydées (essai 20 vs essai 18), la fonction imine étant moins réactive que la fonction amide. Lorsque ces fibres sont combinées avec des fibres de verre (inertes), sous forme tissées (P/A/V essai 21, A/V essai 22) cette tendance diminue et ce même pour des hauts taux de renfort (28 %) car la surface de contact entre la matrice et les fibres se limite à l'espace entre les strates (et non au cœur de la fibre). Les masses molaires des PLLAs synthétisés augmentent (jusqu'à  $61\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). La substitution d'une partie du PreOx par du PET conduit à une forte augmentation des masses molaires, jusqu'à  $50\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  (essai 19), ce qui est assez surprenant car la substitution du préoxydé par le PET n'est que de 15 %.

Cette étude nous a permis de montrer qu'il est possible d'utiliser des fibres synthétiques recyclées comme renfort pour l'élaboration de composites par polymérisation du L-lactide en RTM. Cependant pour que la polymérisation soit optimale, les fibres doivent être le plus neutre possible, afin de ne pas réagir avec la chaîne de monomère en croissance et entraîner des réactions de transfert et une réduction de la masse molaire de la matrice.

## II.2. Caractérisation des composites de PLLA / fibres recyclées

Les composites à matrice polylactide et fibres recyclées, synthétisés en VARTM avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ont également été caractérisés en microscopie optique, analyse DSC, analyse WAXS et traction uniaxiale.

## II.2.1 Imprégnation des fibres

La coupe transversale des composites PLLA / fibres recyclées synthétisés par VARTM en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  a été observée en microscopie optique et les images obtenues sont présentées Figure 87 et Figure 88. L'analyse des images obtenues sur les composites dont les renforts sont constitués de PreOx en totalité ou partiellement (Figure 87), s'est avérée plus compliquée que celle des composites à fibres de verre ou à fibres aramides, du fait de la couleur foncée du PreOx (bleu/noir). Les différentes couches sont difficilement observables quelle que soit la forme du renfort (tissée ou feutrée). Il est tout de même possible de constater que la matrice polylactide pénètre au travers du feutre. Cependant de nombreux trous et vides (représentés **en rouge** Figure 87) ont pu être observés, surtout en présence du tissu PreOX/Ara+verre (essai 21), preuve que les conditions de remplissage et d'imprégnation des fibres définies avec le verre tissé, ne conduisent pas aux mêmes résultats en présence des feutres Ara/PreOx et PreOx/PET (essais 17 et 19) et du tissu PreOx/Ara+verre (essai 21).

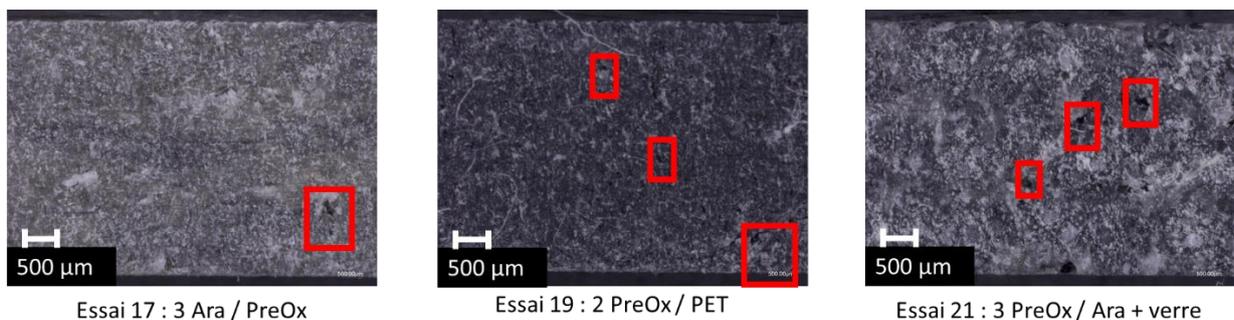


Figure 87. Photo de la coupe transversale en microscopie optique des composites des essais 17 (Ara/PreOx), 19 (PreOx/PET) et 21 (PreOx/ Ara + verre)

L'image en microscopie optique de la coupe transversale des composites à fibres aramides (essais 20 et 22) (Figure 88) permet de mieux apprécier le remplissage du moule et l'imprégnation des fibres. En effet, dans le cas du tissu à base d'aramide et de verre, les trois couches de renforts sont parfaitement observables et on constate l'absence de vides au sein du matériau. On observe bien la coupe transverse des deux mèches du fil retors utilisées dans la toile qui ont une structure avec une âme en verre et une gaine en kevlar. La répartition des renforts en feutre est difficilement distinguable dans le cas de l'essai 20 car la matrice a pénétré également au cœur du feutre, cependant on constate également dans ce cas l'absence de trous et vide au sein du composite, preuve dans bon remplissage de l'empreinte du moule et une bonne imprégnation.

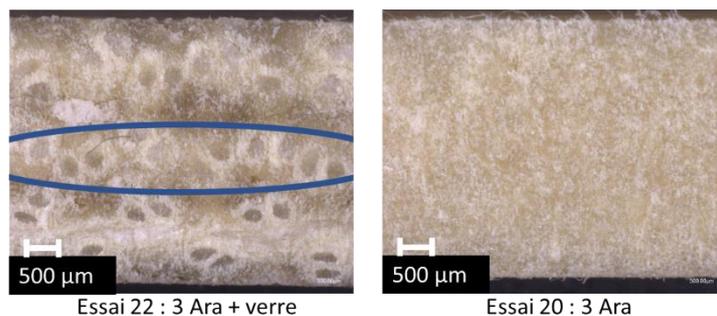


Figure 88. Photo de la coupe transversale en microscopie optique des essais 22 (Ara + verre) et 20 (Ara)

Cette étude de la surface des coupes transversales par microscopie optique des composites à matrice PLLA et fibres recyclées, synthétisés en VARTM a démontré que le remplissage de l’empreinte du moule et surtout l’imprégnation des fibres étaient plus difficile que dans le cas de l’utilisation de fibre de verre. Les fibres constituées d’aramides (en totalité ou substitué de verre) conduisent à un remplissage complet du moule et une imprégnation totale par la matrice, cependant les composites constitués de renfort à base de PreOx présentent de nombreux vides au sein de leur empreinte.

Il est connu que les fibres de verre subissent un traitement d’ensimage en fin de filière, traitement utilisé en autre pour améliorer la compatibilité fibre/matrice et donc l’imprégnation. Il serait donc intéressant d’appliquer le même type de traitement sur les fibres recyclées à base de PreOx afin d’améliorer l’imprégnation de ces dernières par la matrice polylactide.

## II.2.2 Propriétés thermiques et structurales

Les matrices des composites renforcées par des fibres recyclées produites par VARTM ont été analysées en DSC (Figure 134 à Figure 140, annexes), les températures caractéristiques ainsi que le taux de cristallisation sont présentées Tableau 38.

**Tableau 38. Propriétés thermiques des polylactides synthétisés en VARTM en présence de fibres recyclées**

Essai	Fibres	Fibre (%) <sup>a</sup>	$M_n^b$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$T_g^c$	$T_{cc}^c$	$T_f^c$	$X_c^d$ (%)
17	-	-	57 400	nd	-	172	42
18	3 Ara / PreOx	4	26 100	50	-	173	40
19	2 PreOx / PET	7	50 500	53	-	174	39
20	3 Ara	9	26 200	49	-	171	43
21	3 PreOx / Ara + verre	26	60 800	50	-	173	45
22	3 Ara + verre	28	52 900	50	-	172	40

<sup>a</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>b</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C détection par MALLS dn/dc = 0,023 ; <sup>c</sup> déterminé à la 1ère chauffe ; <sup>d</sup> calculé à partir de :  $X_c = ((\Delta H_f - \Delta H_{cc})/93)$  ; nd = non déterminé.

Toutes les matrices des composites synthétisées avec des fibres recyclées en tant que renfort présentent des propriétés thermiques semblables à celles des matrices polylactide non renforcées obtenues avec

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en VARTM. En effet, les températures de transition vitreuse sont de l'ordre de 50 °C et les températures de fusion supérieures à 170 °C. La cinétique de cristallisation du PLA ne semble pas être influencée par la présence des fibres recyclées, car lors du refroidissement à l'air (refroidissement lent) les taux de cristallisation résultant sont de l'ordre de 40 %, comme dans le cas de la matrice non renforcée.

Au regard des propriétés thermiques, nous pouvons conclure que l'utilisation de renforts recyclés, composés d'aramide et/ou de PreOx et/ou de PET n'a aucune influence sur les propriétés thermiques du polylactide et sur son taux de cristallisation. Ce paramètre ayant été validé, les échantillons ont par la suite été analysés par diffusion des rayons X (WAXS), afin de savoir si la présence de ces fibres recyclées conduisait à une différence dans la phase de cristallisation du PLLA. Les spectres et diagrammes de diffraction obtenus se présentent selon le modèle de la Figure 89 (l'intensité différant en fonction du taux de cristallisation du matériau).

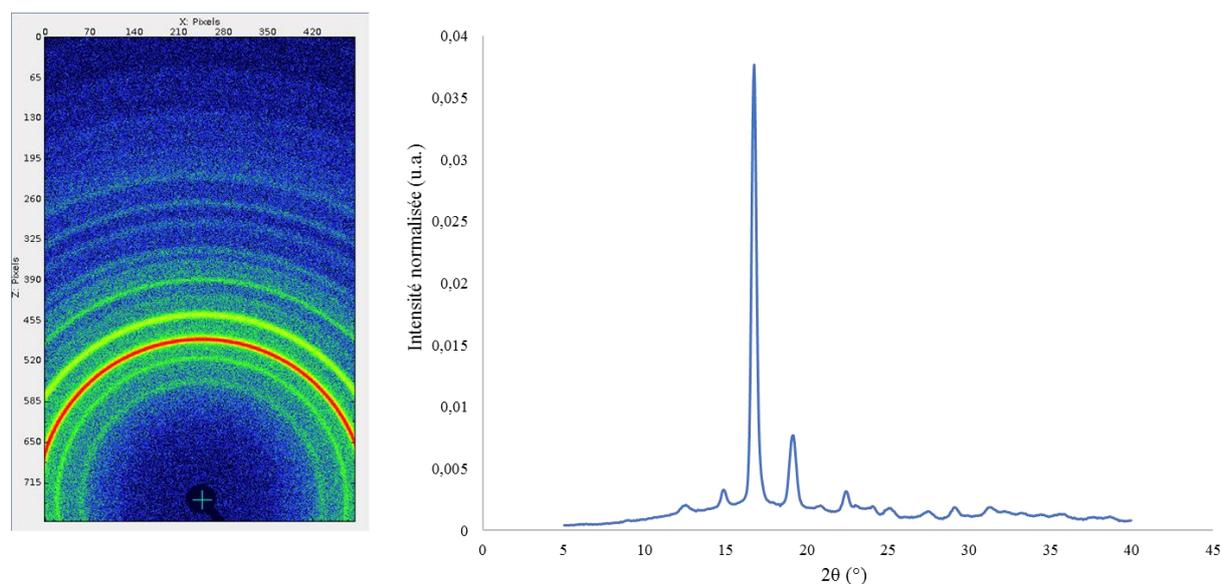


Figure 89. Imagerie WAXS et diagramme de diffraction des matrices des composites synthétisés en VARTM en présence de fibres recyclées 3 PreOx / Ara + verre (essai 21)

L'observation des cercles de diffraction démontre que le matériau diffracte dans toutes les orientations possibles du cristal et que les polylactides cristallisent dans la phase  $\alpha$  (pics à  $2\theta = 14,9^\circ$  ;  $16,4^\circ$  ;  $19,1^\circ$  et  $22,4^\circ$ ) comme dans le cas des analyses des matrices polylactide synthétisées avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en présence de fibres de verre et des matrices synthétisées avec  $\text{Zn}(\text{lactate})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .<sup>194</sup>

L'étude des propriétés thermique et structurale des composites PLLA / fibres recyclées synthétisés avec  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en VARTM, permet de conclure que ces dernières n'ont pas d'influence sur les propriétés intrinsèques du PLLA (comme ce fut le cas pour les fibres de verre tissées dans le chapitre 4).

## II.2.3 Propriétés mécaniques

Pour finir, l'étude des propriétés mécaniques des composites PLLA / fibres recyclées a été réalisée via des tests de traction uniaxiale, afin d'accéder à leur contrainte à la rupture, module d'Young et élongation à la rupture. L'allure des courbes (Figure 90) montre l'existence de deux domaines distincts. Un premier domaine élastique est observé jusqu'à 16 MPa dans le cas des fibres constituées de PreOx (essais 17, 19 et 21) et 40 MPa dans le cas des fibres aramides (essais 20 et 22) qui correspond à la déformation de la matrice polylactide. Un second domaine allant jusqu'à la contrainte à la rupture est attribué à la mise sous tension des fibres. Contrairement à la matrice non renforcée il ne se produit pas de déformation plastique hétérogène.

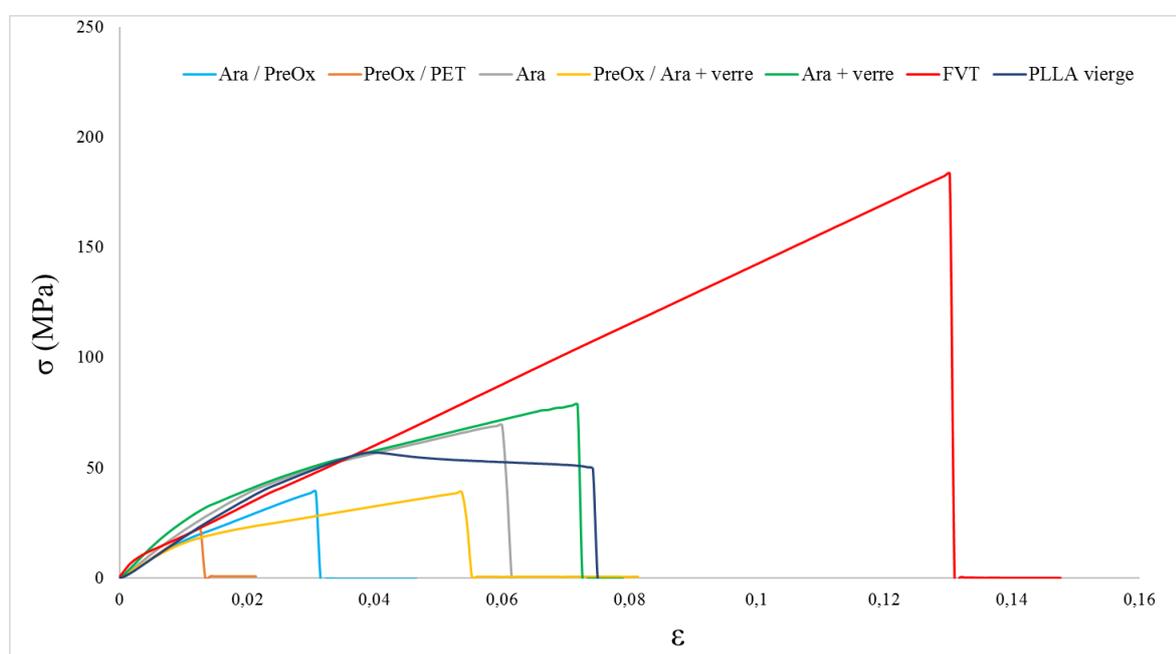


Figure 90. Courbes de traction des composites PLLA / fibres recyclées synthétisés en VARTM

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 39, en comparaison avec ceux d'un composite PLLA / fibre de verre, obtenu dans le chapitre précédent.

**Tableau 39. Propriétés mécaniques obtenues des composites PLLA/ fibres recyclées**

Essais	Fibres	Fibres (%) <sup>a</sup>	$M_n^b$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
17	-	-	57 400	52 ± 1,7	7,34 ± 0,39	2287 ± 530
18	3 Ara / PreOx	4	26 100	38 ± 3,2	3,04 ± 0,39	1792 ± 172
19	2 PreOx / PET	7	50 500	22 ± 1,9	1,26 ± 0,13	1975 ± 58
20	3 Ara	9	26 200	65 ± 5,8	5,71 ± 0,71	2187 ± 89
21	3 PreOx / Ara + verre	26	60 800	36 ± 2,4	5,22 ± 0,62	1387 ± 134
22	3 Ara + verre	28	52 900	64 ± 8,8	6,5 ± 1,09	2482 ± 291
23	6 FVT	38	78 550	178 ± 5	14 ± 0,6	1269 ± 97

Conditions expérimentales : essais de traction uniaxiale réalisés avec une cellule de 1 kN, à température ambiante (25 °C), avec une vitesse de traverse de 18 mm/min ; <sup>a</sup> % fibres = [masse fibre /masse plaque] ; <sup>b</sup> déterminé par CES dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C par détection MALLS dn/dc = 0,023.

Les propriétés mécaniques des composites synthétisés en présence de renfort à base de PreOx (essais 17, 19 et 21) sont les plus faibles de l'étude, leur contrainte à la rupture (entre 22 et 38 MPa) et leur module d'Young (entre 1,4 et 2 GPa) étant inférieurs à ceux du PLLA non renforcé (essai 18) (52 MPa et 2,3 GPa respectivement). Ces résultats ne sont pas surprenants car l'étude en microscopie optique de l'imprégnation des renforts à base de fibres PreOx a montré l'existence de vides au sein du composite, or il est connu que l'existence de ces défauts entraîne une diminution des propriétés mécaniques.

Les composites à matrice PLLA et renforts aramides (essais 20 et 22), qui présentaient une imprégnation totale des fibres par la matrice, ont des propriétés en traction supérieures à celles du polylactides non renforcé ( $\sigma = 65$  MPa et  $E = 2,2 - 2,5$  GPa) mais très inférieures à celles d'un composite PLLA renforcé de fibres de verre (essai 23).

D'une manière générale, la présence de ces fibres recyclées entraîne une diminution de l'élongation finale du matériau ( $\varepsilon = 1 - 6,5$  % contre  $\varepsilon = 7,3$  % pour le PLLA vierge).

### II.3. Conclusion

Nous avons pu démontrer que l'utilisation de fibres recyclées en tant que renfort étaient possible lors de l'élaboration de composites à matrice PLLA en VARTM avec l'octanoate d'étain comme catalyseur. Cependant la présence de fonctions sur certaines fibres et le type d'armature ont une influence sur l'activité du catalyseur et sur les masses molaires des matrices polylactides des composites qui diminuent. Ces résultats n'ont pas été observés lors de l'utilisation des fibres de verre tissées. En revanche ils n'ont pas d'influence sur les propriétés intrinsèques du PLLA, à savoir les propriétés thermiques et structurales. Les essais de traction ont mis en évidence l'importance de l'imprégnation des fibres et du bon remplissage de la plaque. Les conditions expérimentales du procédé (pression d'injection, vide, remplissage de l'empreinte), définies pour une utilisation de renfort en fibres de verre (chapitre 4 section I p 107), ne sont pas adaptées à tous les types de fibres recyclées, ce qui peut conduire à des défauts au sein de la pièce composite. Enfin lorsque le remplissage et l'imprégnation des fibres recyclées par la matrice polylactide sont bons, les propriétés des matériaux composites s'en trouvent améliorées en comparaison des propriétés d'un PLLA non renforcé. Cependant les propriétés mécaniques sont très inférieures à ceux des composites PLLA/fibres de verre tissées.

### III. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié les alternatives envisageables pour l'élaboration de composites à matrice PLLA à plus faible impact environnemental que les composites PLLA / fibres de verre synthétisés avec l'octanoate d'étain. En effet, dans ce type de composites, les résidus d'octanoate d'étain peuvent être un problème, étant donné que l'étain présente une certaine toxicité (l'étain II s'oxyde en étain IV, espèce particulièrement toxique) qui pourrait le faire proscrire des procédés industriels suite à de nouvelles réglementations. D'autre part, les fibres de verre sont faites d'un matériau certes inerte mais non biodégradable et dont la production est énergivore. Aussi, afin de rendre le matériau composite plus respectueux de l'environnement, nous avons souhaité changer la nature du catalyseur et/ou de la fibre. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité catalytique de catalyseurs à faibles toxicités tels que le butoxyde de titane, le lactate de zinc et les complexes de borohydrures de calcium et de magnésium, ces quatre catalyseurs étant commerciaux. En RTM et VARTM seul le lactate de zinc a présenté des résultats satisfaisants (90 % de conversion et masses molaires supérieures à  $59\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), du fait de sa grande stabilité à l'air et à l'humidité (déshydrater le complexe conduit à une augmentation de l'activité du catalyseur). Cependant les propriétés thermiques et mécaniques des polylactides renforcés ou non par des fibres de verre étaient bien inférieures à celles obtenues avec l'octanoate d'étain ( $T_g = 45\text{ °C}$  vs.  $50\text{ °C}$  ;  $T_f = 156\text{ °C}$  vs.  $170\text{ °C}$  ;  $\sigma = 26\text{ MPa}$  vs.  $50\text{ MPa}$ ).

En ce qui concerne la variation de la nature du renfort, étant donné que les fibres naturelles testées à l'échelle de la paille avaient un impact néfaste sur la polymérisation en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , nous nous sommes focalisés sur la valorisation de fibres recyclées de type Preox, aramide ou des mélanges, pour l'élaboration de composites polylactides en VARTM. Nous avons pu constater que la composition de la fibre ainsi que l'armure textile du renfort ont un impact sur la réaction de polymérisation du fait de la présence de groupements fonctionnels dans certaines fibres. Des temps de réactions parfois trois fois plus longs sont observés pour l'obtention d'une conversion complète, et les masses molaires peuvent être réduites de moitié. Cependant, les matrices PLLA des composites renforcés avec des fibres recyclées présentent des propriétés thermiques ( $T_g = 50\text{ °C}$  ;  $T_f = 170\text{ °C}$ ) et structurales (cristallisation en phase  $\alpha$ ) identiques à celles des matrices PLLA obtenues avec les fibres de verre. Les propriétés mécaniques résultantes peuvent être améliorées en comparaison d'un PLLA non renforcé ( $\sigma = 65\text{ MPa}$  et  $E = 2,2\text{-}2,5\text{ GPa}$ ) mais restent bien inférieures à celles des composites PLLA / fibre de verre.

Une perspective intéressante serait d'utiliser des fibres naturelles traitées chimiquement afin de protéger les fonctions OH, au moins partiellement, lors de l'élaboration de composites PLLA en RTM afin d'obtenir des composites 100 % biosourcés PLLA / fibres naturelles.



# **Conclusion générale**



Au cours des dernières décennies, le polylactide (PLA) a suscité beaucoup d'intérêt en remplacement des matériaux d'emballage pétrosourcés conventionnels. En effet, en plus d'être obtenu à partir de ressources renouvelables (maïs, blé ou riz), le PLA est recyclable, compostable et biocompatible.<sup>33</sup> La production du PLA nécessite 25 à 55% d'énergie en moins, comparé aux polymères pétrosourcés de commodité. Ses propriétés telles que la résistance mécanique, l'élasticité et également sa transparence sont très similaires à celles du polyéthylène téréphtalate.<sup>33</sup> En raison de ces caractéristiques il présente un fort intérêt pour des applications dans les domaines comme le biomédical, la pharmaceutique, l'automobile, l'emballage..., et de ce fait les produits à base d'acide lactique sont très demandés au niveau mondial (diminution progressive de son coût de production). Cependant, malgré ces avantages, le PLA présente également certaines limites comme un allongement à la rupture inférieur à 10% et une faible ténacité ce qui limite son utilisation dans des applications nécessitant une déformation plastique à des niveaux de contrainte plus élevés (vis et plaques de fixation de fracture par exemple). Afin d'améliorer ses propriétés, ce dernier est utilisé soit en mélange avec d'autres polymères<sup>12</sup> soit sous forme de composites.<sup>13</sup> C'est sur ce dernier point que ces travaux se sont portés. Ainsi, parmi les procédés d'élaboration des composites, nous nous sommes intéressés au moulage par transfert de résine ou Resin Transfer Molding (RTM) car il permet d'obtenir des composites avec un bon état de surface (sur les deux faces), une épaisseur uniforme, et de forts taux de renfort (jusqu'à 65 %).<sup>57</sup> De plus, ce procédé est réalisé en circuit fermé, limitant, de ce fait, les émissions volatiles. Cependant le RTM est majoritairement utilisé pour l'élaboration de composites à matrices thermodurcissables car il consiste en l'injection sous pression d'une résine liquide de faible viscosité dans un moule fermé, contenant un renfort sec, (les résines thermodurcissables étant liquides à température ambiante) dans lequel la polymérisation va s'effectuer. Concernant l'élaboration de composites à matrice thermoplastique en RTM, il existe déjà quelques résines commercialisées (Elium d'Arkema, AP-Nylon Caprolactam de BASF et Cyclics CBT de Ems-Chemie AG) et du point de vue académique, des études sur l'élaboration de composites à matrice polyacrylate, polyamide, polybutylène téréphtalates,<sup>7-10</sup> mais également poly( $\epsilon$ -caprolactone) ont été reportées<sup>11</sup>.

Le procédé RTM a comme avantage de permettre une bonne imprégnation des fibres en comparaison des procédés utilisant des matrices pré-formées à l'état fondu. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composites à matrice polylactide par ce procédé RTM, ce qui n'avait jusqu'alors pas été décrit, en effet, ceci est en partie lié au fait que le lactide est solide à température ambiante ce qui présente un verrou important compte tenu du fonctionnement de l'appareillage RTM.

Concernant la synthèse du polylactide, celle-ci peut être réalisée par ouverture de cycle (POC) du lactide en présence de catalyseurs métalliques. Cette méthode conduit à des PLA de hautes masses molaires présentant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.<sup>115</sup> Parmi les différents monomères de lactide disponibles commercialement, nous nous sommes intéressés au L-lactide (L-LA) qui conduit à la

formation du poly(L-lactide) (PLLA), polymère isotactique semi-cristallin qui présente de bonnes propriétés mécaniques, supérieures à celles des PLA amorphes.<sup>92</sup> Suite à une étude bibliographique référencant les différentes familles de catalyseurs métalliques existants pour la POC du L-LA, nous avons choisi d'étudier l'octanoate d'étain (catalyseur utilisé industriellement pour la production du PLLA),<sup>129</sup> et d'autres catalyseurs de toxicités plus faibles tels que le butoxide de titane,<sup>127</sup> le lactate de zinc<sup>147</sup> et les borohydrures de calcium et de magnésium,<sup>151</sup> tous ces catalyseurs étant commerciaux et relativement stables (à l'air et à l'humidité). La première partie de ce travail de thèse a consisté à déterminer les conditions expérimentales initiales à appliquer lors du procédé RTM pour que (i) la polymérisation ne soit pas trop avancée dans la cuve d'injection du RTM *i.e.* le mélange monomère/catalyseur restant peu visqueux pour permettre l'injection et pour que (ii) la polymérisation soit optimale dans le moule afin d'obtenir des conversions complètes et des PLLA de hautes masses molaires. Des essais préliminaires ont été réalisés en ballon à l'échelle du gramme et ont permis de déterminer les ratios en monomère par rapport à chacun des catalyseurs conduisant à des réactions de polymérisation potentiellement transposables en RTM (1 000 et 2000 équivalents pour Sn(Oct)<sub>2</sub> et Zn(lactate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>; 2000 équivalents pour Ti(OBu)<sub>4</sub>; 1000 équivalents pour Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>), les températures de réaction ayant été fixées lors de travaux antérieurs à cette thèse.

La transposition des résultats en procédé RTM, a confirmé que l'atmosphère au sein de l'appareillage a une forte influence sur la réaction de polymérisation, induisant une baisse de l'activité du catalyseur et des  $M_n$  des PLLAs. Ainsi, afin d'inertier le milieu réactionnel, un vide dynamique a été appliqué en sortie de moule, cette technique est appelée Vacuum-Assisted RTM (VARTM). En VARTM seuls les catalyseurs Sn(Oct)<sub>2</sub> et Zn(lactate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> se sont révélés assez actifs pour conduire à l'obtention de matériaux composites présentant de bonnes caractéristiques.

En ce qui concerne les essais conduits avec Sn(Oct)<sub>2</sub>, ils ont montré qu'en l'absence de renfort une conversion supérieure à 90 %, et des masses molaires de PLLAs pouvant atteindre 88 000 g.mol<sup>-1</sup> avec des dispersités faibles (inférieures à 1,44) pour des temps de polymérisation relativement courts de 30 min à 2 h, pouvaient être obtenus. En présence de fibres de verre tissées, avec un taux de 28 à 53 % en poids, des conversions très élevées (L-lactide résiduel de 2-3 %) et des masses molaires élevées allant jusqu'à 80 000 g.mol<sup>-1</sup> sont obtenus avec le même catalyseur. De plus l'analyse de la coupe transversale des composites PLLA/fibres de verre, en microscopie optique, a démontré que le renfort était parfaitement imprégné (absence de trous ou de vide jusqu'à une échelle de 500 μm). Que ce soit en l'absence ou en présence de fibres de verre tissées les matrices polylactides obtenues présentent des  $T_g$  de l'ordre de 50 °C et des  $T_f$  entre 170 et 174 °C et cristallisent en phase  $\alpha$ , ce qui est communément observé pour le PLLA dans la littérature.<sup>33,189</sup> Les propriétés mécaniques des polylactides obtenus, qui ont été déterminées par des tests de traction uniaxiale, ne semblent pas être influencées par le choix du procédé utilisé (RTM ou VARTM) mais par la présence ou non de fibres de verre tissées au sein de la matrice. En présence de fibres, les caractéristiques augmentent ( $\sigma$  entre 160 et 210 MPa,  $\epsilon$  entre 10 à

17 %, et E entre 2 et 6 GPa) comparé au PLLA vierge ( $\sigma$  entre 47 et 57 MPa,  $\varepsilon$  entre 4 et 7 % et E entre 1,7 et 2,3 GPa, valeurs conformes aux données de la littérature<sup>97-100</sup>). Des prototypes de composites de PLLAs renforcés par des fibres synthétiques recyclées (Préox, aramide ou mélanges) ont également pu être produits par ce procédé. Il a été constaté que la présence des fibres avait une influence sur la réaction de polymérisation en raison de l'interaction avec leurs groupements fonctionnels, cependant les conversions peuvent dépasser les 95 % pour des temps de réaction plus longs qu'en absence de renfort et permettre l'obtention de PLLAs de masses molaires allant jusqu'à 61 000 g.mol<sup>-1</sup>. Les caractéristiques thermiques et structurales des matrices polylactides des composites PLLAs / fibres recyclées sont identiques à celles des composites à base de fibres de verre tissées, cependant les caractéristiques mécaniques sont fortement inférieures ( $\sigma = 65$  MPa,  $\varepsilon$  entre 1 à 7 %, et E entre 2,2 et 2,5 GPa).

Dans le cas de l'utilisation de Zn(lactate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> comme catalyseur et en absence de renfort, une conversion supérieure à 90 %, une masse molaire supérieure à 59 000 g.mol<sup>-1</sup> et une dispersité de 1,33 sont obtenues pour un temps de polymérisation de 4 h, ce qui est plus long qu'avec le catalyseur d'étain (de 30 min à 2 h). En présence de 30 % en poids de fibres de verre tissées, une conversion de plus de 90 % est maintenue mais la masse molaire ne dépasse pas les 32 000 g.mol<sup>-1</sup>. De plus, bien que les polylactides synthétisés cristallisent également en phase  $\alpha$ , leurs propriétés thermiques sont diminuées par rapport à celles des PLLAs (renforcés ou non) synthétisés avec Sn(Oct)<sub>2</sub>. En ce qui concerne les propriétés mécaniques en traction, le PLLA non renforcé, synthétisé avec le catalyseur de zinc, présente des propriétés inférieures à ce qui est reporté dans la littérature pour le PLLA vierge,<sup>97-100</sup> à savoir une contrainte à la rupture de 26 MPa et le module d'élasticité de 1,6 GPa. L'utilisation des fibres de verre tissées améliore les propriétés mécaniques du matériau avec une résistance à la traction de 93 MPa et un module d'Young de 3,3 GPa. Les résultats sont encore une fois inférieurs à ceux obtenus lors de l'utilisation de Sn(Oct)<sub>2</sub>.

Ainsi, au cours de ce travail de thèse il a été démontré que la polymérisation *in situ* du L-lactide était possible au sein d'un procédé RTM, à condition d'utiliser des catalyseurs de polymérisation présentant une bonne stabilité à l'air et à l'humidité en complément de l'application d'un vide dynamique en sortie de moule afin d'inertier au maximum l'appareillage. Les polylactides synthétisés possèdent des caractéristiques thermiques, structurales et mécaniques conformes à ce qui peut être trouver dans la littérature.<sup>33,189,97-100</sup> Le choix du procédé (RTM ou VARTM) a une influence sur la conversion de la réaction de polymérisation et sur la masse molaire finale du PLLA mais pas sur ses propriétés mécaniques qui sont directement influencées par le taux de fibres, l'imprégnation du renfort et la répartition de ce dernier au sein de la matrice composite.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des polylactides synthétisés en VARTM, l'utilisation d'autres types de renfort, par exemple les fibres de carbone, qui présente des résistances à la rupture en traction du même ordre de grandeur que les fibres de verre tout en étant plus rigides, peut être envisagé. Une autre méthode serait la copolymérisation du L-lactide avec d'autre polymère. La copolymérisation du lactide avec l'acide hydroxyle, l'acide aminé ou des polymères tels que le PEG, l'amidon, etc. peut améliorer sensiblement la résistance, la ténacité, et les propriétés hydrophiles et contrôlables du PLA. De plus différentes structures macromoléculaires (linéaire, branche, étoile et dendron) peuvent être obtenues.<sup>195</sup> Si l'on prend l'exemple de la copolymérisation avec la caprolactone, il a été démontré que qu'une conversion de 80 à 90 % conduit à des masse molaire en poids ( $M_w$ ) compris entre 98 500 et 226 000 g mol<sup>-1</sup>.<sup>196</sup> De faibles quantités de CL dans les copolymères ont permis d'améliorer considérablement leur déformabilité par rapport au PLLA, cependant lorsque la teneur molaire en lactide dans les copolymères PLA/PCL (PLCL) est supérieure à 66 % on observe le passage d'un comportement thermoplastique élastomère à celui d'un plastique vitreux, reflété avec une augmentation du module de traction (de 12,0 à 1343,1 MPa) et une diminution de l'élongation à la rupture (de 93,5% à 25,0%).<sup>196</sup> De plus les copolymères PLCL se dégradent lentement jusqu'à plus de deux ans. L'analyse thermogravimétrique a démontré que les PLCL sont plus stables à la dégradation thermique que les PLLA.<sup>196</sup>

De plus, afin de remplacer l'octanoate d'étain, catalyseur ayant présenté les meilleurs résultats lors de cette étude mais dont la toxicité pourrait conduire à sa proscription des procédés industriels suite aux réglementations REACH de plus en plus sévères (l'étain II s'oxyde en étain IV, espèce de très haute toxicité), d'autres catalyseurs de polymérisation du L-lactide à plus faible toxicité devront être étudiés, et en particulier des dérivés du zinc qui ont donné des résultats très encourageants dans le cadre de ce travail.

## Références

- (1) Sapuan, S. M. Composite Materials. In *Composite Materials*; Elsevier, 2017; pp 57–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802507-9.00003-9>.
- (2) Schlöesser, T. P. Natural Fiber Reinforced Automotive Parts. *Nat. Fibers, Plast. Compos.* **2011**, 275–285. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9050-1\\_15](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9050-1_15).
- (3) Nichetti, D.; Manas-Zloczower, I. Viscosity Model for Polydisperse Polymer Melts. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **1998**, 42 (4), 951–969. <https://doi.org/10.1122/1.550908>.
- (4) Tröltzsch, J.; Kroll, L. Investigation of Polymer Melt Impregnated Fibre Tapes in Injection Moulding Process. In *Integrated Systems, Design and Technology 2010*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; pp 67–77. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-17384-4\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17384-4_7).
- (5) Sozer, E. M.; Simacek, P.; Advani, S. G. Resin Transfer Molding (RTM) in Polymer Matrix Composites. In *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*; Elsevier, 2012; pp 245–309. <https://doi.org/10.1533/9780857096258.3.243>.
- (6) Rudd, C. D. Resin Transfer Molding and Structural Reaction Injection Molding. In *Composites*; Miracle, D. B., Donaldson, S. L., Eds.; ASM International, 2001; pp 492–500. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v21.a0003413>.
- (7) Bitterlich, M.; Ehleben, M.; Wollny, A.; Desbois, P.; Renkl, J.; Schmidhuber, S. Thermoplastic Resin Transfer Moulding (T-RTM). *Kunststoffe Int.* **2014**, 104 (3), 47–51.
- (8) Parton, H.; Baets, J.; Lipnik, P.; Goderis, B.; Devaux, J.; Verpoest, I. Properties of Poly(Butylene Terephthalate) Polymerized from Cyclic Oligomers and Its Composites. *Polymer.* **2005**, 46 (23), 9871–9880. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.082>.
- (9) Parton, H.; Verpoest, I. In Situ Polymerization of Thermoplastic Composites Based on Cyclic Oligomers. *Polym. Compos.* **2005**, 26 (1), 60–65. <https://doi.org/10.1002/pc.20074>.
- (10) Maazouz, A.; Lamnawar, K.; Dkier, M. Chemorheological Study and In-Situ Monitoring of PA6 Anionic-Ring Polymerization for RTM Processing Control. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, 107 (January), 235–247. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.01.007>.
- (11) Jiang, G.; Evans, M. E.; Jones, I. A.; Rudd, C. D.; Scotchford, C. A.; Walker, G. S. Preparation of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)/Continuous Bioglass Fibre Composite Using Monomer Transfer Moulding for Bone Implant. *Biomaterials* **2005**, 26 (15), 2281–2288. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.07.042>.
- (12) Krishnan, S.; Pandey, P.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Toughening of Polylactic Acid: An

- Overview of Research Progress. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55* (15), 1623–1652. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098698>.
- (13) Murariu, M.; Dubois, P. PLA Composites: From Production to Properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.
- (14) Bîrcă, A.; Gherasim, O.; Grumezescu, V.; Grumezescu, A. M. Introduction in Thermoplastic and Thermosetting Polymers. In *Materials for Biomedical Engineering*; Elsevier, 2019; pp 1–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816874-5.00001-3>.
- (15) Murphy, J. *The Reinforced Plastics Handbooks*; Elsevier, 1994. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-11287-4>.
- (16) Mallick, P. K. Thermoplastics and Thermoplastic–matrix Composites for Lightweight Automotive Structures. In *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*; Elsevier, 2010; pp 174–207. <https://doi.org/10.1533/9781845697822.1.174>.
- (17) Sims, G. D.; Broughton, W. R. Glass Fiber Reinforced Plastics—Properties. In *Comprehensive Composite Materials*; Elsevier, 2000; pp 151–197. <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00181-9>.
- (18) Niaounakis, M. Introduction. In *Biopolymers: Processing and Products*; Elsevier, 2015; pp 1–77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26698-7.00001-5>.
- (19) Preiss, J. Biochemistry and Molecular Biology of Starch Biosynthesis. In *Starch*; Elsevier, 2009; pp 83–148. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00004-5>.
- (20) Chiu, C.; Solarek, D. Modification of Starches. In *Starch*; Elsevier, 2009; pp 629–655. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00017-3>.
- (21) Ribba, L.; Garcia, N. L.; D’Accorso, N.; Goyanes, S. Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitations. In *Starch-Based Materials in Food Packaging*; Elsevier, 2017; pp 37–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00003-0>.
- (22) Ashter, S. A. Chemistry of Cellulosic Polymers. In *Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass*; Elsevier, 2018; pp 57–74. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51115-5.00004-9>.
- (23) Diamantoglou, M.; Kundering, E. F. Derivatization of Cellulose in Homogeneous Reaction. In *Cellulose and Cellulose Derivatives*; Elsevier, 1995; pp 141–152. <https://doi.org/10.1533/9781845698539.3.139>.
- (24) Pillai, C. K. S.; Paul, W.; Sharma, C. P. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (7), 641–678.

- <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>.
- (25) Muxika, A.; Etxabide, A.; Uranga, J.; Guerrero, P.; de la Caba, K. Chitosan as a Bioactive Polymer: Processing, Properties and Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *105*, 1358–1368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087>.
- (26) Wang, B.; Yang, W.; McKittrick, J.; Meyers, M. A. Keratin: Structure, Mechanical Properties, Occurrence in Biological Organisms, and Efforts at Bioinspiration. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *76*, 229–318. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.001>.
- (27) Zhang, Z.; Ortiz, O.; Goyal, R.; Kohn, J. Biodegradable Polymers. In *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*; Elsevier, 2014; pp 303–335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22805-3.00013-X>.
- (28) Ramakrishnan, N.; Sharma, S.; Gupta, A.; Alashwal, B. Y. Keratin Based Bioplastic Film from Chicken Feathers and Its Characterization. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *111*, 352–358. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.037>.
- (29) Sherman, V. R.; Yang, W.; Meyers, M. A. The Materials Science of Collagen. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2015**, *52*, 22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.05.023>.
- (30) Parenteau-Bareil, R.; Gauvin, R.; Berthod, F. Collagen-Based Biomaterials for Tissue Engineering Applications. *Materials (Basel)*. **2010**, *3* (3), 1863–1887. <https://doi.org/10.3390/ma3031863>.
- (31) Hocking, P.; Marchessault, R. Biopolyesters. In *Chemistry and technology of biodegradable polymers*; 1994; pp 48–96.
- (32) Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4* (9), 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- (33) Jamshidian, M.; Tehrany, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2010**, *9* (5), 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- (34) Liu, H.; Zhang, J. Research Progress in Toughening Modification of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49* (15), 1051–1083. <https://doi.org/10.1002/polb.22283>.
- (35) SERIZAWA, S.; INOUE, K.; IJI, M. Development of Kenaf Fiber-Reinforced Polylactic Acid for Use in Electronic Products. *KOBUNSHI RONBUNSHU* **2005**, *62* (4), 177–182. <https://doi.org/10.1295/koron.62.177>.
- (36) Yuryev, Y.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Novel Super-Toughened Bio-Based Blend from Polycarbonate and Poly(Lactic Acid) for Durable Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (107), 105094–105104. <https://doi.org/10.1039/C6RA21208E>.

- (37) John, M. J.; Thomas, S. Biofibres and Biocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71* (3), 343–364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>.
- (38) Zini, E.; Scandola, M. Green Composites: An Overview. *Polym. Compos.* **2011**, *32* (12), 1905–1915. <https://doi.org/10.1002/pc.21224>.
- (39) R.H.O. Glass Fibers. In *Composites*; ASM International, 2001; Vol. 236, pp 27–34. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v21.a0003353>.
- (40) Newcomb, B. A.; Chae, H. G. The Properties of Carbon Fibers. In *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*; Elsevier, 2018; pp 841–871. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00021-3>.
- (41) Ertekin, M. Aramid Fibers. In *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*; Elsevier, 2017; pp 153–167. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00007-2>.
- (42) Akato, K.; Bhat, G. High Performance Fibers from Aramid Polymers. In *Structure and Properties of High-Performance Fibers*; Elsevier, 2017; pp 245–266. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100550-7.00010-3>.
- (43) Rahman, R.; Zhafer Firdaus Syed Putra, S. *Tensile Properties of Natural and Synthetic Fiber-Reinforced Polymer Composites*; Elsevier Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102292-4.00005-9>.
- (44) Pickering, K. L.; Efendy, M. G. A.; Le, T. M. A Review of Recent Developments in Natural Fibre Composites and Their Mechanical Performance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *83*, 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.
- (45) Shah, D. U.; Porter, D.; Vollrath, F. Can Silk Become an Effective Reinforcing Fibre? A Property Comparison with Flax and Glass Reinforced Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *101*, 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.015>.
- (46) Campbell, F. C. Introduction to Composite Materials. In *Structural Composite Materials*; ASM International, Ed.; 2010; p 612.
- (47) Birman, V.; Kardomateas, G. A. Review of Current Trends in Research and Applications of Sandwich Structures. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *142*, 221–240. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.027>.
- (48) Burgman, J. A. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, K. L. Lowenstein, Elsevier, Amsterdam, 1973. 280 Pp. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1974**, *12* (2), 102–102. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.130120209>.
- (49) Joshi, S. C. The Pultrusion Process for Polymer Matrix Composites. In *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*; Elsevier, 2012; pp 381–413.

- <https://doi.org/10.1533/9780857096258.3.381>.
- (50) Luisier, A.; Bourban, P.-E.; Månson, J.-A. E. Reaction Injection Pultrusion of PA12 Composites: Process and Modelling. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2003**, *34* (7), 583–595. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00101-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00101-5).
- (51) Baran, I. Pultrusion Processes for Composite Manufacture. In *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*; Elsevier, 2015; pp 379–414. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-307-2.00016-6>.
- (52) Whitten, W. K. *Handbook of Composites*; Peters, S. T., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1998; Vol. 32. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6389-1>.
- (53) van Rijswijk, K.; Bersee, H. E. N. Reactive Processing of Textile Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites - An Overview. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2007**, *38* (3), 666–681. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.05.007>.
- (54) Ghislain, V. den B. Adaptation Du Procédé RTM à La Mise En Œuvre de Matériaux Composites à Matrice Thermoplastique, 2011.
- (55) Govignon, Q.; Bickerton, S.; Kelly, P. Experimental Investigation into the Post-Filling Stage of the Resin Infusion Process. *J. Compos. Mater.* **2013**, *47* (12), 1479–1492. <https://doi.org/10.1177/0021998312448500>.
- (56) Girgis, M. M.; Das, B.; Harvey, J. A. Fiber Glass Reinforced Reaction Injection Molding. In *Reaction Injection Molding and Fast Polymerization Reactions*; Springer US: Boston, MA, 1982; pp 219–229. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8733-6\\_14](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8733-6_14).
- (57) Ibrahim, H. SlideShares <https://www.slideshare.net/Hinalbrahim1/resin-transfer-molding>.
- (58) Hollaway, L. *Polymer Composites for Civil and Structural Engineering*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2136-1>.
- (59) Manufacturing of Fibre–polymer Composite Materials. In *Introduction to Aerospace Materials*; Elsevier, 2012; pp 303–337. <https://doi.org/10.1533/9780857095152.303>.
- (60) HU, J. Using Multilayer Woven Fabrics in Resin Transfer Moulding. In *3-D Fibrous Assemblies*; Elsevier, 2008; pp 221–253. <https://doi.org/10.1533/9781845694982.221>.
- (61) Mehdikhani, M.; Gorbatikh, L.; Lomov, S. An overview of research on voids in fiber-reinforced composites from formation to mechanical effects [https://www.swerea.se/sites/default/files/14\\_ku\\_leuven\\_mehdikhani\\_4.pdf](https://www.swerea.se/sites/default/files/14_ku_leuven_mehdikhani_4.pdf).
- (62) Hsiao, K.-T.; Heider, D. Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) in Polymer Matrix Composites. In *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*; Elsevier, 2012; pp 310–347. <https://doi.org/10.1533/9780857096258.3.310>.

- (63) Flake, C.; Campbell, J. *Manufacturing Processes for Advanced Composites*; Elsevier, Ed.; 2003.
- (64) Lee, S.; Randall, D. *The Polyurethanes Book*; 2003.
- (65) Brothers, J. Composite Applications Using Coir Fibres in Sri Lanka. *Development* **2003**, No. November, 1–37.
- (66) Ma, C.-C. M.; Chen, C.-H. Pultruded Fiber Reinforced Thermoplastic Poly(Methyl Methacrylate) Composites. Part I. Correlation of Processing Parameters for Optimizing the Process. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, *31* (15), 1086–1093. <https://doi.org/10.1002/pen.760311503>.
- (67) Ma, C.-C. M.; Chen, C.-H. Pultruded Fiber Reinforced Thermoplastic Poly(Methyl Methacrylate) Composites. Part II: Mechanical and Thermal Properties. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, *31* (15), 1094–1100. <https://doi.org/10.1002/pen.760311504>.
- (68) Rusu, M.; Ibanescu, C.; Murariu, M.; Bordeianu, A.; Balint, S.; Andrei, E. Centrifugal Casting of Polyamide 6 I. Influence of Thermal Treatment. *Polym. Polym. Compos.* **1998**, *6* (3), 143–146.
- (69) Long, S. .; Dawood, I.; Coates, P. .; Johnson, A. . Influence of Reaction Injection Moulding (RIM) Processing Variables on the Mechanical Properties of a Commercial Linear Segmented Polyamide. *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* **1995**, *23* (3), 161–174.
- (70) Lee, K. H.; Kim, S. C. Engineering Analysis of Reaction Injection Molding Process of Nylon 6. *Polym. Eng. Sci.* **1988**, *28* (7), 477–484. <https://doi.org/10.1002/pen.760280711>.
- (71) Mateva, R.; Ishtinakova, O.; Nikolov, R. N.; Djambova, C. Kinetics of Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam in the Presence of Inorganic Dispersed Additives. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34* (8), 1061–1067. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00105-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00105-0).
- (72) te Nijenhuis, K.; Addink, R.; van der Vegt, A. K. A Study on Composites of Nylon-6 with Hollow Glass Microspheres. *Polym. Bull.* **1989**, *21* (5), 467–474. <https://doi.org/10.1007/BF00271969>.
- (73) Pillay, S.; Vaidya, U. K.; Janowski, G. M. Liquid Molding of Carbon Fabric-Reinforced Nylon Matrix Composite Laminates. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2005**, *18* (6), 509–527. <https://doi.org/10.1177/0892705705054412>.
- (74) Cho, B.-G.; McCarthy, S. P.; Fanucci, J. P.; Nolet, S. C. Fiber Reinforced Nylon-6 Composites Produced by the Reaction Injection Pultrusion Process. *Polym. Compos.* **1996**, *17* (5), 673–681. <https://doi.org/10.1002/pc.10659>.
- (75) Ning, X.; Ishida, H. RIM-Pultrusion of Nylon-6 and Rubber-Toughened Nylon-6 Composites. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, *31* (9), 632–637. <https://doi.org/10.1002/pen.760310903>.
- (76) Parton, H.; Verpoest, I. In Situ Polymerization of Thermoplastic Composites Based on Cyclic Oligomers. *Polym. Compos.* **2005**, *26* (1), 60–65. <https://doi.org/10.1002/pc.20074>.

- (77) Salem, A. .; Stewart, K. .; Gifford, S. .; Berenbaum, A. . Fabrication of Thermoplastic Matrix Structural Composites by Resin Transfer Molding of Cyclic Bisphenol-a Polycarbonate Oligomers. *SAMPE J.* **1991**, 27 (1), 17–22.
- (78) Gong, Y.; Yang, G. All-Polyamide Composites Prepared by Resin Transfer Molding. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45 (19), 5237–5243. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4565-6>.
- (79) Baets, J.; Dutoit, M.; Devaux, J.; Verpoest, I. Toughening of Glass Fiber Reinforced Composites with a Cyclic Butylene Terephthalate Matrix by Addition of Polycaprolactone. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, 39 (1), 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.09.013>.
- (80) Christian, P.; Jones, I. A.; Rudd, C. D.; Campbell, R. I.; Corden, T. J. Monomer Transfer Moulding and Rapid Prototyping Methods for Fibre Reinforced Thermoplastics for Medical Applications. *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.* **2001**, 32 (7), 969–976. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00009-4).
- (81) Corden, T. J.; Jones, I. A.; Rudd, C. D.; Christian, P.; Downes, S. Initial Development into a Novel Technique for Manufacturing a Long Fibre Thermoplastic Bioabsorbable Composite: In-Situ Polymerisation of Poly-ε-Caprolactone. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **1999**, 30 (6), 737–746. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00189-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00189-4).
- (82) Gonçalves, C.; Gonçalves, I. C.; Magalhães, F. D.; Pinto, A. M. Poly(Lactic Acid) Composites Containing Carbon-Based Nanomaterials: A Review. *Polymers (Basel)*. **2017**, 9 (7), 1–37. <https://doi.org/10.3390/polym9070269>.
- (83) He, S.; Guo, Y.; Stone, T.; Davis, N.; Kim, D.; Kim, T.; Rafailovich, M. Biodegradable, Flame Retardant Wood-Plastic Combination via in Situ Ring-Opening Polymerization of Lactide Monomers. *J. Wood Sci.* **2017**, 63 (2), 154–160. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1603-2>.
- (84) Prébé, A.; Alcouffe, P.; Cassagnau, P.; Gérard, J. F. In Situ Polymerization of L-Lactide in the Presence of Fumed Silica. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 124 (1), 399–405. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.054>.
- (85) Re, G. Lo; Benali, S.; Habibi, Y.; Raquez, J. M.; Dubois, P. Stereocomplexed PLA Nanocomposites: From in Situ Polymerization to Materials Properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, 54 (1), 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.03.004>.
- (86) Raquez, J. M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. Polylactide (PLA)-Based Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38 (10–11), 1504–1542. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>.
- (87) Zeng, S.; Cui, Z.; Yang, Z.; Si, J.; Wang, Q.; Wang, X.; Peng, K.; Chen, W. Characterization of Highly Interconnected Porous Poly(Lactic Acid) and Chitosan-Coated Poly(Lactic Acid) Scaffold Fabricated by Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding and Particle Leaching. *J.*

- Mater. Sci.* **2016**, *51* (22), 9958–9970. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0203-2>.
- (88) Södergård, A.; Stolt, M. Properties of Lactic Acid Based Polymers and Their Correlation with Composition. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27* (6), 1123–1163. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- (89) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Meso-Lactide: Synthesis of Syndiotactic Poly(Lactic Acid). *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **2000**, *41* (1), 385. <https://doi.org/10.1021/ja990088k>.
- (90) Radano, C. P.; Baker, G. L.; Smith, M. R. Stereoselective Polymerization of a Racemic Monomer with a Racemic Catalyst: Direct Preparation of the Polylactic Acid Stereocomplex from Racemic Lactide. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (7), 1552–1553. <https://doi.org/10.1021/ja9930519>.
- (91) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. Stereoselective Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide with a Single-Site, Racemic Aluminum Alkoxide Catalyst: Synthesis of Stereoblock Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38* (S1), 4686–4692. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(200012\)38:1+<4686::aid-pola80>3.0.co;2-0](https://doi.org/10.1002/1099-0518(200012)38:1+<4686::aid-pola80>3.0.co;2-0).
- (92) Grijpma, D. W.; Nijenhuis, A. J.; van Wijk, P. G. T.; Pennings, A. J. High Impact Strength As-Polymerized PLLA. *Polym. Bull.* **1992**, *29* (5), 571–578. <https://doi.org/10.1007/BF00296720>.
- (93) Törmälä, P. Biodegradable Self-Reinforced Composite Materials; Manufacturing Structure and Mechanical Properties. *Clin. Mater.* **1992**, *10* (1–2), 29–34. [https://doi.org/10.1016/0267-6605\(92\)90081-4](https://doi.org/10.1016/0267-6605(92)90081-4).
- (94) Jacobsen, S.; Fritz, H. G. Plasticizing Polylactide: The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39* (7), 1303–1310. <https://doi.org/10.1002/pen.11517>.
- (95) Engelberg, I.; Kohn, J. Physico-Mechanical Properties of Degradable Polymers Used in Medical Applications: A Comparative Study. *Biomaterials* **1991**, *12* (3), 292–304. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90037-B](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90037-B).
- (96) Ahmed, J.; Arfat, Y. A. Polylactides: Properties and Applications. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* **2016**, No. 13, 1–18. <https://doi.org/10.1002/0471238961.koe00015>.
- (97) TANPICHAI, S.; WOOTHIKANOKKHAN, J. Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid) Composites Reinforced with Microfibrillated Cellulose Prepared Using High Speed Blending. *J. Met. Mater. Miner.* **2014**, *24* (2), 55–60. <https://doi.org/10.14456/jmmm.2014.15>.
- (98) Murariu, M.; Da Silva Ferreira, A.; Degée, P.; Alexandre, M.; Dubois, P. Polylactide Compositions. Part 1: Effect of Filler Content and Size on Mechanical Properties of PLA/Calcium Sulfate Composites. *Polymer.* **2007**, *48* (9), 2613–2618.

- <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.067>.
- (99) Kamthai, S.; Magaraphan, R. Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid (PLA) and Bagasse Carboxymethyl Cellulose (CMCB) Composite by Adding Isosorbide Diesters; 2015; p 060006. <https://doi.org/10.1063/1.4918424>.
- (100) Shrivastava, A. Additives for Plastics. In *Introduction to Plastics Engineering*; Elsevier, 2018; pp 111–141. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00004-6>.
- (101) Li, N.; Li, Y.; Liu, S. Rapid Prototyping of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites by 3D Printing. *J. Mater. Process. Technol.* **2016**, *238*, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025>.
- (102) Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J.-F. Natural Fibres as Reinforcement in Polylactic Acid (PLA) Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (9), 1317–1324. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00103-9).
- (103) Reinhardt, M.; Kaufmann, J.; Kausch, M.; Kroll, L. PLA-Viscose-Composites with Continuous Fibre Reinforcement for Structural Applications. *Procedia Mater. Sci.* **2013**, *2*, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2013.02.016>.
- (104) Nishino, T.; Hirao, K.; Kotera, M.; Nakamae, K.; Inagaki, H. Kenaf Reinforced Biodegradable Composite. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (9), 1281–1286. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00099-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00099-X).
- (105) Hajba, S.; Tábi, T. Investigation of Long Cellulose Fibre Reinforced and Injection Moulded Poly(Lactic Acid) Biocomposites. *Acta Tech. Jaurinensis* **2018**, *11* (3), 150–164. <https://doi.org/10.14513/actatechjaur.v11.n3.469>.
- (106) JASZKIEWICZ, A.; BLEDZKI, A. K.; FRANCISZCZAK, P. Improving the Mechanical Performance of PLA Composites with Natural, Man-Made Cellulose and Glass Fibers — a Comparison to PP Counterparts. *Polimery* **2013**, *58* (6), 435–442. <https://doi.org/10.14314/polimery.2013.435>.
- (107) Wan, Y. Z.; Wang, Y. L.; Xu, X. H.; Li, Q. Y. In Vitro Degradation Behavior of Carbon Fiber-Reinforced PLA Composites and Influence of Interfacial Adhesion Strength. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (1), 150–158. <https://doi.org/10.1002/app.1834>.
- (108) Chłopek, J.; Morawska-Chochół, A.; Bajor, G.; Adwent, M.; Cieřlik-Bielecka, A.; Cieřlik, M.; Sabat, D. The Influence of Carbon Fibres on the Resorption Time and Mechanical Properties of the Lactide–glycolide Co-Polymer. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2007**, *18* (11), 1355–1368. <https://doi.org/10.1163/156856207782246858>.
- (109) Shen, L.; Yang, H.; Ying, J.; Qiao, F.; Peng, M. Preparation and Mechanical Properties of Carbon

- Fiber Reinforced Hydroxyapatite/Poly lactide Biocomposites. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2009**, *20* (11), 2259–2265. <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3785-2>.
- (110) Cheng, K.-C.; Lin, Y.-H.; Guo, W.; Chuang, T.-H.; Chang, S.-C.; Wang, S.-F.; Don, T.-M. Flammability and Tensile Properties of Poly lactide Nanocomposites with Short Carbon Fibers. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (4), 1605–1612. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8721-2>.
- (111) Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers (Basel)*. **2010**, *2* (4), 728–765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>.
- (112) Pirhonen, E.; Grandi, G.; Törmälä, P. Bioactive Glass Fiber/Poly lactide Composite. *Key Eng. Mater.* **2000**, *192–195*, 725–728. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.192-195.725>.
- (113) Groot, W.; van Krieken, J.; Sliemers, O.; de Vos, S. Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. In *Poly(Lactic Acid)*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp 1–18. <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch1>.
- (114) Slomkowski, S.; Penczek, S.; Duda, A. Poly lactides-an Overview. *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25* (5), 436–447. <https://doi.org/10.1002/pat.3281>.
- (115) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (12), 6147–6176. <https://doi.org/10.1021/cr040002s>.
- (116) Weidner, S. M.; Kricheldorf, H. R. The Role of Transesterification in SnOct 2 -Catalyzed Polymerizations of Lactides. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218* (3), 1600331. <https://doi.org/10.1002/macp.201600331>.
- (117) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I. Poly lactones, 19†. Anionic Polymerization of L-lactide in Solution. *Macromol. Chem. Phys.* **1990**, *191* (5), 1057–1066.
- (118) Jedliński, Z.; Wojciech, W.; Kurcok, P.; Adamus, G. Polymerization of Lactones, 12.† Polymerization of L-dilactide and L,D-dilactide in the Presence of Potassium Methoxide. *Macromol. Chem. Phys.* **1991**, *192* (9), 2051–2057.
- (119) Hartmann, M. H. High Molecular Weight Poly lactic Acid Polymers. *Biopolym. from Renew. Resour.* **1998**, 367–411. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8_15).
- (120) Kricheldorf, H. R.; Boettcher, C. Poly lactones 26†. Lithium Alkoxide-initiated Polymerizations of L-lactide. *Macromol. Chem. Phys.* **1993**, *194* (6), 1665–1669.
- (121) Kricheldorf, H. R.; Dunsing, R. Poly lactones, 8†. Mechanism of the Cationic Polymerization of L,L-dilactide. *Macromol. Chem. Phys.* **1986**, *187* (7), 1611–1625.
- (122) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. New Paradigms for Organic

- Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2712–2715. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z).
- (123) Myers, M.; Connor, E. F.; Glauser, T.; Möck, A.; Nyce, G.; Hedrick, J. L. Phosphines: Nucleophilic Organic Catalysts for the Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactides. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (7), 844–851. <https://doi.org/10.1002/pola.10168>.
- (124) Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Möck, A.; Hedrick, J. L. First Example of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Living Polymerization: Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (6), 914–915. <https://doi.org/10.1021/ja0173324>.
- (125) Nyce, G. W.; Glauser, T.; L., E. F. C.; Möck, A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Platform for Organocatalytic Living Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (10), 3046–3056. <https://doi.org/10.1021/ja021084+>.
- (126) Dittrich, V. W.; Schulz, R. C. Kinetik Und Mechanismus Der Ringöffnenden Polymerisation von L(–)-Lactid. *Angew. Makromol. Chemie* **1971**, *15* (1), 109–126. <https://doi.org/10.1002/apmc.1971.050150109>.
- (127) Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. Poly (Lactones). 9. Polymerization Mechanism of Metal Alkoxide Initiated Polymerizations of Lactide and Various Lactones. *Macromolecules* **1988**, *21* (2), 286–293. <https://doi.org/10.1021/ma00180a002>.
- (128) Dubois, P.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Teyssie, P. Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 4. Mechanism and Kinetics of Lactide Homopolymerization by Aluminum Isopropoxide. *Macromolecules* **1991**, *24* (9), 2266–2270. <https://doi.org/10.1021/ma00009a022>.
- (129) Jacobsen, S.; Fritz, H. G.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. Polylactide (PLA)-a New Way of Production. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39* (7), 1311–1319. <https://doi.org/10.1002/pen.11518>.
- (130) CFR - Code of Federal Regulations Title 21 Food and drugs <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=170.100&SearchTerm=us food> (accessed Jun 5, 2019).
- (131) Schwach, G.; Coudane, J.; Engel, R.; Vert, M. Stannous Octoate-versus Zinc-Initiated Polymerization of Racemic Lactide. *Polym. Bull.* **1994**, *32* (5–6), 617–623. <https://doi.org/10.1007/BF00973910>.
- (132) Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. Lewis Acid Catalyzed Polymerization of L-Lactide. Kinetics and Mechanism of the Bulk Polymerization. *Macromolecules* **1992**, *25* (24), 6419–6424. <https://doi.org/10.1021/ma00050a006>.

- (133) Witzke, D. R.; Narayan, R.; Kolstad, J. J. Reversible Kinetics and Thermodynamics of the Homopolymerization of L-Lactide with 2-Ethylhexanoic Acid Tin(II) Salt. *Macromolecules* **1997**, *30* (23), 7075–7085. <https://doi.org/10.1021/ma970631m>.
- (134) Zhang, X.; MacDonald, D. A.; Goosen, M. F. A.; McAuley, K. B. Mechanism of Lactide Polymerization in the Presence of Stannous Octoate: The Effect of Hydroxy and Carboxylic Acid Substances. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, *32* (15), 2965–2970. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080321519>.
- (135) Masutani, K.; Kimura, Y. Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer; pp 1–36. <https://doi.org/10.1039/9781782624806-00001>.
- (136) Kohn, F. E.; Van Den Berg, J. W. A.; Van De Ridder, G.; Feijen, J. The Ring-Opening Polymerization of D,L-Lactide in the Melt Initiated with Tetraphenyltin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29* (12), 4265–4277. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070291255>.
- (137) Kricheldorf, H. R.; Sumbél, M. Polylactones—18. Polymerization of L,L-Lactide with Sn(II) and Sn(IV) Halogenides. *Eur. Polym. J.* **1989**, *25* (6), 585–591. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(89\)90010-4](https://doi.org/10.1016/0014-3057(89)90010-4).
- (138) Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. Highly Crystalline As-Polymerized Poly(L-Lactide). *Polym. Bull.* **1991**, *26* (1), 71–77. <https://doi.org/10.1007/BF00299350>.
- (139) Hori, Y.; Takahashi, Y.; Yamaguchi, A.; Nishishita, T. Ring-Opening Copolymerization of Optically Active  $\beta$ -Butyrolactone with Several Lactones Catalyzed by Distannoxane Complexes: Synthesis of New Biodegradable Polyesters. *Macromolecules* **1993**, *26* (16), 4388–4390. <https://doi.org/10.1021/ma00068a053>.
- (140) Abdel-Fattah, T. M.; Pinnavaia, T. J. Tin-Substituted Mesoporous Silica Molecular Sieve (Sn-HMS): Synthesis and Properties as a Heterogeneous Catalyst for Lactide Ring-Opening Polymerization. *Chem. Commun.* **1996**, No. 5, 665. <https://doi.org/10.1039/cc9960000665>.
- (141) Le Borgne, A.; Vincens, V.; Jouglard, M.; Spassky, N. Ring-Opening Oligomerization Reactions Using Aluminium Complexes of Schiff's Bases as Initiators. *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1993**, *73* (1), 37–46. <https://doi.org/10.1002/masy.19930730106>.
- (142) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. Stereochemistry of Lactide Polymerization with Chiral Catalysts: New Opportunities for Stereocontrol Using Polymer Exchange Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1316–1326. <https://doi.org/https://doi-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/10.1021/ja012052+>.
- (143) Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. [(Salen)Al]-Mediated, Controlled and Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide in Solution and without Solvent: Synthesis of Highly Isotactic Polylactide Stereocopolymers from Racemic d,l-Lactide. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**,

- 41 (23), 4510–4513. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021202\)41:23<4510::AID-ANIE4510>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021202)41:23<4510::AID-ANIE4510>3.0.CO;2-L).
- (144) Gao, B.; Li, D.; Li, Y.; Duan, Q.; Duan, R.; Pang, X. Ring-Opening Polymerization of Lactide Using Chiral Salen Aluminum Complexes as Initiators: High Productivity and Stereoselectivity. *New J. Chem.* **2015**, *39* (6), 4670–4675. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00469A>.
- (145) Chabot, F.; Vert, M.; Chapelle, S.; Granger, P. Configurational Structures of Lactic Acid Stereocopolymers as Determined by  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  n.m.R. *Polymer.* **1983**, *24* (1), 53–59. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90080-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90080-0).
- (146) Schwach, G.; Coudane, J.; Engel, R.; Vert, M. Ring Opening Polymerization of D,L-Lactide in the Presence of Zinc Metal and Zinc Lactate. *Polym. Int.* **1998**, *46* (3), 177–182. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199807\)46:3<177::AID-PI937>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199807)46:3<177::AID-PI937>3.0.CO;2-S).
- (147) Kricheldorf, H. R.; Damrau, D. O. Polylactones, 37: Polymerizations of L-Lactide Initiated with Zn(II) L-Lactate and Other Resorbable Zn Salts. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198* (6), 1753–1766. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980605>.
- (148) Kreiser-Saunders, I.; Kricheldorf, H. R. Polylactones, 39. Zn Lactate-Catalyzed Copolymerization of L-Lactide with Glycolide Or-ε-Caprolactone. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (6), 1081–1087. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980601\)199:6<1081::AID-MACP1081>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980601)199:6<1081::AID-MACP1081>3.0.CO;2-2).
- (149) WU, J.; YU, T.; CHEN, C.; LIN, C. Recent Developments in Main Group Metal Complexes Catalyzed/Initiated Polymerization of Lactides and Related Cyclic Esters. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (5–6), 602–626. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.07.010>.
- (150) Collins, R. A.; Unruangsri, J.; Mountford, P. Synthesis and Rac-Lactide Ring-Opening Polymerisation Studies of New Alkaline Earth Tetrahydroborate Complexes. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (3), 759–769. <https://doi.org/10.1039/C2DT32151C>.
- (151) Bonnet, F.; Stoffelbach, F.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. Continuous Cyclo-Polymerisation of l-Lactide by Reactive Extrusion Using Atoxic Metal-Based Catalysts: Easy Access to Well-Defined Polylactide Macrocycles. *RSC Adv.* **2015**, *5* (40), 31303–31310. <https://doi.org/10.1039/c4ra16634e>.
- (152) Ejfler, J.; Kobyłka, M.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P. Highly Efficient Magnesium Initiators for Lactide Polymerization. *Dalt. Trans.* **2005**, No. 11, 2047. <https://doi.org/10.1039/b503134f>.
- (153) Chen, H.-Y.; Mialon, L.; Abboud, K. A.; Miller, S. A. Comparative Study of Lactide Polymerization with Lithium, Sodium, Magnesium, and Calcium Complexes of BHT. *Organometallics* **2012**, *31* (15), 5252–5261. <https://doi.org/10.1021/om300121c>.

- (154) Tang, Z.; Chen, X.; Liang, Q.; Bian, X.; Yang, L.; Piao, L.; Jing, X. Strontium-Based Initiator System for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41* (13), 1934–1941. <https://doi.org/10.1002/pola.10740>.
- (155) Kim, Y.; Jnaneshwara, G. K.; Verkade, J. G. Titanium Alkoxides as Initiators for the Controlled Polymerization of Lactide. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (5), 1437–1447. <https://doi.org/10.1021/ic026139n>.
- (156) Sauer, A.; Kapelski, A.; Fliedel, C.; Dagorne, S.; Kol, M.; Okuda, J. Structurally Well-Defined Group 4 Metal Complexes as Initiators for the Ring-Opening Polymerization of Lactide Monomers. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (25), 9007. <https://doi.org/10.1039/c3dt00010a>.
- (157) Fontaine, L. Handbook of Ring-Opening Polymerization. Herausgegeben von Philippe Dubois, Olivier Coulembier Und Jean-Marie Raquez. *Angew. Chemie* **2009**, *121* (52), 9964–9964. <https://doi.org/10.1002/ange.200904840>.
- (158) Nie, K.; Gu, X.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. Synthesis and Characterization of Amine Bridged Bis(Phenolate) Lanthanide Aryloxides and Their Application in the Polymerization of Lactide. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (29), 6832. <https://doi.org/10.1039/c001888k>.
- (159) Nakayama, Y.; Sasaki, K.; Watanabe, N.; Cai, Z.; Shiono, T. Ring-Opening Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters Catalyzed by Tetrahydroborate Complexes of Rare Earth Metals. *Polymer.* **2009**, *50* (20), 4788–4793. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.08.024>.
- (160) Guillaume, S. M.; Schappacher, M.; Soum, A. Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Initiated by  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ : Synthesis of Hydroxytelechelic Poly( $\epsilon$ -Caprolactone). *Macromolecules* **2003**, *36* (1), 54–60. <https://doi.org/10.1021/ma020993g>.
- (161) Nakayama, Y.; Okuda, S.; Yasuda, H.; Shiono, T. Synthesis of Multiblock Poly(l-Lactide)-Co-Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) from Hydroxy-Telechelic Prepolymers Prepared by Using Neodymium Tetrahydroborate. *React. Funct. Polym.* **2007**, *67* (9), 798–806. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.12.006>.
- (162) Li, W.; Xue, M.; Tu, J.; Zhang, Y.; Shen, Q. Syntheses and Structures of Lanthanide Borohydrides Supported by a Bridged Bis(Amidinate) Ligand and Their High Activity for Controlled Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, l-Lactide and Rac-Lactide. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (24), 7258. <https://doi.org/10.1039/c2dt30096f>.
- (163) Byers, J. A.; Biernesser, A. B.; Delle Chiaie, K. R.; Kaur, A.; Kehl, J. A. Catalytic Systems for the Production of Poly(Lactic Acid); 2017; pp 67–118. [https://doi.org/10.1007/12\\_2017\\_20](https://doi.org/10.1007/12_2017_20).
- (164) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C. Polylactones: 31. Sn(II)Octoate-Initiated Polymerization of L-Lactide: A Mechanistic Study. *Polymer.* **1995**, *36* (6), 1253–1259. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93928-F](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)93928-F).

- (165) Li, W. S.; Halogenides, S. I. V.; Kricheldorf, H. R. Polylactones--18 . Polymerization of L , L-Lactide. **2000**, 25 (6), 585–591.
- (166) Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Jacobsen, S.; Fritz, H. G. New Catalysis for Fast Bulk Ring-Opening Polymerization of Lactide Monomers. *Macromol. Symp.* **1999**, 144 (I 999), 289–302. <https://doi.org/10.1002/masy.19991440126>.
- (167) Jacobsen, S.; Fritz, H.-G.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. Continuous Reactive Extrusion Polymerisation of L-Lactide— an Engineering View. *Macromol. Symp.* **2000**, 153 (1), 261–273. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200003\)153:1<261::AID-MASY261>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200003)153:1<261::AID-MASY261>3.0.CO;2-9).
- (168) Bourbigot, S.; Fontaine, G.; Gallos, A.; Bellayer, S. Reactive Extrusion of PLA and of PLA/Carbon Nanotubes Nanocomposite: Processing, Characterization and Flame Retardancy. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22 (1), 30–37. <https://doi.org/10.1002/pat.1715>.
- (169) Gallos, A.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. Reactive Extrusion of Stereocomplexed Poly-L, d - Lactides: Processing, Characterization, and Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298 (9), 1016–1023. <https://doi.org/10.1002/mame.201200271>.
- (170) Machado, A. V.; Bounor-Legare, V.; Gonçalves, N. D.; Melis, F.; Cassagnau, P.; Michel, A. Continuous Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Initiated by Titanium Phenoxide in a Twin-Screw Extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110 (6), 3480–3487. <https://doi.org/10.1002/app.28850>.
- (171) Cayuela, J.; Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P.; Michel, A. Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Initiated with Titanium n-Propoxide or Titanium Phenoxide. *Macromolecules* **2006**, 39 (4), 1338–1346. <https://doi.org/10.1021/ma051272v>.
- (172) Ahmadnian, F.; Velasquez, F.; Reichert, K. H. Screening of Different Titanium(IV) Catalysts in the Synthesis of Poly(Ethylene Terephthalate). *Macromol. React. Eng.* **2008**, 2 (6), 513–521. <https://doi.org/10.1002/mren.200800021>.
- (173) Chanda, M. *Introduction to Polymer Science and Chemistry*; 2018. <https://doi.org/10.1201/9781420007329>.
- (174) Dubois, P.; Coulembier, O.; Raquez, J. *Handbook of Ring-Opening*.
- (175) Chisholm, M. H. Concerning the Ring-Opening Polymerization of Lactide and Cyclic Esters by Coordination Metal Catalysts. *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82 (8), 1647–1662. <https://doi.org/10.1351/pac-con-09-09-24>.
- (176) Shanks, R. A. *Chemistry and Structure of Cellulosic Fibres as Reinforcements in Natural Fibre Composites*; Woodhead Publishing Limited, 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857099228.1.66>.
- (177) Saheb, D. N.; Jog, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Adv. Polym. Technol.*

- 1999**, *18* (4), 351–363. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(199924\)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X).
- (178) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. Polymerization of L,L-Dilactide. *Macromolecules* **2000**, *33* (20), 7359–7370. <https://doi.org/10.1021/ma000125o>.
- (179) Storey, R. F.; Sherman, J. W. Kinetics and Mechanism of the Stannous Octoate-Catalyzed Bulk Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Macromolecules* **2002**, *35* (5), 1504–1512. <https://doi.org/10.1021/ma010986c>.
- (180) Alba, A.; du Boullay, O. T.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Direct Ring-Opening of Lactide with Amines: Application to the Organo-Catalyzed Preparation of Amide End-Capped PLA and to the Removal of Residual Lactide from PLA Samples. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (6), 989–997. <https://doi.org/10.1039/C4PY00973H>.
- (181) Maharana, T.; Mohanty, B.; Negi, Y. S. Melt-Solid Polycondensation of Lactic Acid and Its Biodegradability. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (1), 99–124. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.10.001>.
- (182) Shinno, K.; Miyamoto, M.; Kimura, Y.; Hirai, Y.; Yoshitome, H. Solid-State Postpolymerization of l-Lactide Promoted by Crystallization of Product Polymer: An Effective Method for Reduction of Remaining Monomer. *Macromolecules* **2002**, *30* (21), 6438–6444. <https://doi.org/10.1021/ma9704323>.
- (183) Katiyar, V.; Nanavati, H. Solid State Polymerization of Poly(L-Lactide): Multiple-Fold Increase in Molecular Weight via an Efficient Catalyst System. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51* (10), 2078–2084. <https://doi.org/10.1002/pen.22133>.
- (184) Moon, S.-I.; Lee, C.-W.; Taniguchi, I.; Miyamoto, M.; Kimura, Y. Melt/Solid Polycondensation of l-Lactic Acid: An Alternative Route to Poly(l-Lactic Acid) with High Molecular Weight. *Polymer*. **2001**, *42* (11), 5059–5062. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00889-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00889-2).
- (185) G.G. Liversidge J.F. Bishop, D.A. Czekai, K. C. C. United States Patent (19) 54. **1980**, *96* (19), 62–66. <https://doi.org/US005485919A>.
- (186) Jacobsen, S.; Fritz, H. G.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. Single-Step Reactive Extrusion of PLLA in a Corotating Twin-Screw Extruder Promoted by 2-Ethylhexanoic Acid Tin(II) Salt and Triphenylphosphine. *Polymer*. **2000**, *41* (9), 3395–3403. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00507-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00507-8).
- (187) GERARD, P.; GLOTIN, G.; HOCHSTETTER, M. COMPOSITE MATERIAL VIA IN-SITU POLYMERIZATION OF THERMOPLASTIC (METH) ACRYLIC RESINS AND ITS USE.

- (188) Wypych, G. PLA Poly(Lactic Acid). In *Handbook of Polymers*; Elsevier, 2016; pp 450–454. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-92-8.50139-7>.
- (189) Rahman, N.; Kawai, T.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Watanabe, H.; Okamoto, H.; Kato, M.; Usuki, A.; Matsuda, M.; et al. Effect of Poly(lactide) Stereocomplex on the Crystallization Behavior of Poly(L-Lactic Acid). *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4739–4745. <https://doi.org/10.1021/ma900004d>.
- (190) Adekomaya, O.; Adama, K. GLASS-FIBRE REINFORCED COMPOSITES: THE EFFECT OF FIBRE LOADING AND ORIENTATION ON TENSILE AND IMPACT STRENGTH. *Niger. J. Technol.* **2017**, *36* (3), 782–787.
- (191) Roh, J. U.; Lee, W. II. Manufacture of Continuous Glass Fiber Reinforced Poly(lactic Acid) (PLA) Composite and Its Properties. *Compos. Res.* **2013**, *26* (4), 230–234. <https://doi.org/10.7234/composres.2013.26.4.230>.
- (192) Pfaendner, R. Additives to Upgrade Mechanically Recycled Plastic Composites. In *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites*; Elsevier, 2010; pp 253–280. <https://doi.org/10.1533/9781845697662.3.253>.
- (193) Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A. J. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* **2008**, *41* (4), 1352–1357. <https://doi.org/10.1021/ma0706071>.
- (194) Pan, P.; Inoue, Y. Polymorphism and Isomorphism in Biodegradable Polyesters. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (7), 605–640. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.003>.
- (195) Ren, J. Modification of PLA. In *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 38–141. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-17596-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17596-1_4).
- (196) Fernández, J.; Etxeberria, A.; Sarasua, J.-R. Synthesis, Structure and Properties of Poly(L-Lactide-Co-ε-Caprolactone) Statistical Copolymers. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2012**, *9*, 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.01.003>.



# Liste des figures

Figure 1. Schéma d'un composite .....	11
Figure 2. Classification des thermoplastiques .....	13
Figure 3. Classification des polymères biosourcés biodégradables .....	15
Figure 4. Structure de l'amidon .....	15
Figure 5. Structure de la cellulose .....	16
Figure 6. Structure de la chitine et du chitosan .....	17
Figure 7. Structure d'un polyhydroxyalcanoate (PHA) .....	18
Figure 8. Structure du polylactide .....	18
Figure 9. Domaines d'applications du PLA seul, copolymérisé, sous forme de mélange ou de composite .....	19
Figure 10. Classification des fibres textiles.....	20
Figure 11. Structure de la silice amorphe (• Si, o O), du polyacrylonitrile (PAN) et du kevlar .....	21
Figure 12. Comportement en traction de différentes fibres chimiques .....	22
Figure 13. Différentes structures de textiles.....	24
Figure 14. Schéma d'une structure monolithique .....	25
Figure 15. Schéma d'une structure sandwich .....	26
Figure 16. Procédés d'obtention des produits finis .....	28
Figure 17. Principe de la pultrusion des thermoplastiques <sup>50</sup> .....	29
Figure 18. Enroulement filamentaire des thermoplastiques .....	30
Figure 19. Schéma d'un moulage sous vide.....	30
Figure 20. Moulage par thermo-estampage.....	31
Figure 21. Principe de l'infusion sous vide <sup>55</sup> .....	33
Figure 22. Principe du moulage par injection réaction structural <sup>57</sup> .....	34
Figure 23. Moulage par transfert de résine (RTM) <sup>57</sup> .....	35
Figure 24. Formation de vides et zones sèche lors du moulage par transfert de résine RTM <sup>61</sup> .....	36
Figure 25. Moulage par transfert de résine assisté par le vide (VARTM) <sup>59</sup> .....	37
Figure 26. Procédé T-RTM / MTM <sup>78</sup> .....	39
Figure 27. Les différents stéréoisomères du lactide .....	40
Figure 28. Transestérification intra et intermoléculaire lors de la POC du L-lactide.....	45
Figure 29. Mécanisme de la polymérisation anionique du lactide .....	45
Figure 30. Exemple de mécanisme de la polymérisation cationique du lactide amorcée par le triflate de méthyle.....	46

Figure 31. Mécanisme de la polymérisation zwitterionique du lactide .....	47
Figure 32. Carbènes N-hétérocycliques DMAP et PPY .....	48
Figure 33. Molécule d'imidazol-2-ylidène (IMes).....	48
Figure 34. Mécanisme de la polymérisation par coordination-insertion du lactide .....	49
Figure 35. Octanoate d'étain Sn(Oct) <sub>2</sub> .....	50
Figure 36. Photos des différentes fibres de renfort.....	60
Figure 37. Formules chimiques des constituants des différentes fibres .....	61
Figure 38. Photo de la cuve d'injection RTM .....	62
Figure 39. Design des différents types de moule fourni par Diatex :a) moule chauffant ; b) moule sous presse.....	63
Figure 40. Tube en verre utilisé lors des essais préliminaires "en ballon" .....	64
Figure 41. Schéma du procédé RTM.....	66
Figure 42. Schéma du moule chauffant Diatex .....	67
Figure 43. Presse Fontijne utilisée lors des essais avec les moules 2 et 3 .....	67
Figure 44. Schéma du procédé VARTM.....	69
Figure 45. Exemple de la détermination de la conversion par intégration des signaux CH du L-LA et du PLLA respectivement du spectre RMN <sup>1</sup> H dans CDCl <sub>3</sub> .....	70
Figure 46. Système HPLC Alliance .....	71
Figure 47. Dimensions des éprouvettes 1BA selon la norme ISO 527-2 .....	73
Figure 48. Instron 4466 .....	74
Figure 49. Catalyseurs sélectionnés pour cette étude.....	79
Figure 50. Analyse thermogravimétrique de Ti(OBu) <sub>4</sub> à 10°C/min sous air .....	80
Figure 51. Evolution de la conversion en fonction du temps avec Sn(Oct) <sub>2</sub> pour différents ratios [L-LA]/[Sn] à 160°C, 170°C et 185°C.....	92
Figure 52. Evolution de la conversion en fonction du temps avec Ti(OBu) <sub>4</sub> pour différents ratios [L-LA]/[Ti] à 120°C, 130°C, 140°C et 150°C .....	93
Figure 53. Polylactides synthétisés par polymérisation en masse à 150 °C avec Ti(OBu) <sub>4</sub> . PLLA obtenu après 12 min (gauche); PLLA obtenu après 30 min (droite).....	94
Figure 54. Evolution de la conversion et des masses molaires (CES dans le THF) en fonction de l'augmentation de la température avec Sn(Oct) <sub>2</sub> (temps de réaction = 30 min).....	96
Figure 55. Evolution de la conversion et des masses molaires (CES dans le THF) en fonction de l'augmentation de la température avec Ti(OBu) <sub>4</sub> (temps de réaction = 20 min) .....	97
Figure 56. Molécule d'amino-silane.....	100
Figure 57. Catalyseur de zinc .....	101
Figure 58. Catalyseurs borohydrures de calcium et de magnésium .....	102
Figure 59. Photos des différents essais de remplissage des moules 1 et 2 avec les résines modèles ..	108

Figure 60. Tests de remplissage des moules avec le L-Lactide en présence de fibres de verre : (a) moule 1, 400 g ; (b) moule 2, 200 g ;(c) moule 3, 100 g.....	109
Figure 61. Images obtenues par microscopie optique d'une coupe transversale des composites des essais 8 (gauche), 9 (centre), 10 (droite).....	110
Figure 62. Photos d'un composite pleinement rempli (essai 9) gauche et non rempli droite (essai 10) .....	110
Figure 63. Photo du contenant d'huile placé au fond de la cuve et suivi de la chauffe de l'huile (T consigne = 200 °C).....	111
Figure 64. Schéma d'un montage pour l'optimisation de la chauffe de la cuve contenant une cheminée en aluminium surmontée d'un isolant .....	111
Figure 65. Suivi de la chauffe en fonction du temps pour un montage isolant + cheminée d'aluminium ; .....	112
Figure 66. Schéma des montages pour l'optimisation de la chauffe de la cuve : a) double isolant ; b) cheminée d'aluminium ; c) sable.....	112
Figure 67. Suivi de la chauffe pour un montage isolant + cheminée d'aluminium (T consigne = 250 °C) .....	113
Figure 68. Schéma de la cuve d'injection RTM .....	114
Figure 69. Essais réalisés avec du L-Lactide à P = 1 bar en absence de fibres .....	115
Figure 70. Essais réalisés avec du L-Lactide à P ≠ 1 bar en absence de fibres .....	116
Figure 71. Essais réalisés avec du L-Lactide à P = 1 bar en présence de fibres.....	116
Figure 72. Coupe transversale des essais 27 et 38 analysés en microscopie optique .....	126
Figure 73. Coupe transversale des composites des essais 36, 39 et 40 analysés en microscopie optique .....	127
Figure 74. Coupe transversale du composite de l'essai 30 analysé en microscopie optique.....	127
Figure 75. Images obtenues par analyse WAXS des matrices des composites .....	130
Figure 76. Diagrammes de diffraction des matrices des composites analysés par WAXS .....	131
Figure 77. Evolution de la contrainte jusqu'à la rupture lors des essais de traction sur les matrices PLLA (essai 32 et 33) ; Essais réalisés à 25 °C ; vitesse de traverse = 18 mm/min.....	133
Figure 78. Evolution de la contrainte jusqu'à la rupture lors des essais de traction des composites à fibres de verre tissées ; Essais réalisés à 25 °C ; vitesse de traverse = 18 mm/min .....	133
Figure 79. Schéma du moule chauffant Diatex (moule 1).....	143
Figure 80. Plaque de polylactide synthétisée en VARTM avec Ti(OBu) <sub>4</sub> (essai 12).....	144
Figure 81. Photo en microscopie optique de la coupe transversale du composite de l'essai 15 .....	146
Figure 82. Imagerie WAXS des polylactides synthétisés en VARTM avec le lactate de zinc :a) essai 12 ; b) essai 15.....	148
Figure 83. Diagramme de diffraction des essais 12 et 15.....	148
Figure 84. Courbes de traction uniaxiale des essais 12 et 15 .....	149

Figure 85. Formation du PreOx à partir de PAN.....	152
Figure 86. Molécule aramide.....	152
Figure 87. Photo de la coupe transversale en microscopie optique des composites des essais 17 (Ara/PreOx), 19 (PreOx/PET) et 21 (PreOx/ Ara + verre .....	154
Figure 88. Photo de la coupe transversale en microscopie optique des essais 22 (Ara + verre) et 20 (Ara) .....	155
Figure 89. Imagerie WAXS et diagramme de diffraction des matrices des composites synthétisés en VARTM en présence de fibres recyclées 3 PreOx / Ara + verre (essai 21) .....	156
Figure 90. Courbes de traction des composites PLLA / fibres recyclées synthétisés en VARTM .....	157
Figure 91. Suivi de l'évolution de la température du moule chauffant pour différentes températures consignées .....	195
Figure 92. Suivi de l'évolution de la température du moule sous presse pour une consigne de 150 °C .....	196
Figure 93. Analyse thermogravimétrique du catalyseur Sn(Oct) <sub>2</sub> .....	197
Figure 94. Suivi de la température de l'huile dans la cuve d'injection lors de l'utilisation des différents dispositifs d'optimisation de la chauffe.....	199
Figure 95. CES de l'essai 29 tableau 25 chapitre 4.....	200
Figure 96. CES de l'essai 30 tableau 25 chapitre 4.....	200
Figure 97. CES de l'essai 31 tableau 26 chapitre 4.....	201
Figure 98. CES de l'essai 32 tableau 26 chapitre 4.....	201
Figure 99. CES de l'essai 33 tableau 26 chapitre 4.....	202
Figure 100. CES de l'essai 34 tableau 26 chapitre 4.....	202
Figure 101. CES de l'essai 35 tableau 26 chapitre 4.....	203
Figure 102. CES de l'essai 36 tableau 27 chapitre 4.....	203
Figure 103. CES de l'essai 37 tableau 27 chapitre 4.....	204
Figure 104. CES de l'essai 38 tableau 27 chapitre 4.....	204
Figure 105. CES de l'essai 39 tableau 27 chapitre 4.....	205
Figure 106. CES de l'essai 40 tableau 27 chapitre 4.....	205
Figure 107. CES de l'essai 17 tableau 37 chapitre 5.....	206
Figure 108. CES de l'essai 18 tableau 37 chapitre 5.....	206
Figure 109. CES de l'essai 19 tableau 37 chapitre 5.....	207
Figure 110. CES de l'essai 20 tableau 37 chapitre 5.....	207
Figure 111. CES de l'essai 21 tableau 37 chapitre 5.....	208
Figure 112. CES de l'essai 22 tableau 37 chapitre 5.....	208
Figure 113. CES de l'essai 4 tableau 31 chapitre 5.....	209
Figure 114. CES de l'essai 6 tableau 31 chapitre 5.....	209
Figure 115. CES de l'essai 7 tableau 31 chapitre 5.....	210

Figure 116. CES de l'essai 8 tableau 31 chapitre 5.....	210
Figure 117. CES de l'essai 10 tableau 32 chapitre 5.....	211
Figure 118. CES de l'essai 12 tableaux 32 et 33 chapitre 5.....	211
Figure 119. CES de l'essai 15 tableau 33 chapitre 5.....	212
Figure 120. DSC de l'essai 26 tableau 29, chapitre 4.....	213
Figure 121. DSC de l'essai 28 tableau 29, chapitre 4.....	213
Figure 122. DSC de l'essai 31 tableau 29, chapitre 4.....	214
Figure 123. DSC de l'essai 32 tableau 29, chapitre 4.....	214
Figure 124. DSC de l'essai 33 tableau 29, chapitre 4.....	214
Figure 125. DSC de l'essai 35 tableau 29, chapitre 4.....	215
Figure 126. DSC de l'essai 41 tableau 29, chapitre 4.....	215
Figure 127. DSC de l'essai 27 tableau 29, chapitre 4.....	216
Figure 128. DSC de l'essai 30 tableau 29, chapitre 4.....	216
Figure 129. DSC de l'essai 36 tableau 29, chapitre 4.....	216
Figure 130. DSC de l'essai 37 tableau 29, chapitre 4.....	217
Figure 131. DSC de l'essai 38 tableau 29, chapitre 4.....	217
Figure 132. DSC de l'essai 39 tableau 29, chapitre 4.....	217
Figure 133. DSC de l'essai 40 tableau 29, chapitre 4.....	218
Figure 134. DSC de l'essai 18 tableau 38, chapitre 5.....	218
Figure 135. DSC de l'essai 19 tableau 38, chapitre 5.....	218
Figure 136. DSC de l'essai 20 tableau 38, chapitre 5.....	219
Figure 137. DSC de l'essai 21 tableau 38, chapitre 5.....	219
Figure 138. DSC de l'essai 22 tableau 38, chapitre 5.....	219
Figure 139. DSC de l'essai 12 tableau 34, chapitre 5.....	220
Figure 140. DSC de l'essai 15 tableau 34, chapitre 5.....	220
Figure 141. Essais de traction des différents PLLAs et composites PLLAs/ fibres de verre tissées synthétisés en RTM et VARTM ; v transverse = 18 mm/min.....	221
Figure 142. Essais de traction des différents renforts utilisés ; v transverse = 36 mm/min pour Ara, Ara/PreOx et PreOx/PET et 18 mm/min pour PreOx/Ara/Verre, Ara/Verre et Verre.....	221
Figure 143. Photos des fibres de renfort après traction.....	222
Figure 144. Photo de la gaine chauffante P.E. Heated Hoses Ltd.....	222



# Liste des tableaux

Tableau 1. Principales classes de résines thermoplastiques utilisées pour les matrices composites. <sup>4</sup> ...	13
Tableau 2. Polymères biosourcés <sup>5</sup> .....	14
Tableau 3. Propriétés de diverses fibres naturelles et des fibres de verre <sup>33</sup> .....	23
Tableau 4. Comparaison des propriétés des composites PLLA avec différents renforts .....	42
Tableau 5. Caractéristiques des renforts utilisés au cours des travaux de thèse .....	60
Tableau 6. Armures textiles des renforts .....	61
Tableau 7. Les différents types de moules fournis par Diatex .....	62
Tableau 8. Polymérisation en masse du L-Lactide avec Ti(OBu) <sub>4</sub> .....	81
Tableau 9. Polymérisation en masse du L-LA avec Sn(Oct) <sub>2</sub> à 120 °C .....	82
Tableau 10. Polymérisation en masse du L-LA avec Ti(OBu) <sub>4</sub> à 120 °C .....	83
Tableau 11. Polymérisation en masse du L-LA avec Sn(Oct) <sub>2</sub> à 185 °C .....	84
Tableau 12. Polymérisation en masse du L-LA avec Ti(OBu) <sub>4</sub> à 150 °C .....	85
Tableau 13. Polymérisation à 185 °C en présence de Sn(Oct) <sub>2</sub> avec et sans agitation.....	87
Tableau 14. Polymérisation à 150 °C en présence de Ti(OBu) <sub>4</sub> avec et sans agitation .....	88
Tableau 15. Polymérisation en masse du L-LA avec Sn(Oct) <sub>2</sub> sous air et sous atmosphère inerte.....	89
Tableau 16. Polymérisation en masse du L-LA avec Ti(OBu) <sub>4</sub> sous air et sous atmosphère inerte .....	90
Tableau 17. Polymérisation du L-Lactide en présence de renfort avec Sn(Oct) <sub>2</sub> <sup>a</sup> .....	99
Tableau 18. Polymérisation du L-Lactide en présence de fibres avec Ti(OBu) <sub>4</sub> <sup>a</sup> .....	100
Tableau 19. Polymérisation du L-lactide en masse avec Zn(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>a</sup> .....	102
Tableau 20. Polymérisation du L-lactide en masse avec Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> et Ca(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> <sup>a</sup> .....	102
Tableau 21. Tests de remplissage des moules avec des résines commerciales de type Epoxy (Elium) et PMMA(IN2).....	108
Tableau 22. Etude de la quantité de fibres nécessaire à un bon remplissage des moules avec le L-Lactide .....	109
Tableau 23. Optimisation de la pression d'injection pour le remplissage du moule .....	115
Tableau 24. Essais de transposition des polymérisations en masse au procédé RTM .....	118
Tableau 25. Polymérisation en masse du L-lactide en RTM avec Sn(Oct) <sub>2</sub> à 185 °C .....	119
Tableau 26. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM sans renfort .....	121
Tableau 27. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM en présence de fibres de verre tissées .....	123
Tableau 28. Composites analysés en microscopie optique.....	126
Tableau 29. Propriétés thermiques des PLLAs obtenus en RTM et VARTM .....	128
Tableau 30. Propriétés mécaniques des PLLAs obtenus en RTM et VARTM .....	134

Tableau 31. Polymérisation en masse du L-lactide en RTM sans renfort en présence de $Ti(OBu)_4$ $Zn(lactate)_2(H_2O)_2$ et $Zn(lactate)_2$ .....	141
Tableau 32. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM sans renfort en présence de catalyseurs de faible toxicité .....	143
Tableau 33. Polymérisation en masse du L-lactide en RTM en présence de fibres de verre tissées avec $Zn(lactate)_2(H_2O)_2$ .....	145
Tableau 34. Propriétés thermiques des polylactides synthétisés en VARTM avec le lactate de zinc .	147
Tableau 35. Propriétés mécaniques obtenues par traction uniaxiale des essais 14 et 17.....	149
Tableau 36. Caractéristiques des renforts en fibres recyclées fournis par Ferlam .....	151
Tableau 37. Polymérisation en masse du L-lactide en VARTM en présence de fibres recyclées.....	152
Tableau 38. Propriétés thermiques des polylactides synthétisés en VARTM en présence de fibres recyclées .....	155
Tableau 39. Propriétés mécaniques obtenues des composites PLLA/ fibres recyclées.....	157

# **Annexes**



### Suivi de la chauffe dans le moule chauffant à différentes températures consignes

Afin de déterminer le delta entre la température réelle et celle de la consigne, un suivi de la chauffe a été réalisé grâce à des thermocouples, placés sur l’empreinte des différents types de moule (chauffant et sous presse). Les résultats obtenus pour le moule chauffant Diatex, moule 1, sont présentés Figure 91.

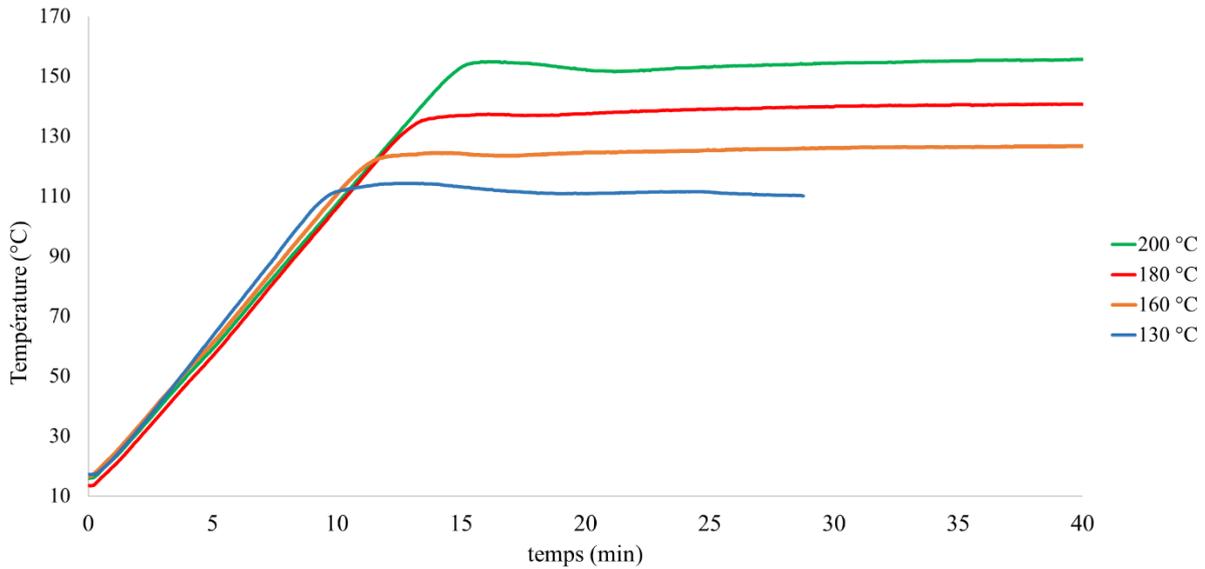


Figure 91. Suivi de l'évolution de la température du moule chauffant pour différentes températures consignes

On constate qu'à partir d'une température consigne de 160 °C, le delta entre la valeur réelle et la valeur attendue est d'environ 40 °C. Lors des essais de polymérisation s'il l'on veut travailler à une température de 120 °C, 160 °C ou 185 °C, il sera nécessaire d'appliquer une consigne de 160 °C, 200 °C et 220 °C respectivement. De plus il est à noter qu'un temps d'environ 20 min est nécessaire pour la stabilisation de la chauffe du moule 1.

Les résultats obtenus pour les moules chauffés sous presse, moule 2 et 3 (même évolution de la température), sont présentés Figure 92 .

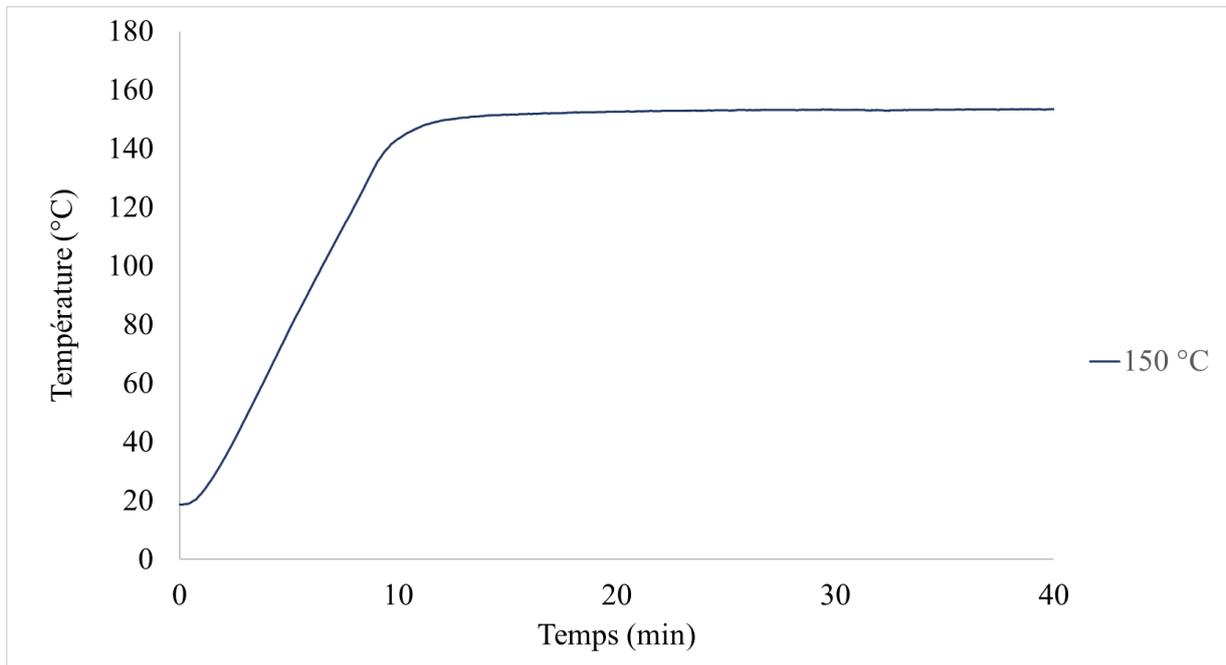


Figure 92. Suivi de l'évolution de la température du moule sous presse pour une consigne de 150 °C

Dans le cas des moules sous presse, la température consigne correspond exactement à la température réelle.

### Analyse thermogravimétrique de l'octanoate d'étain $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Une ATG du catalyseur  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  a été réalisée pour connaître sa température de décomposition et ainsi définir un intervalle de température dans lequel ce dernier puisse être utilisé. Les résultats sont présentés Figure 93.

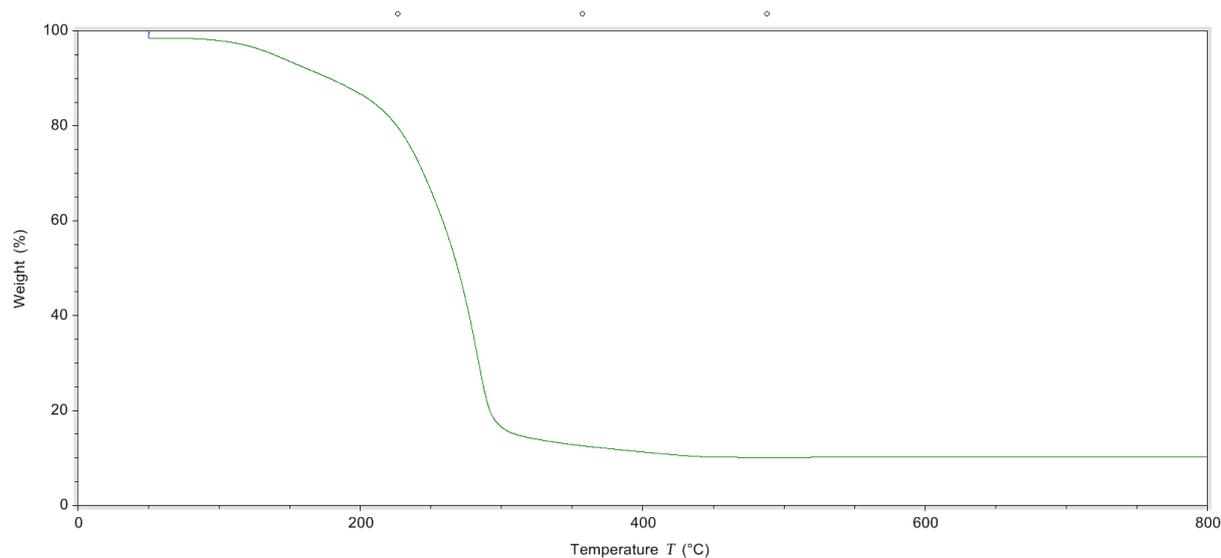


Figure 93. Analyse thermogravimétrique du catalyseur  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

On retrouve un début de perte de masse à 100 °C correspondant à l'évaporation de l'eau contenue dans le mélange commercial, suivie d'une nouvelle perte de masse à partir de 200 °C, correspondant à la dégradation du catalyseur. Il est donc nécessaire de ne pas excéder, lors de l'utilisation du catalyseur  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  pour les essais de polymérisation du L-lactide, une température de 200 °C.

## Résultats de la polymérisation du L-lactide en présence de Ti(OBu)<sub>4</sub> par extrusion réactive

Suite à des essais concluants de polymérisation en ballon du L-lactide par le Ti(OBu)<sub>4</sub> les résultats ont été transposés en extrusion réactive, et sont présentés dans le Tableau 40.

**Tableau 40. Essais de polymérisation du L-lactide en extrusion réactive avec Ti(OBu)<sub>4</sub>**

N° Manip	[M] /[cata]	T (°C)	temps	Mn (RI)	Mn (Th)	Ip (RI)	conversion
1	500	150	2min30	20845	17621	1,69	97.8
2	1000	150	6min	30 000	27639	1.31	76.7
3	5000	150	1h45	63336	96574	1.361	53.6

Conditions expérimentales : L-LA = 20g, H<sub>2</sub>O(L-LA) < 0.02%, rotation = 100 tours / min, sous azote, masses molaires déterminées par GPC dans le THF à 40°C avec détection Ri (correction 0.58).

Le catalyseur est très actif en extrusion réactive, à bas ratio [L-LA]/Ti] (500 et 1000 équivalents), il conduit à des conversions quasi-complètes pour des temps très courts. Ce catalyseur semble prometteurs pour une transposition en procédé RTM.

## Suivi de la température de l'huile dans la cuve d'injection lors de l'utilisation des différents dispositifs d'optimisation de la chauffe

Divers dispositifs de chauffe ont été réalisés afin d'optimiser la chauffe dans la cuve d'injection, *i.e.* le dispositif « cheminée d'aluminium/boule d'aluminium » ; le dispositif « cheminée d'aluminium/ 2 isolants » ; le dispositif « tout aluminium » et le dispositif « sable ». Le suivi de la température d'une huile minérale placée dans un pot en aluminium au fond de la cuve a été réalisé pour une température consigne de 250 °C, les résultats sont présentés Figure 94.

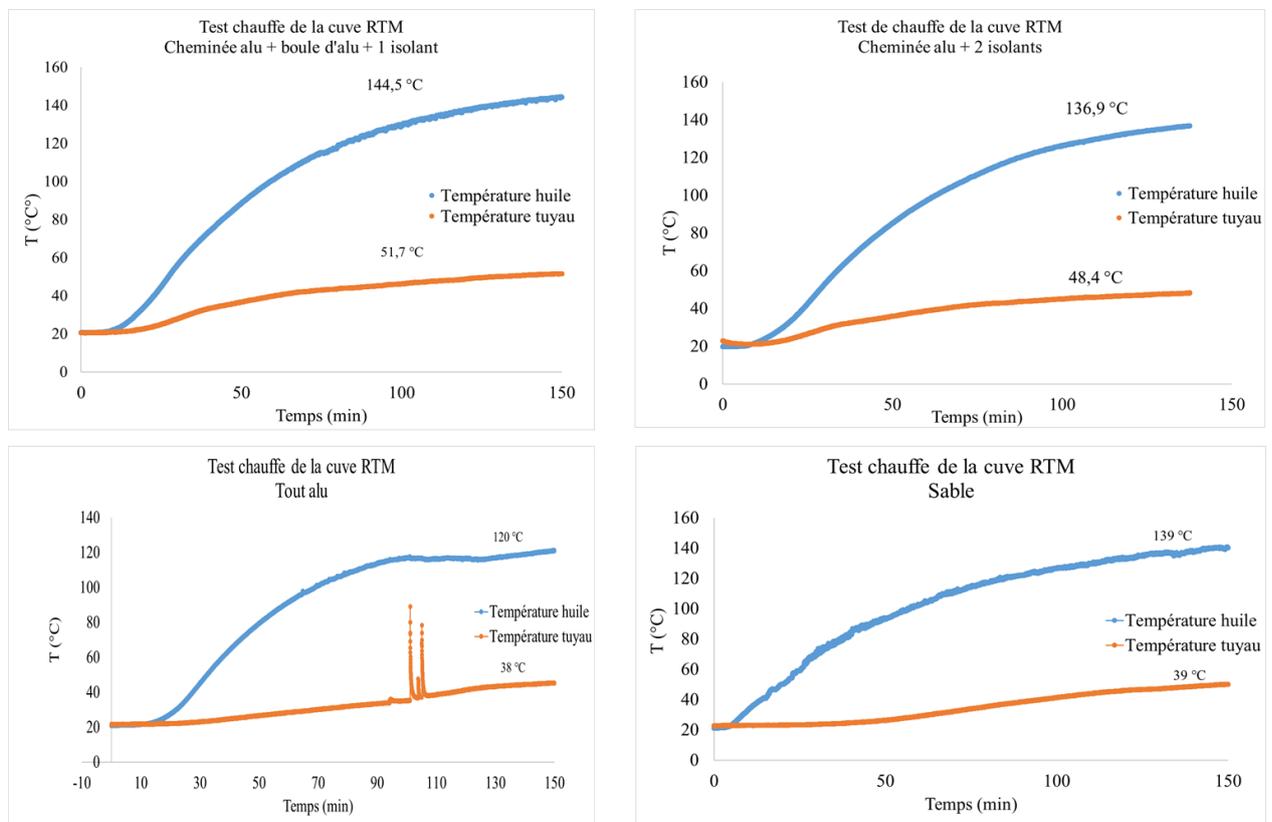


Figure 94. Suivi de la température de l'huile dans la cuve d'injection lors de l'utilisation des différents dispositifs d'optimisation de la chauffe

Aucun de ces dispositifs ne présente de meilleurs résultats que ceux du dispositif « cheminée d'aluminium/1 isolant », de plus ce dernier est plus simple à mettre en œuvre expérimentalement, de ce fait ce sera le dispositif sélectionné pour les essais RTM réalisés au cours des travaux de thèse.

**Analyse par chromatographie d'exclusion stérique des polylactides synthétisés par RTM  
avec Sn(Oct)<sub>2</sub> en absence et en présence de renfort  
( dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C, triple détection)**

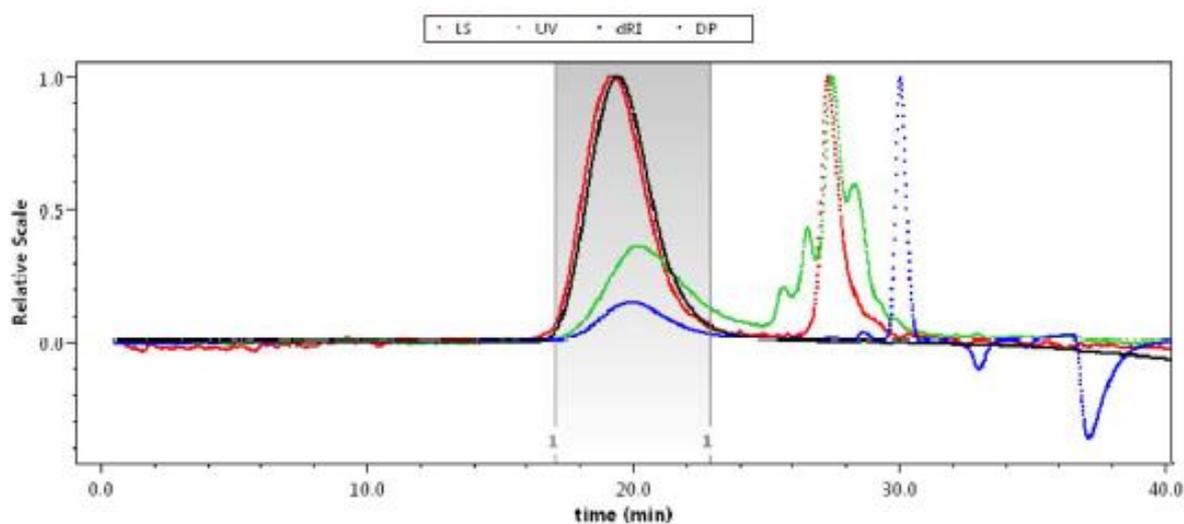


Figure 95. CES de l'essai 29 tableau 25 chapitre 4

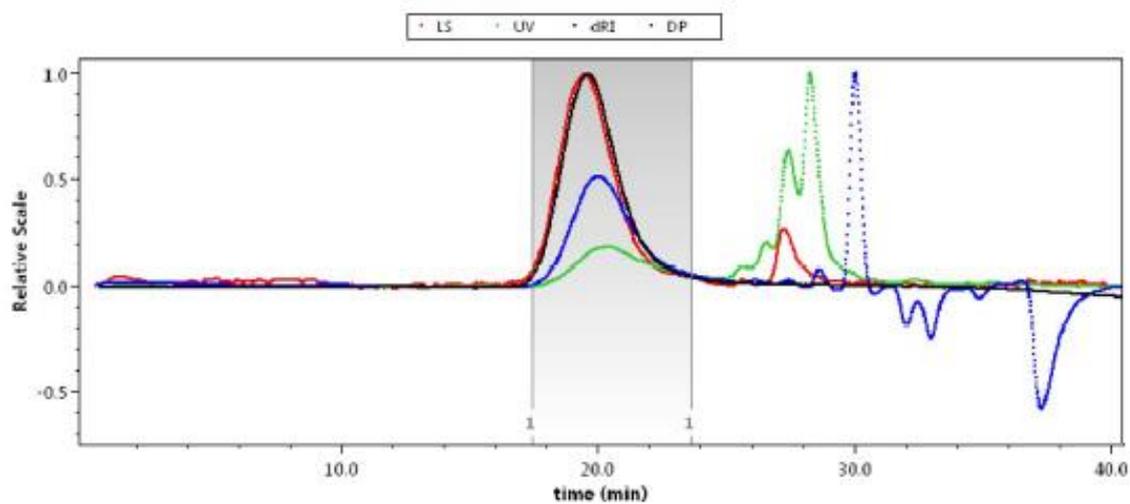


Figure 96. CES de l'essai 30 tableau 25 chapitre 4

**Analyse par chromatographie d'exclusion stérique des polylactides synthétisés par VARTM avec Sn(Oct)<sub>2</sub> en absence et en présence de renfort ( dans CHCl<sub>3</sub> à 20 °C, triple détection)**

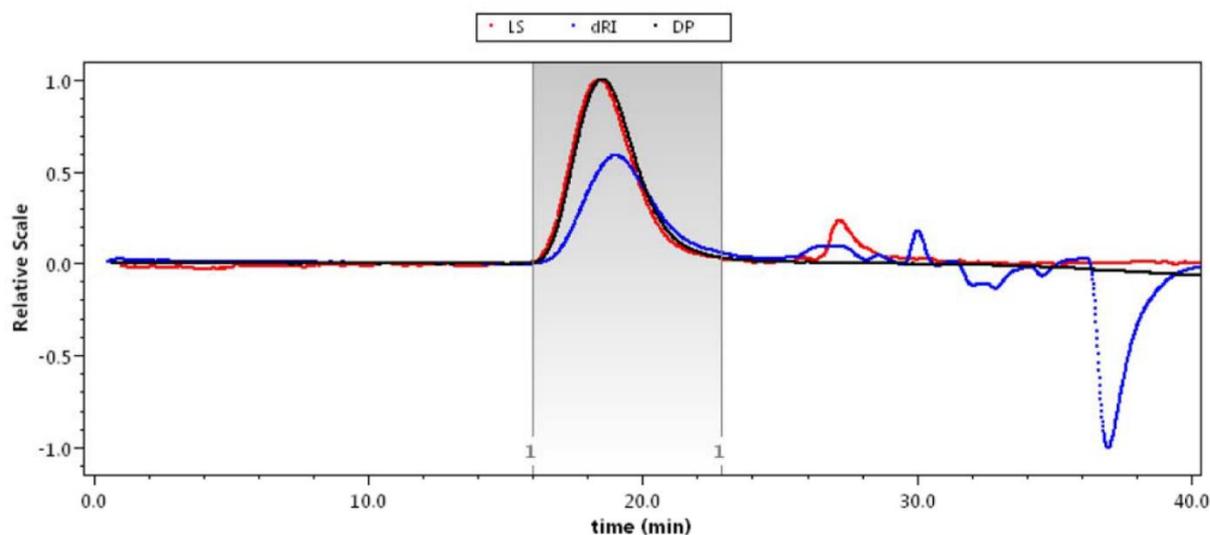


Figure 97. CES de l'essai 31 tableau 26 chapitre 4

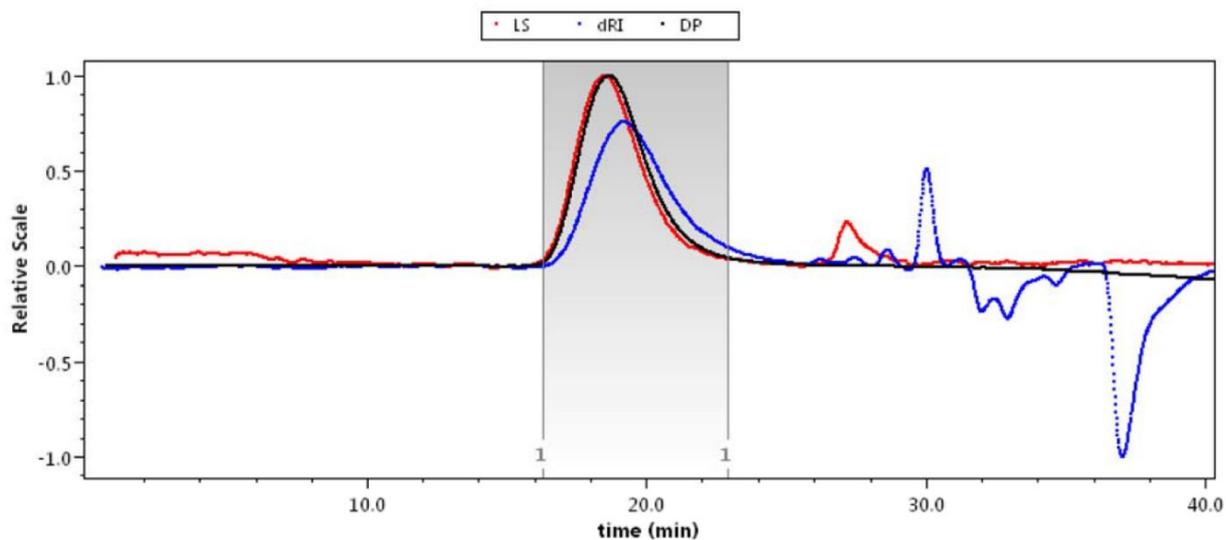


Figure 98. CES de l'essai 32 tableau 26 chapitre 4

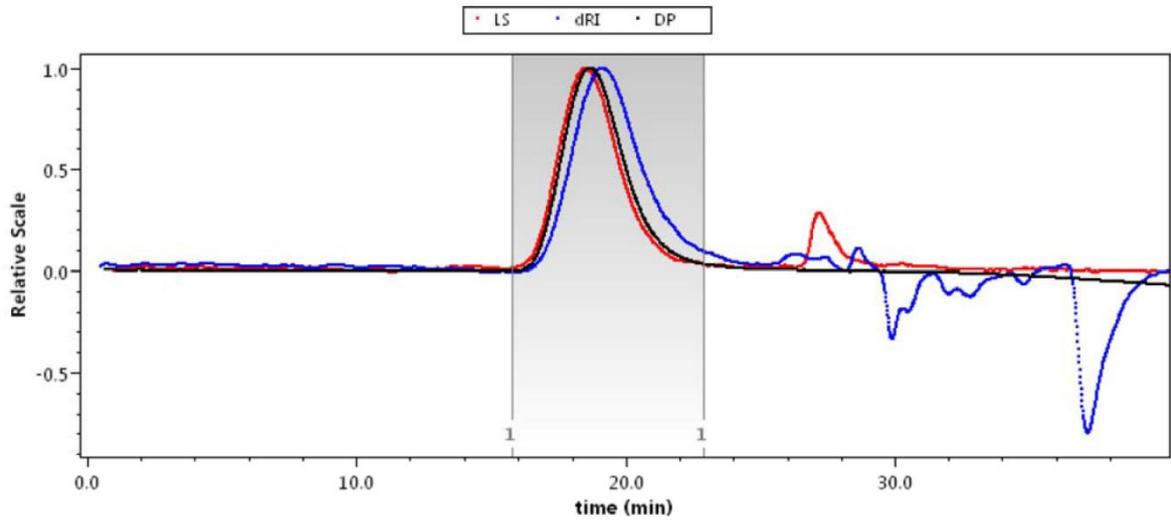


Figure 99. CES de l'essai 33 tableau 26 chapitre 4

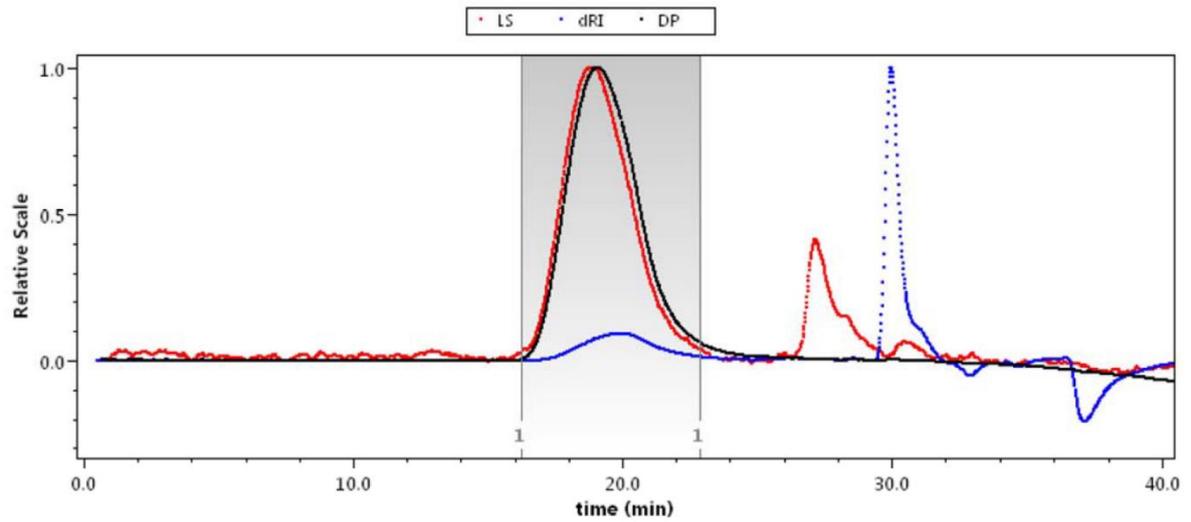


Figure 100. CES de l'essai 34 tableau 26 chapitre 4

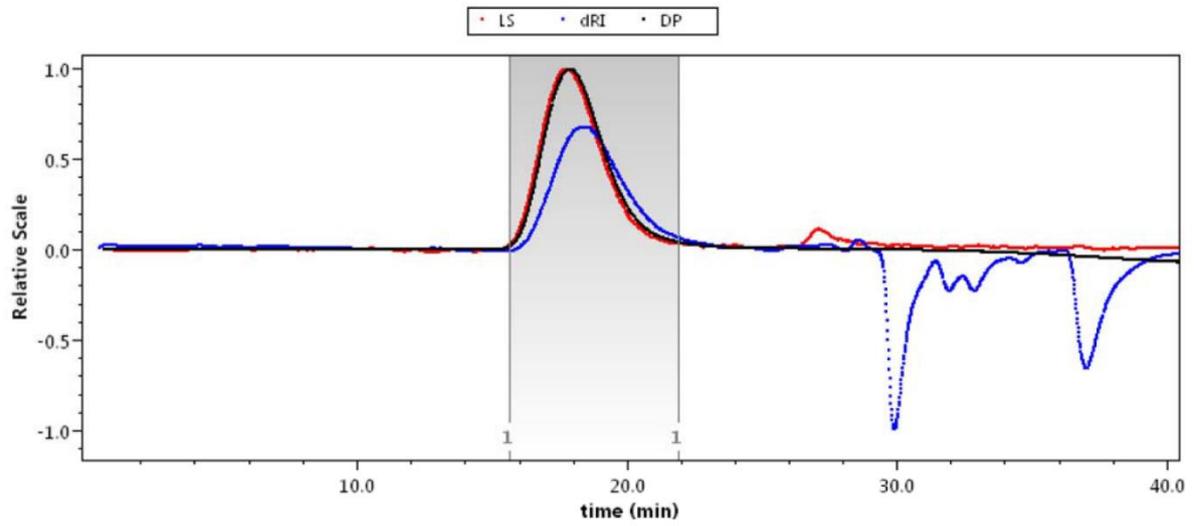


Figure 101. CES de l'essai 35 tableau 26 chapitre 4

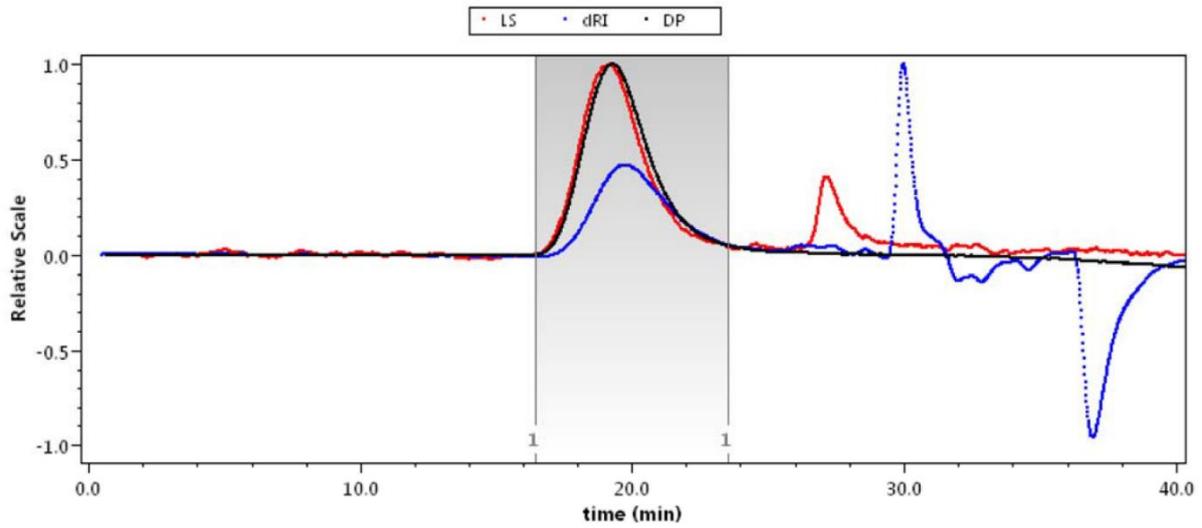


Figure 102. CES de l'essai 36 tableau 27 chapitre 4

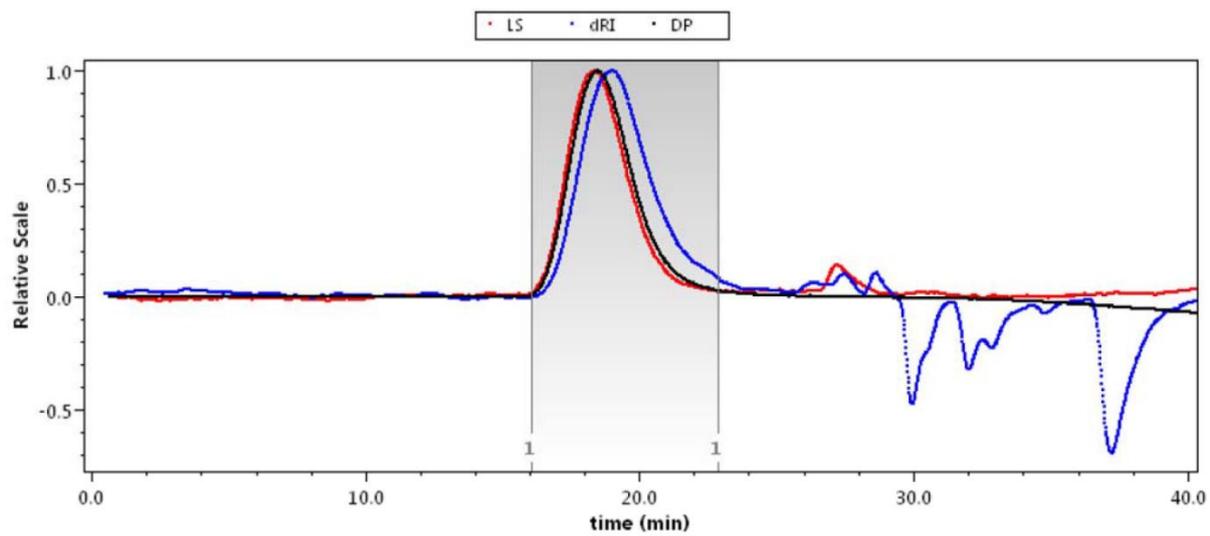


Figure 103. CES de l'essai 37 tableau 27 chapitre 4

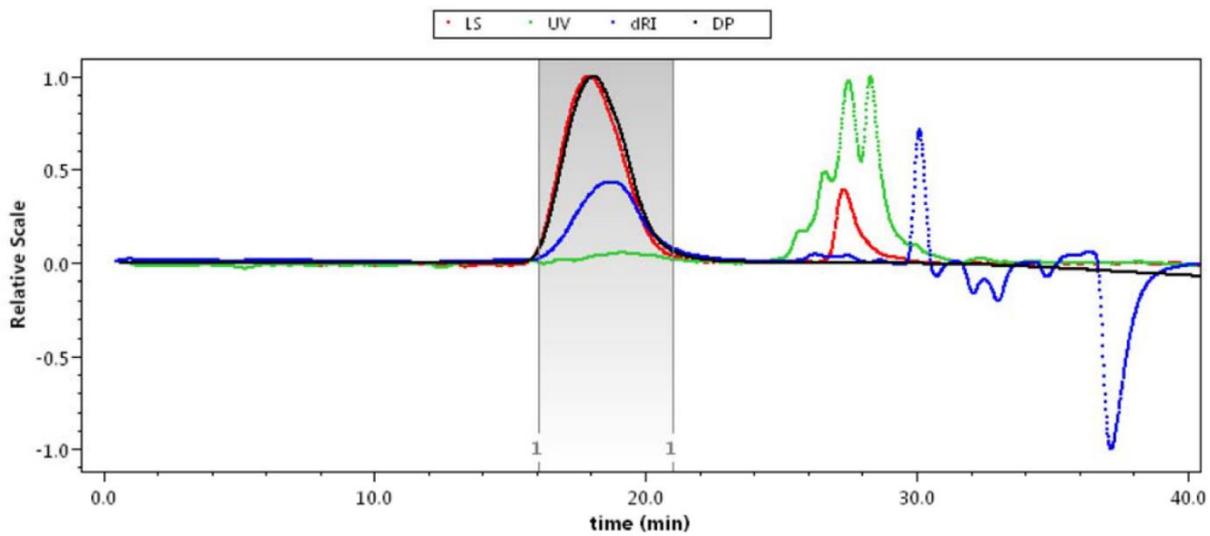


Figure 104. CES de l'essai 38 tableau 27 chapitre 4

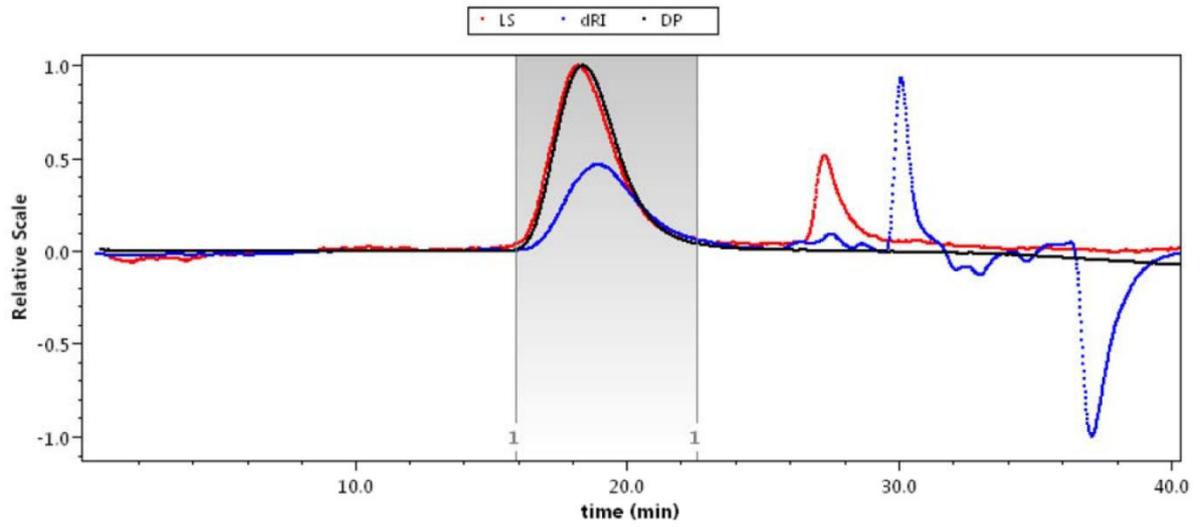


Figure 105. CES de l'essai 39 tableau 27 chapitre 4

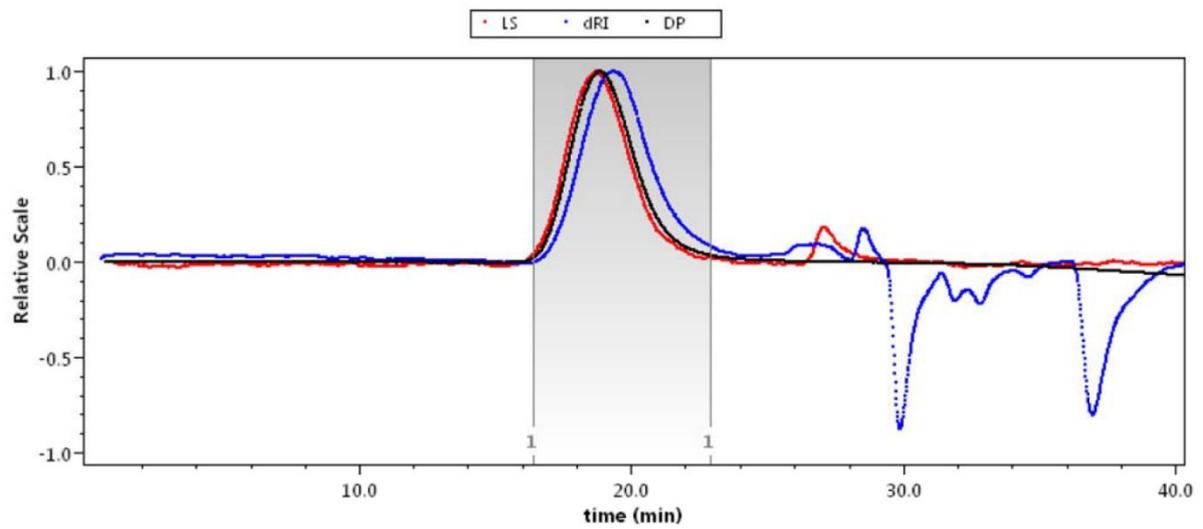


Figure 106. CES de l'essai 40 tableau 27 chapitre 4

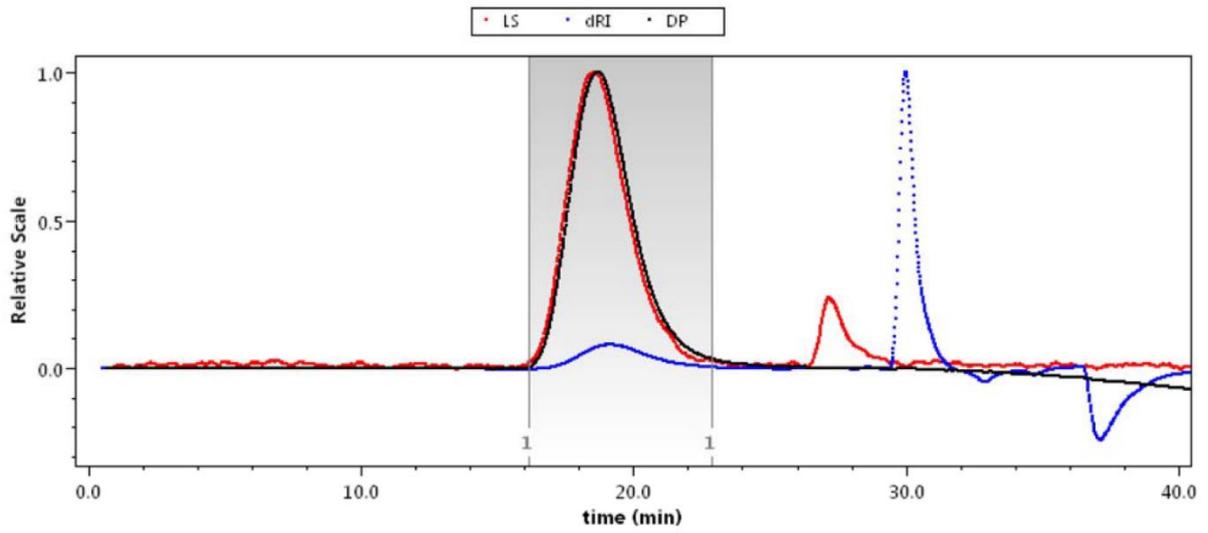


Figure 107. CES de l'essai 17 tableau 37 chapitre 5

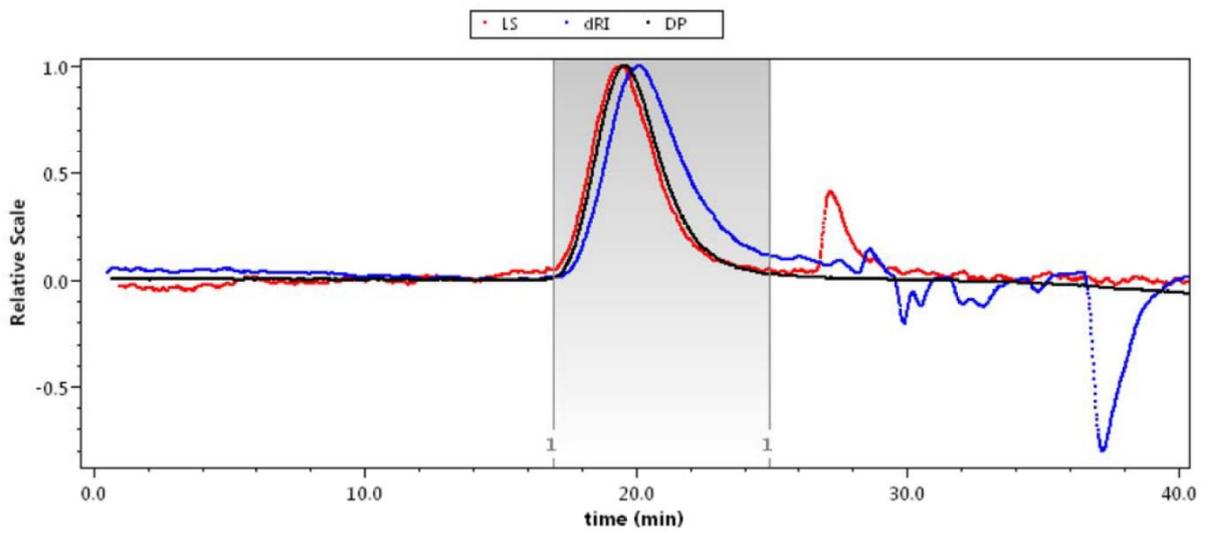


Figure 108. CES de l'essai 18 tableau 37 chapitre 5

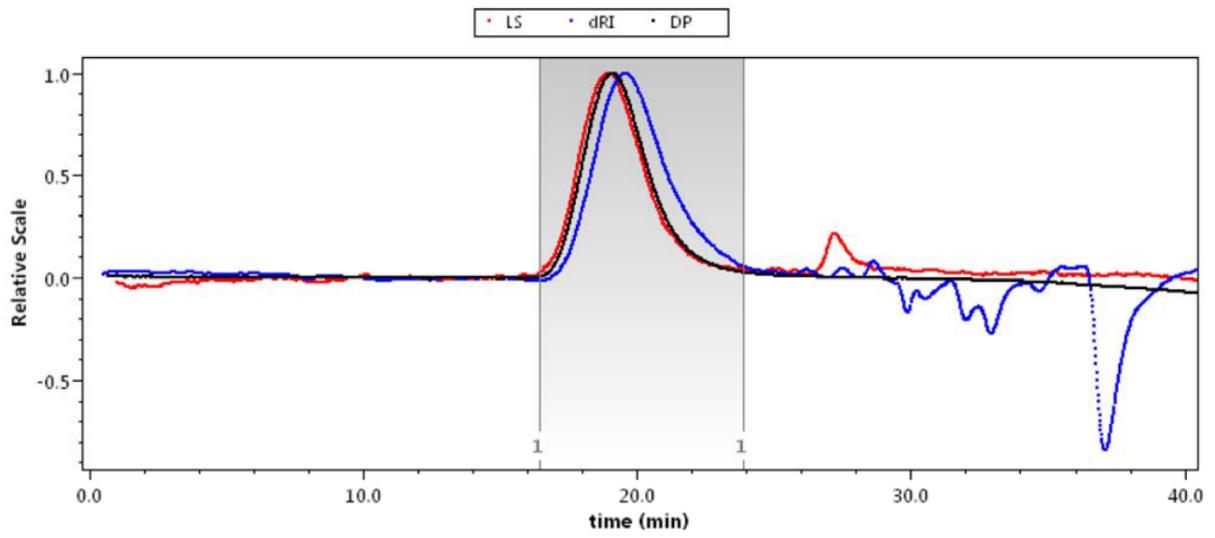


Figure 109. CES de l'essai 19 tableau 37 chapitre 5

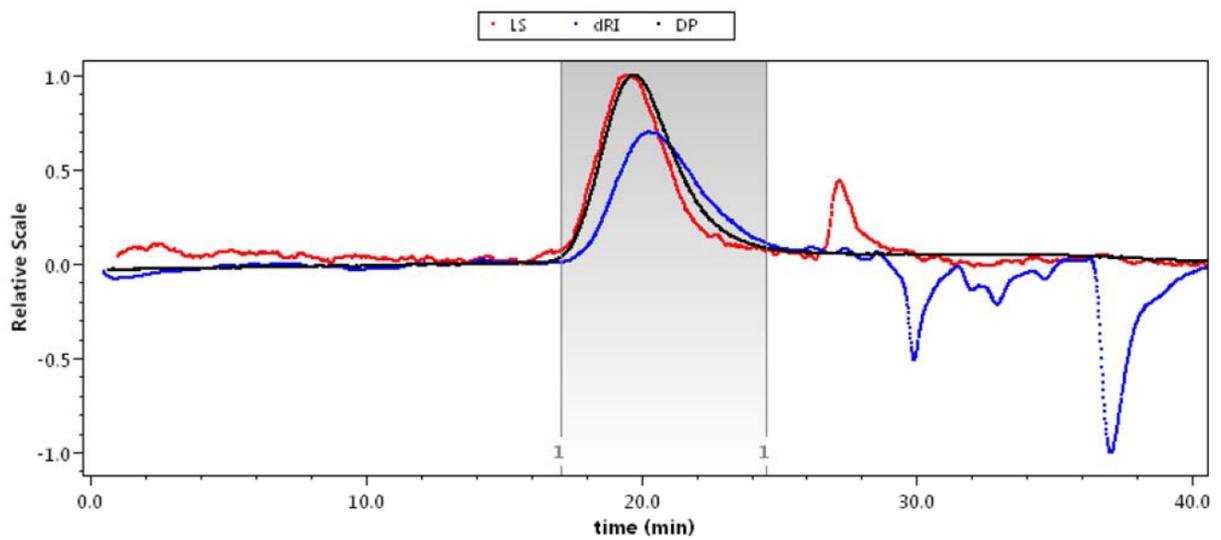


Figure 110. CES de l'essai 20 tableau 37 chapitre 5

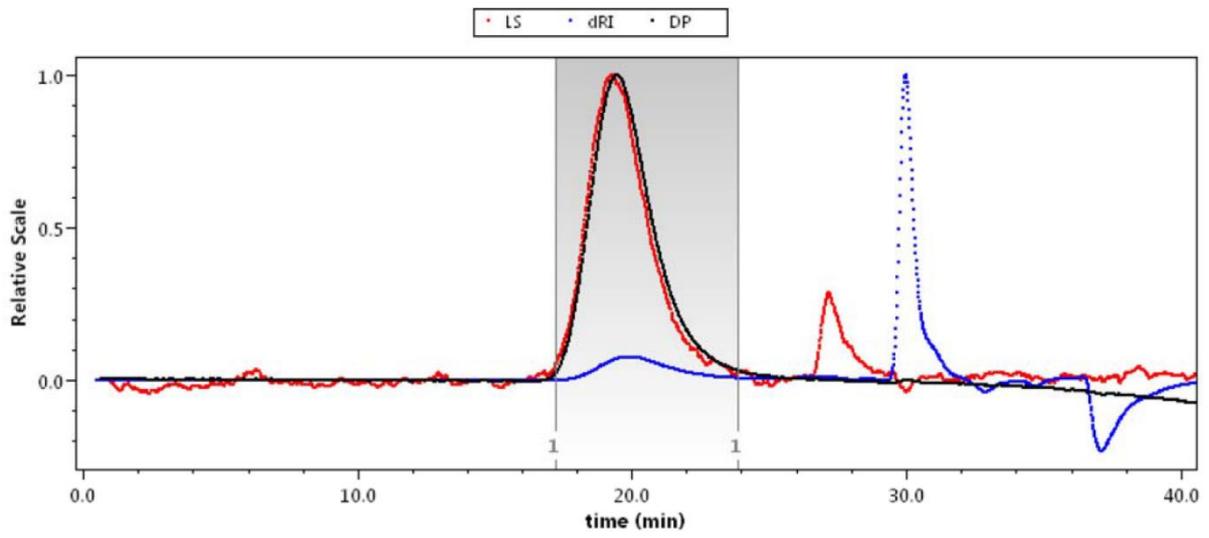


Figure 111. CES de l'essai 21 tableau 37 chapitre 5

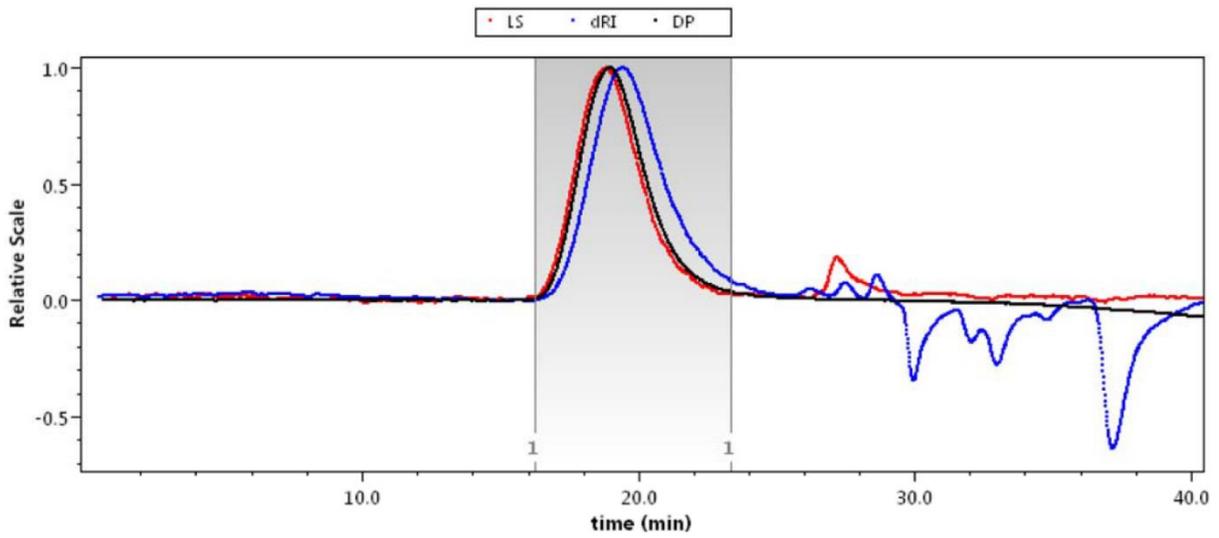


Figure 112. CES de l'essai 22 tableau 37 chapitre 5

**Analyse par chromatographie d'exclusion stérique des polylactides synthétisés par RTM  
avec des catalyseurs de faible toxicité en absence de renfort  
( dans  $\text{CHCl}_3$  à 20 °C, triple détection)**

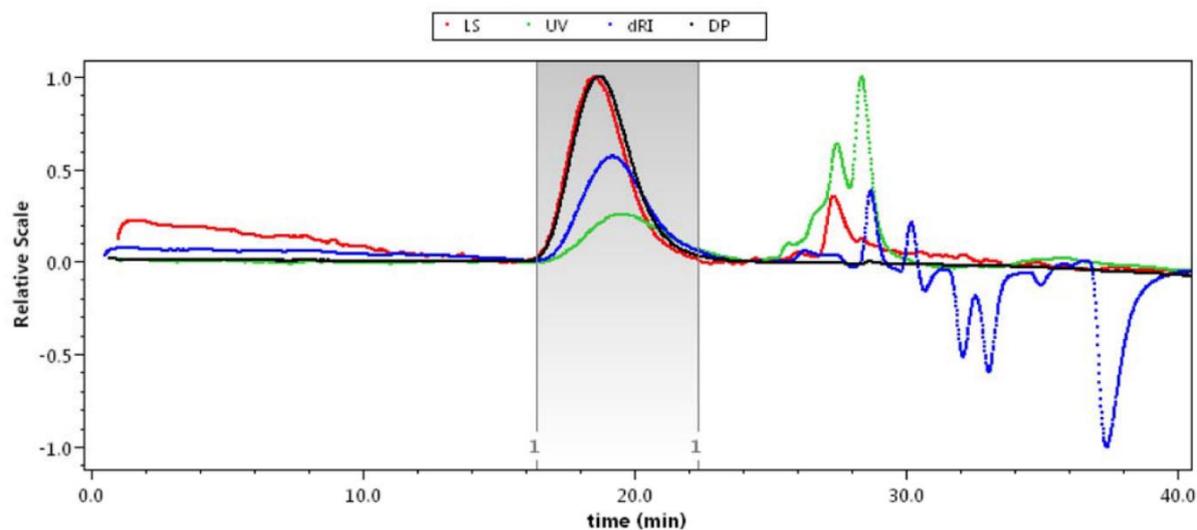


Figure 113. CES de l'essai 4 tableau 31 chapitre 5

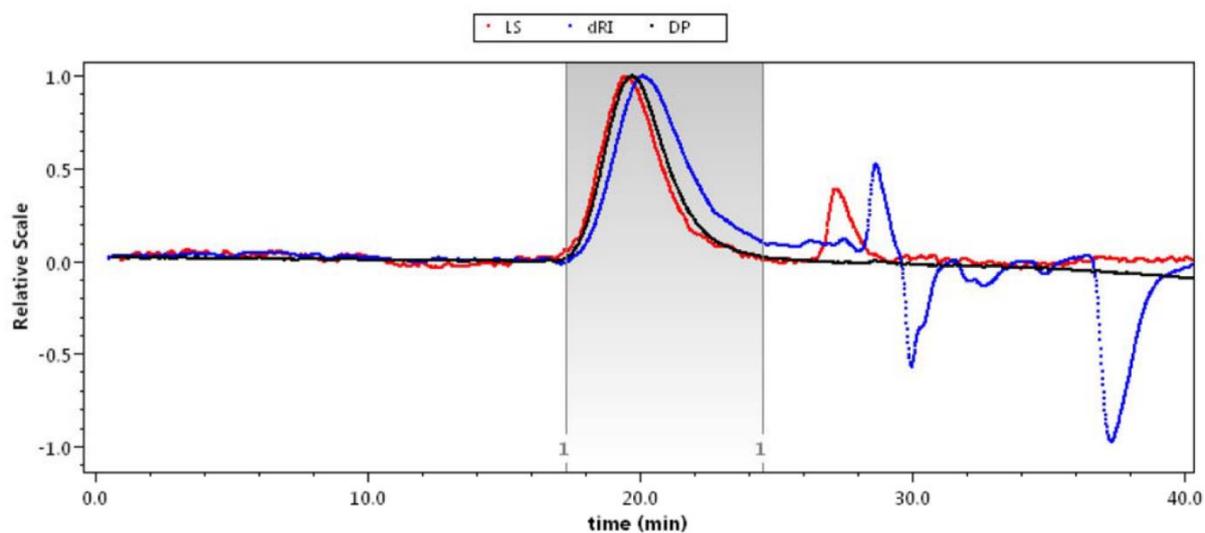


Figure 114. CES de l'essai 6 tableau 31 chapitre 5

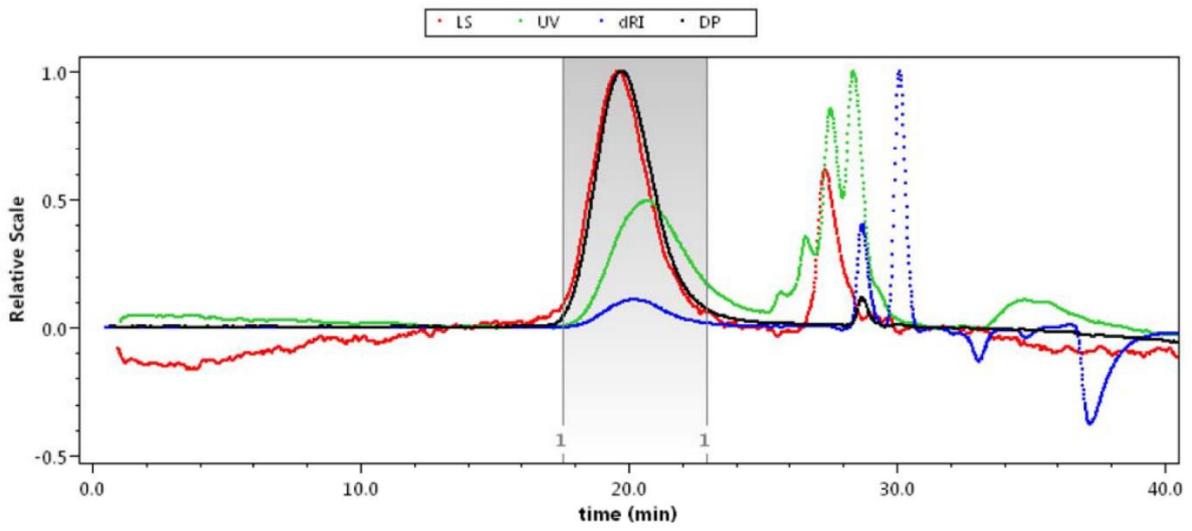


Figure 115. CES de l'essai 7 tableau 31 chapitre 5

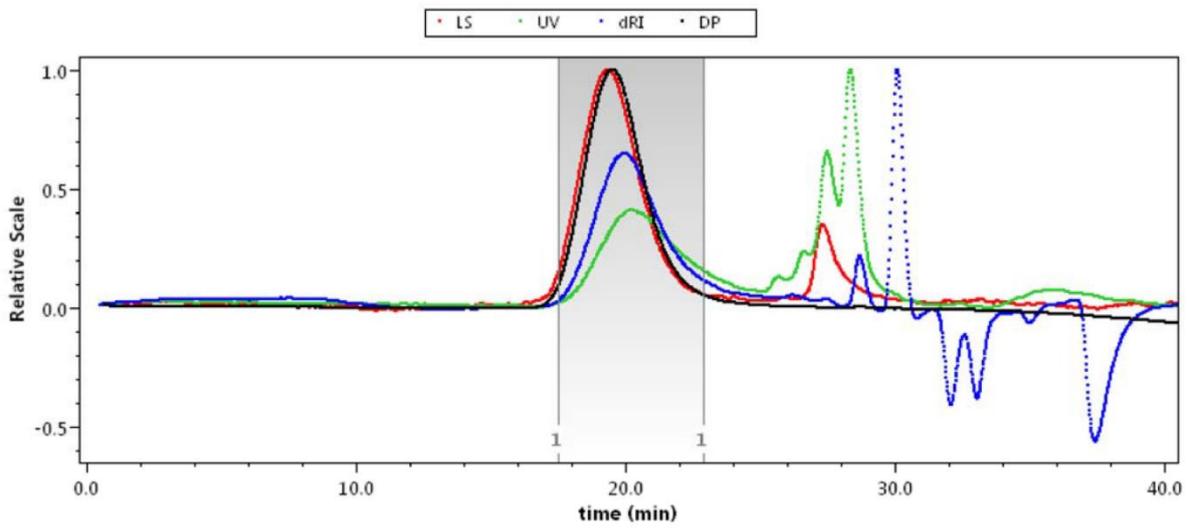


Figure 116. CES de l'essai 8 tableau 31 chapitre 5

**Analyse par chromatographie d'exclusion stérique des polylactides synthétisés par VARTM avec des catalyseurs de faible toxicité en absence et en présence de renfort ( dans  $\text{CHCl}_3$  à 20 °C, triple détection)**

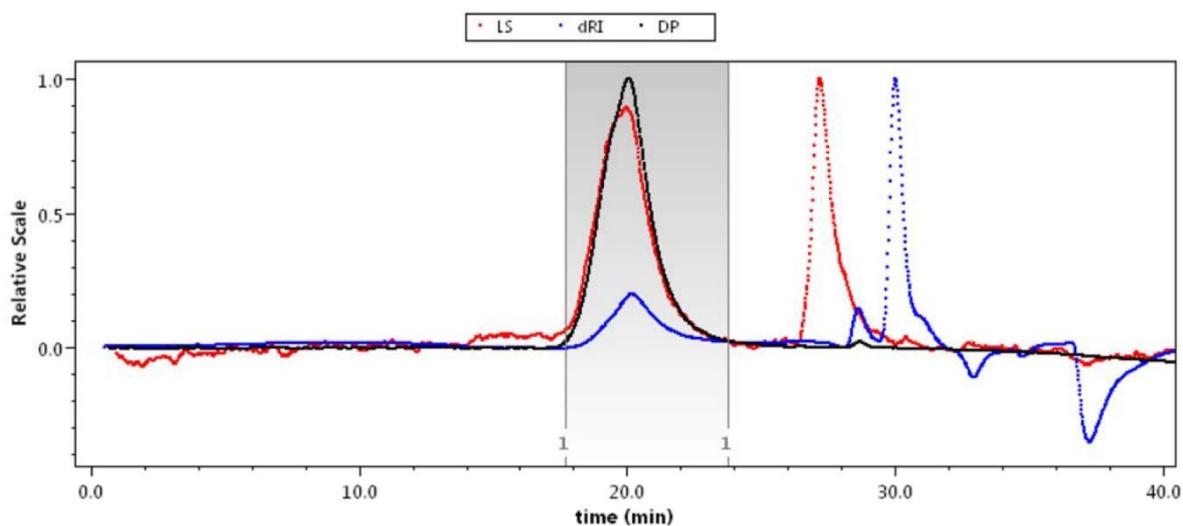


Figure 117. CES de l'essai 10 tableau 32 chapitre 5

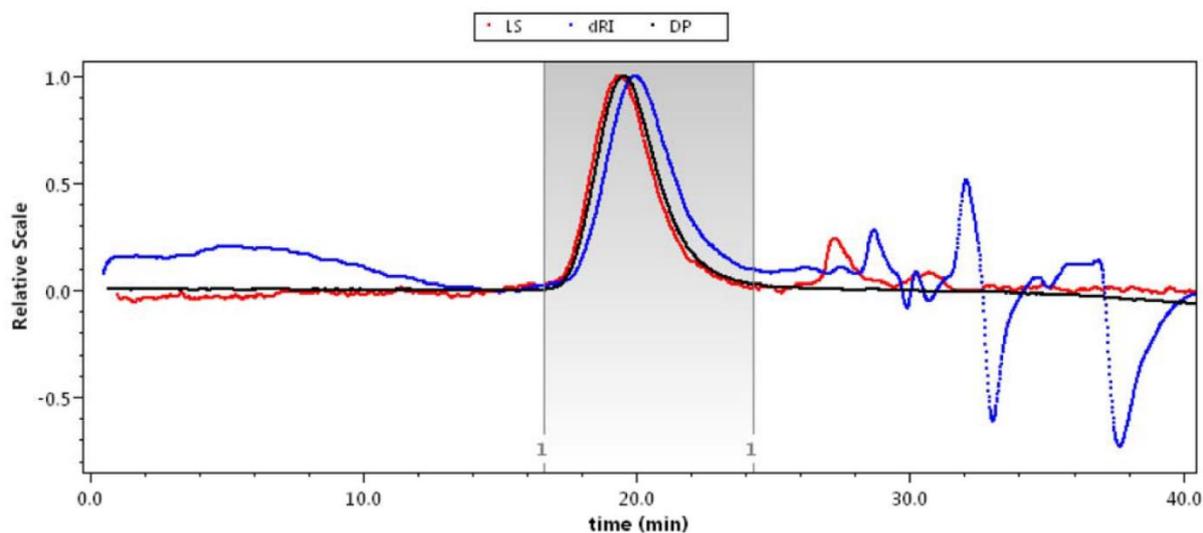


Figure 118. CES de l'essai 12 tableaux 32 et 33 chapitre 5

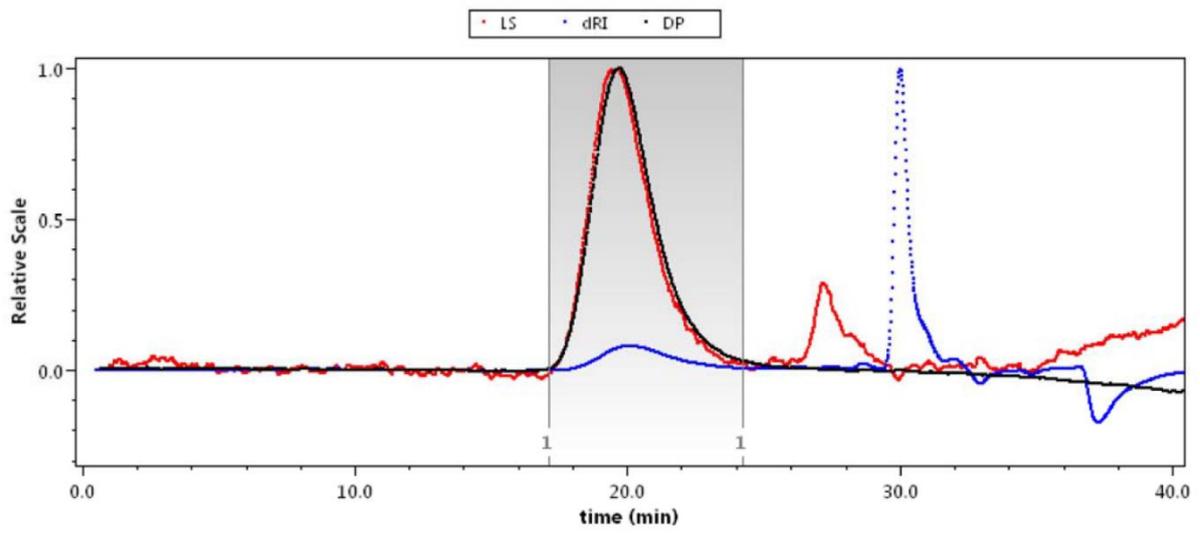


Figure 119. CES de l'essai 15 tableau 33 chapitre 5

## Analyse par calorimétrie différentielle à balayage des polylactides synthétisés par RTM et VARTM en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub>

Sans renfort :

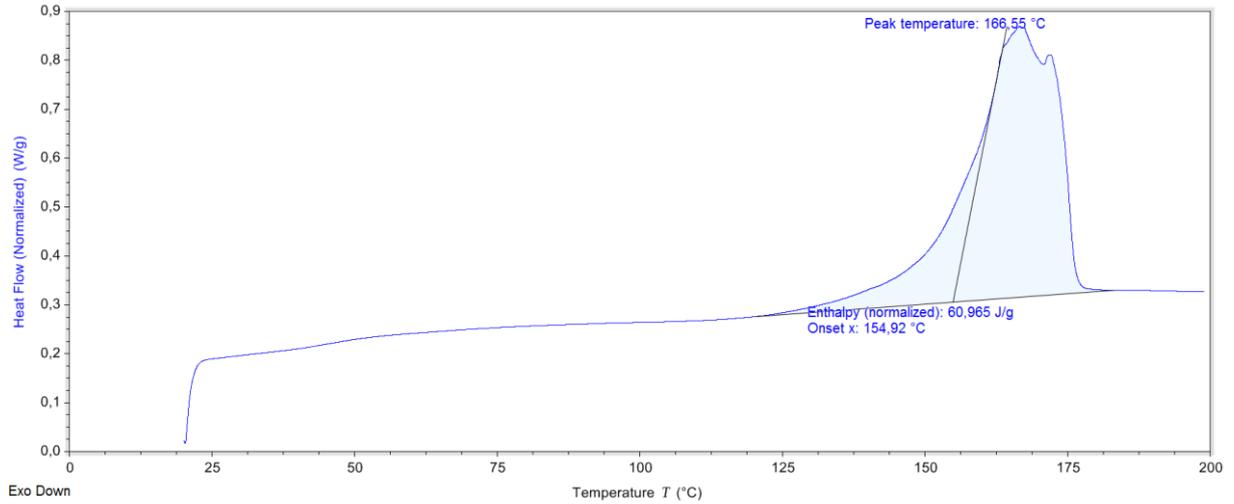


Figure 120. DSC de l'essai 26 tableau 29, chapitre 4

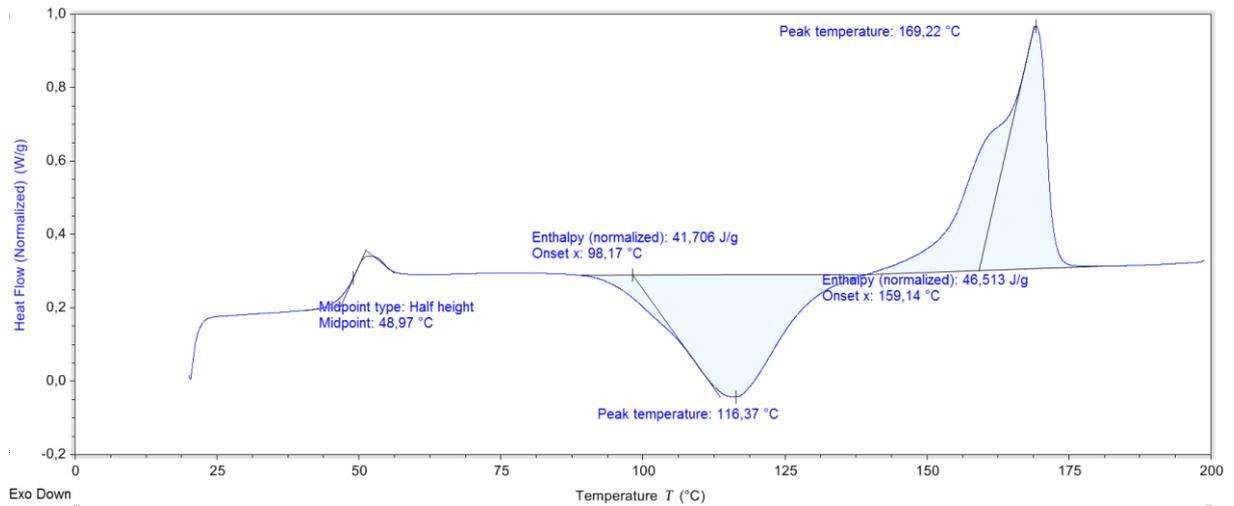


Figure 121. DSC de l'essai 28 tableau 29, chapitre 4

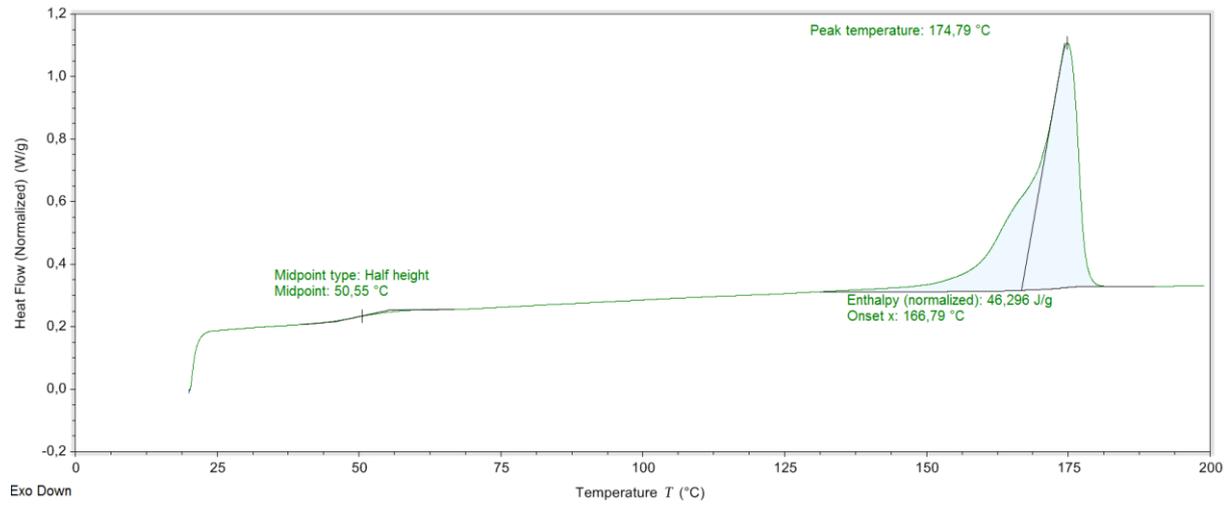


Figure 122. DSC de l'essai 31 tableau 29, chapitre 4

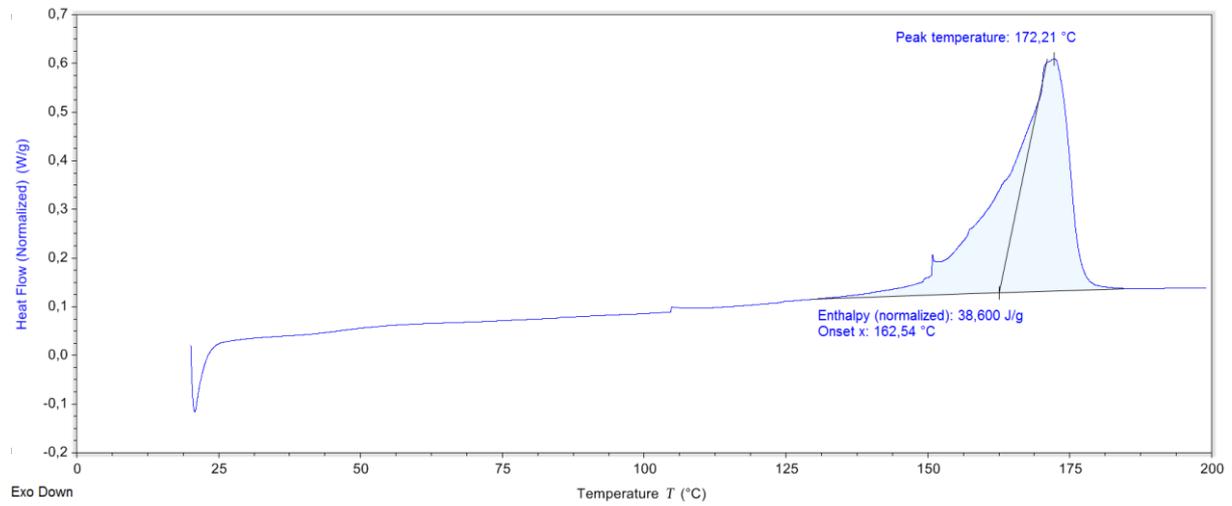


Figure 123. DSC de l'essai 32 tableau 29, chapitre 4

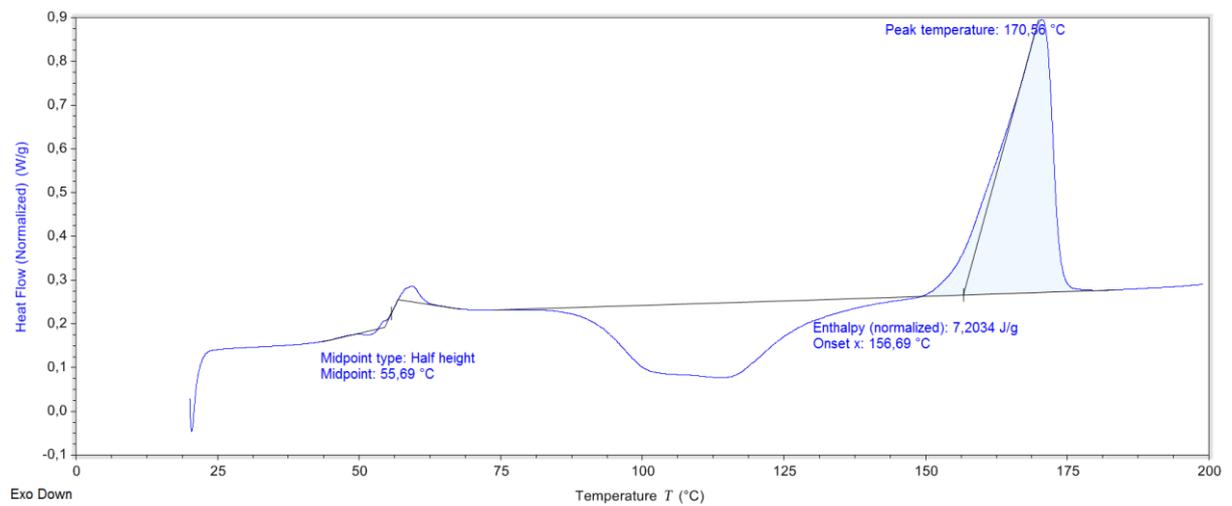


Figure 124. DSC de l'essai 33 tableau 29, chapitre 4

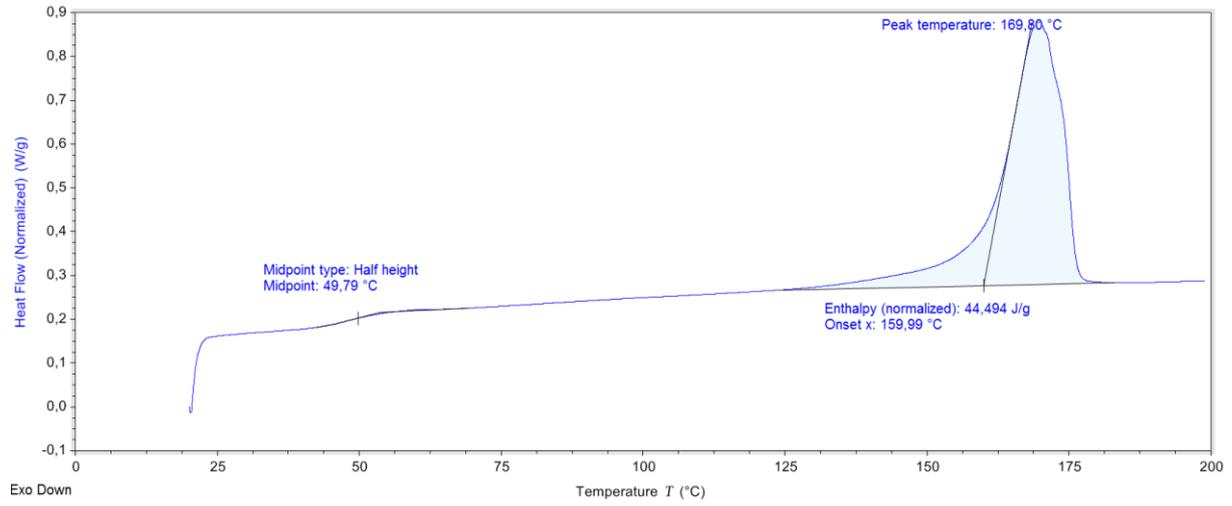


Figure 125. DSC de l'essai 35 tableau 29, chapitre 4

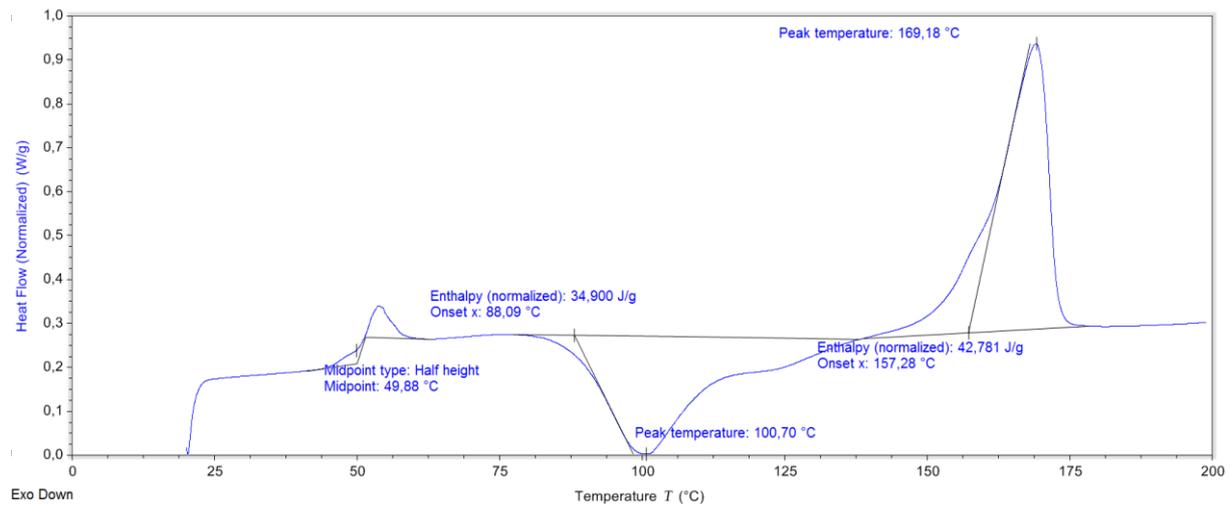


Figure 126. DSC de l'essai 41 tableau 29, chapitre 4

**Avec renfort en fibres de verre tissées :**

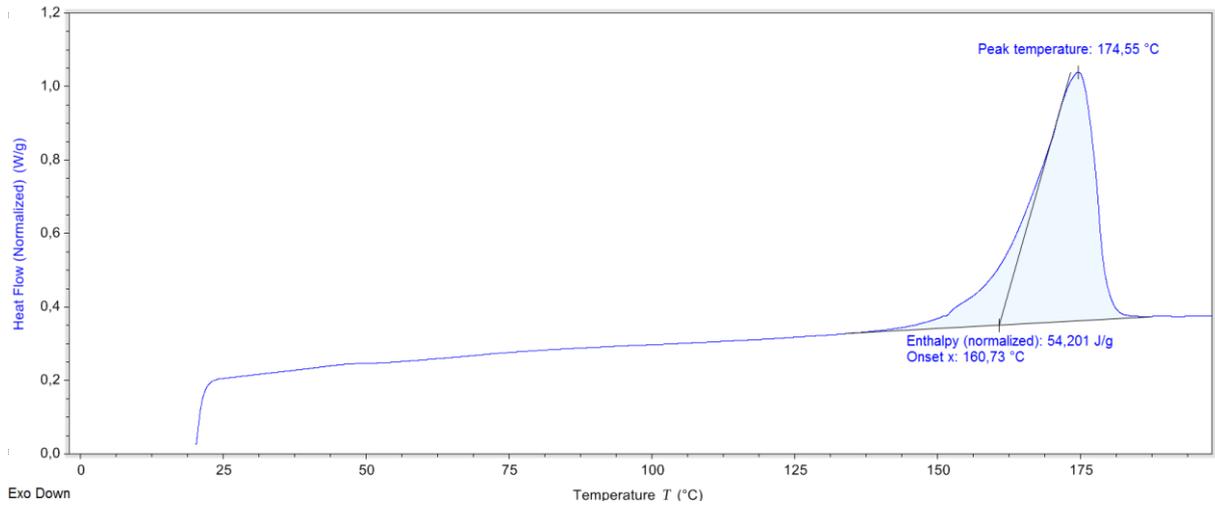


Figure 127. DSC de l'essai 27 tableau 29, chapitre 4

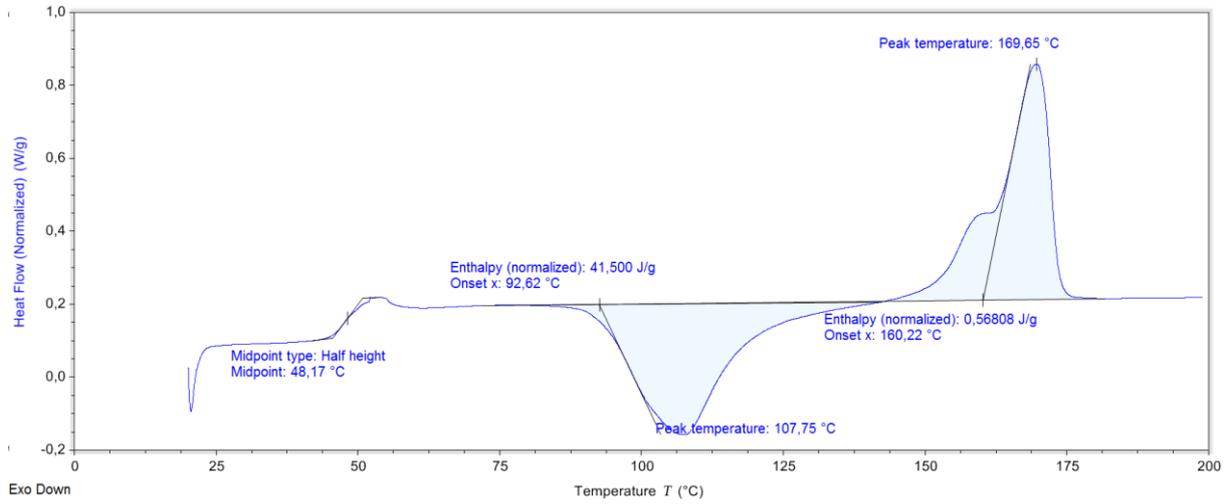


Figure 128. DSC de l'essai 30 tableau 29, chapitre 4

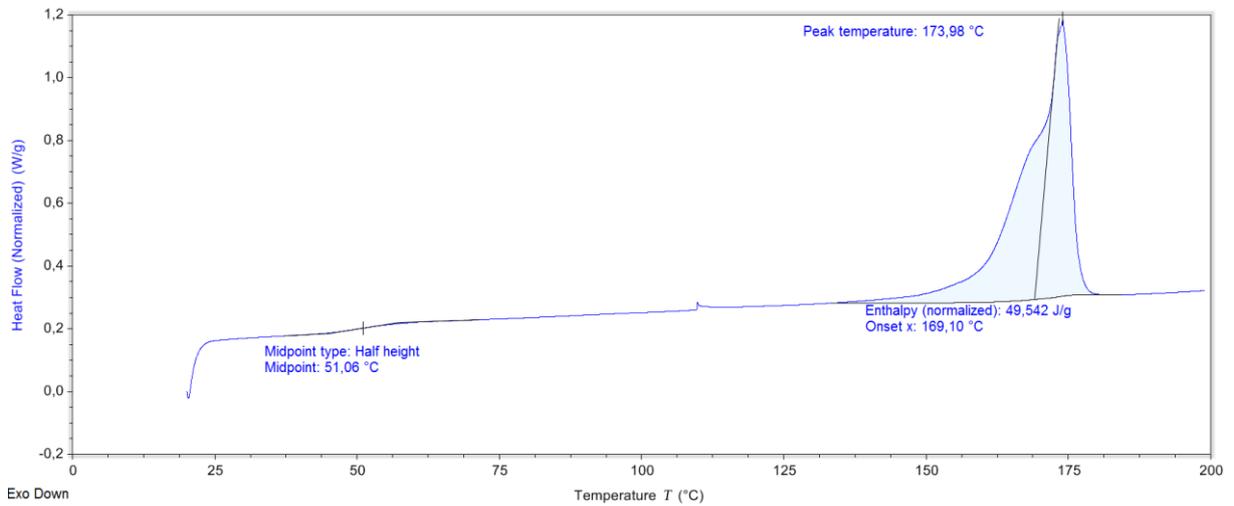


Figure 129. DSC de l'essai 36 tableau 29, chapitre 4

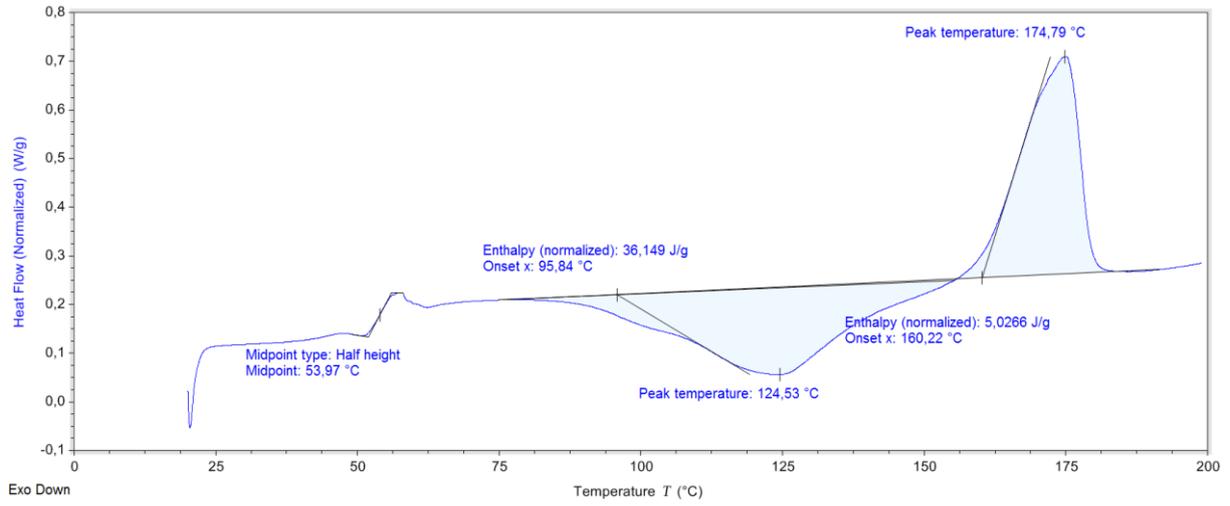


Figure 130. DSC de l'essai 37 tableau 29, chapitre 4

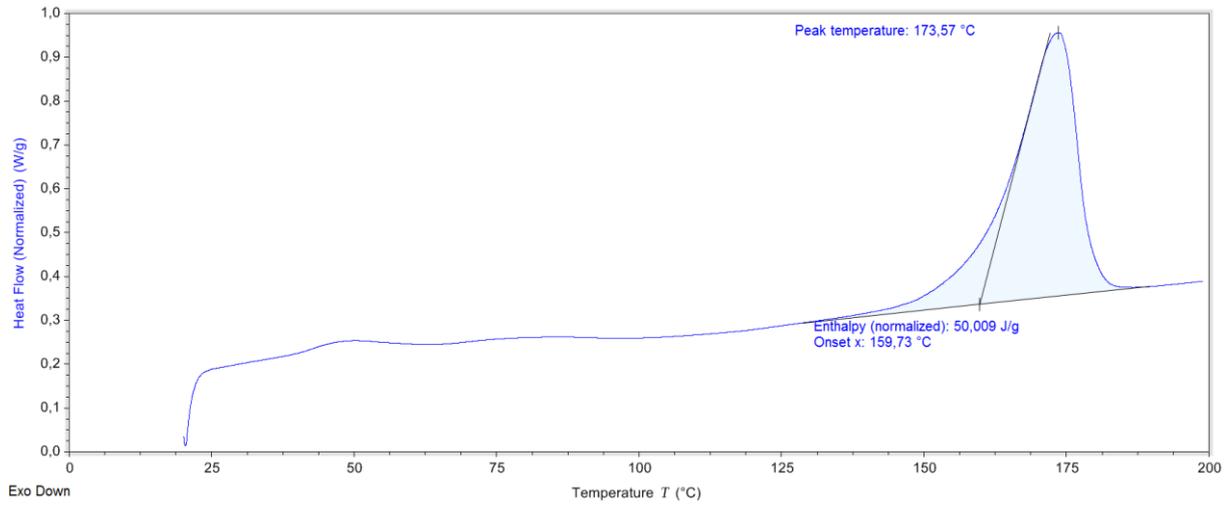


Figure 131. DSC de l'essai 38 tableau 29, chapitre 4

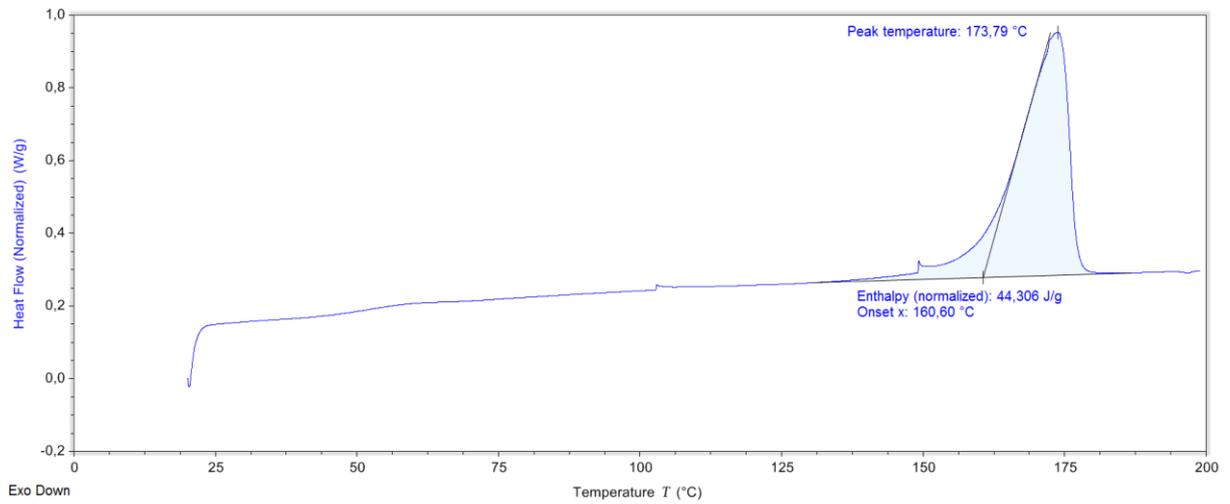


Figure 132. DSC de l'essai 39 tableau 29, chapitre 4

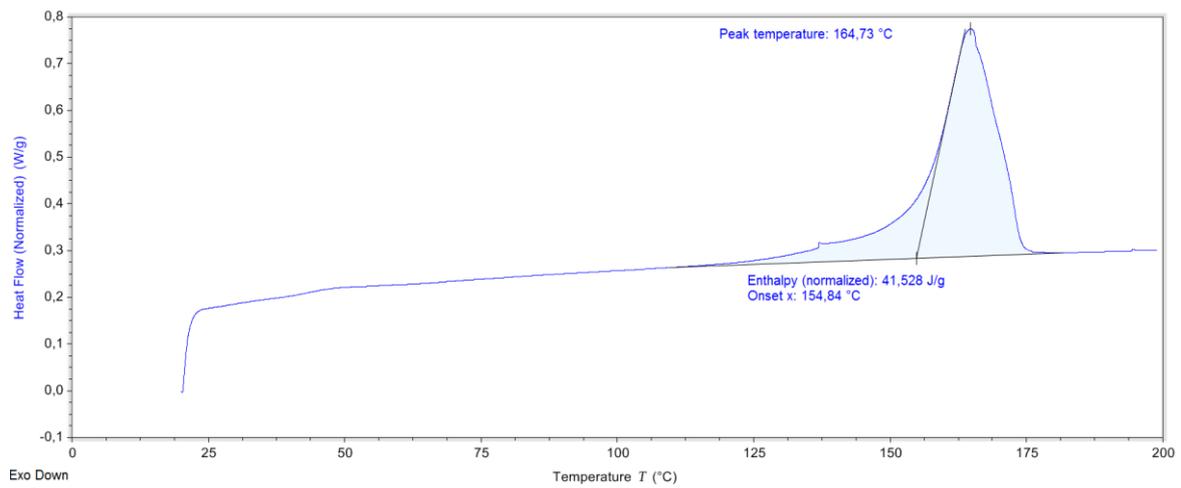


Figure 133. DSC de l'essai 40 tableau 29, chapitre 4

**Avec renfort en fibres recyclées :**

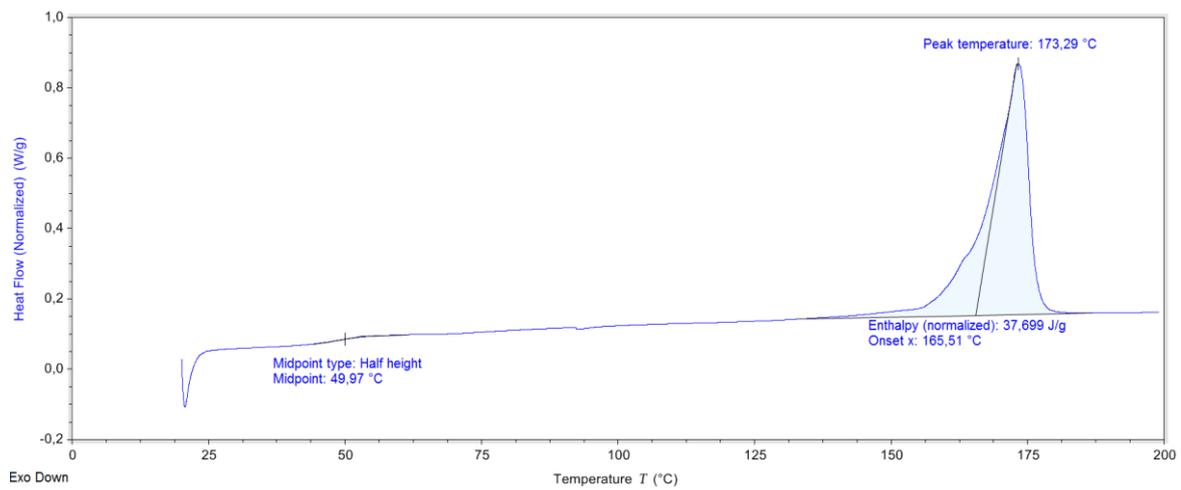


Figure 134. DSC de l'essai 18 tableau 38, chapitre 5

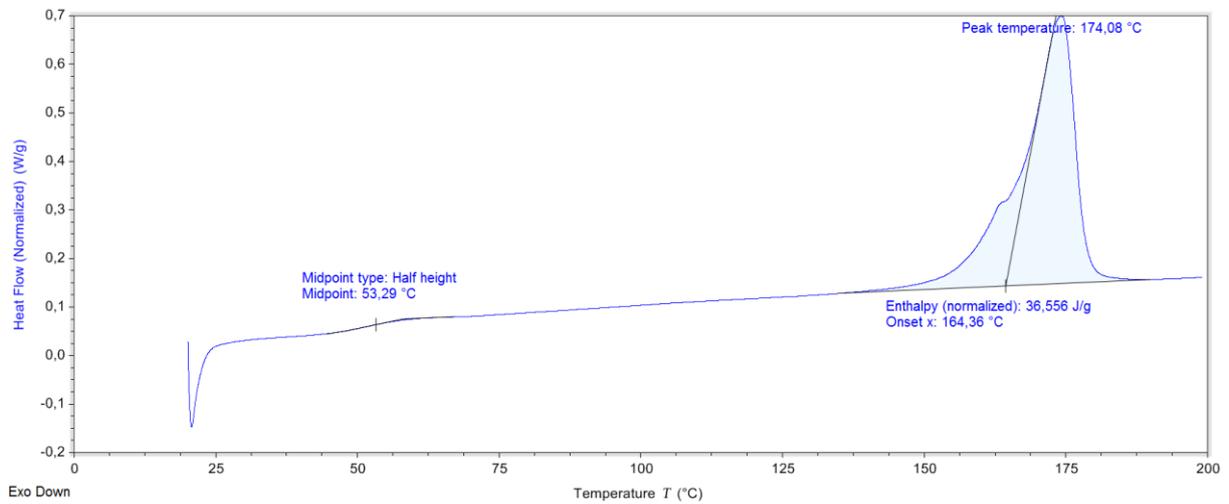


Figure 135. DSC de l'essai 19 tableau 38, chapitre 5

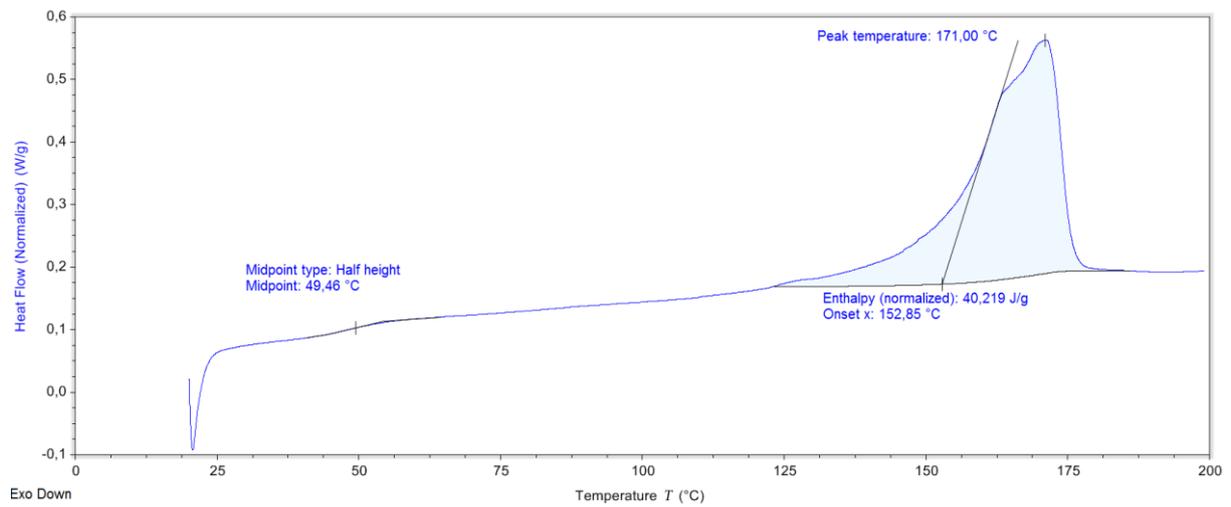


Figure 136. DSC de l'essai 20 tableau 38, chapitre 5

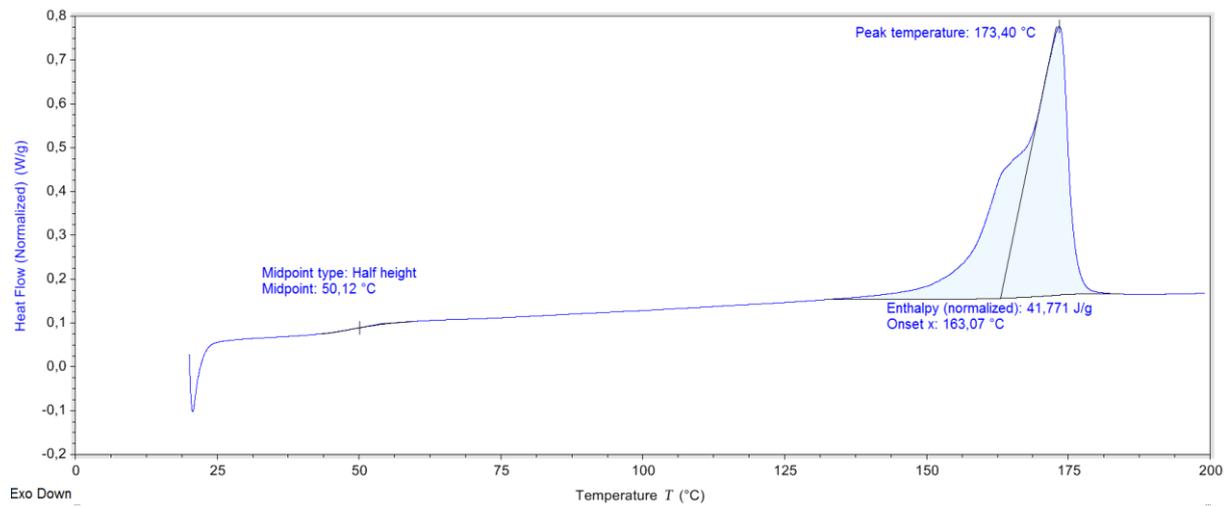


Figure 137. DSC de l'essai 21 tableau 38, chapitre 5

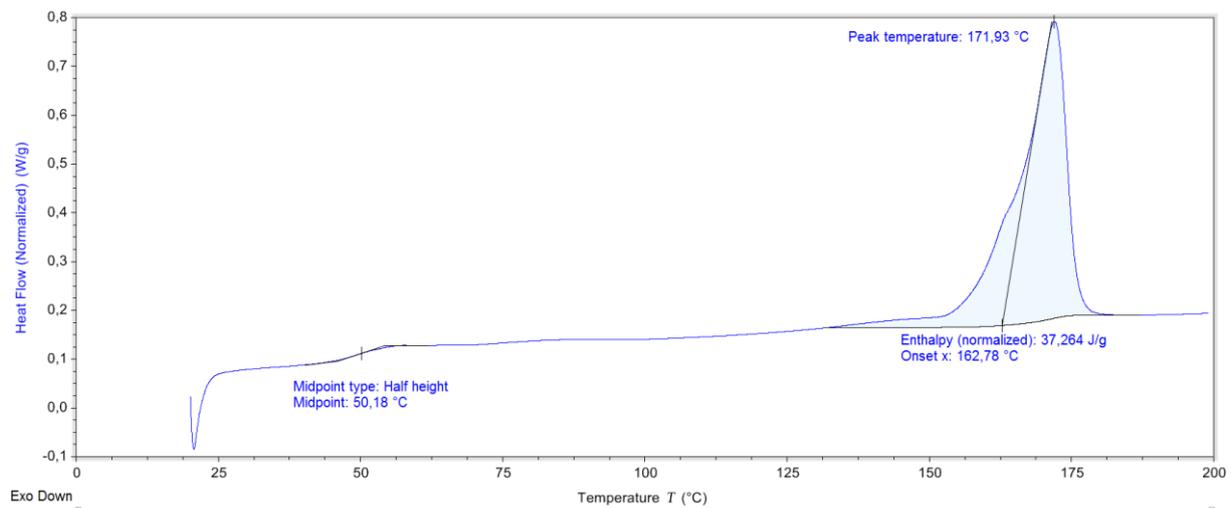


Figure 138. DSC de l'essai 22 tableau 38, chapitre 5

**Analyse par calorimétrie différentielle à balayage des polylactides synthétisés par VARTM en présence de  $Zn(lactate)_2(H_2O)_2$**

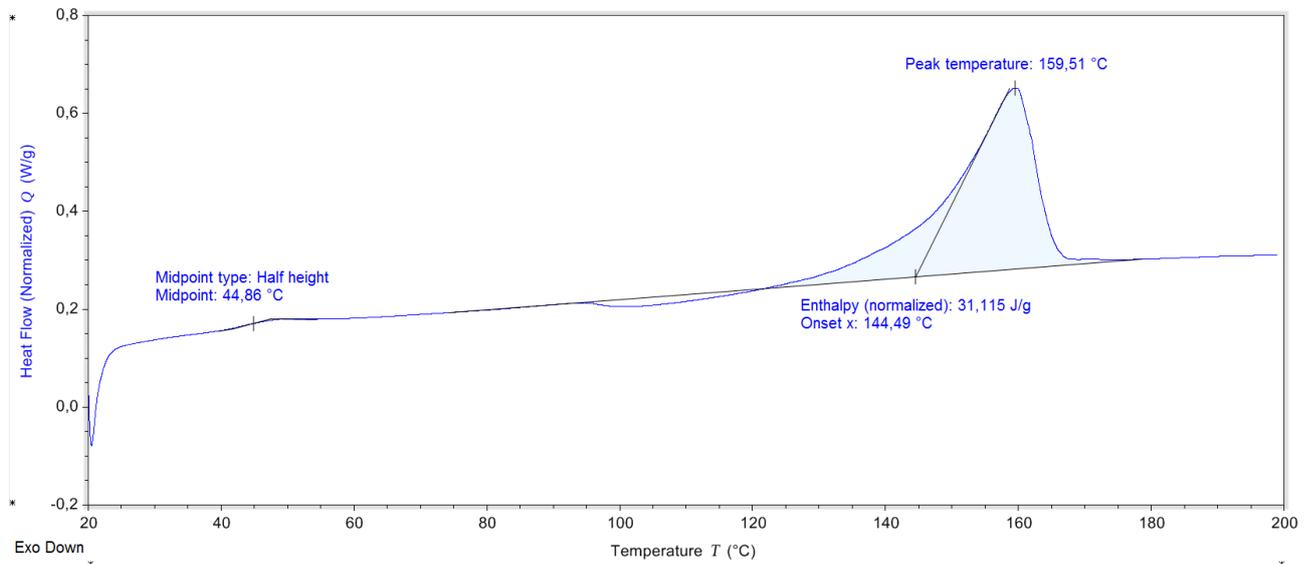


Figure 139. DSC de l'essai 12 tableau 34, chapitre 5

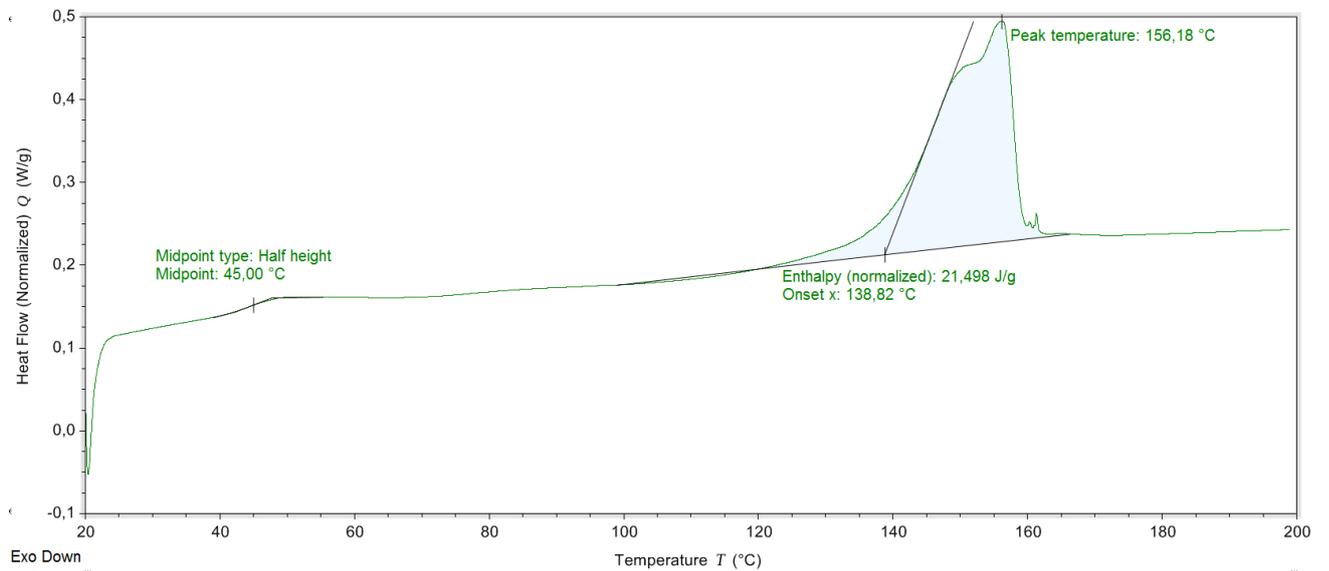


Figure 140. DSC de l'essai 15 tableau 34, chapitre 5

### Essais de traction réalisés sur les PLLAs, renforcés ou non de fibres de verre tissées, synthétisés en RTM et VARTM

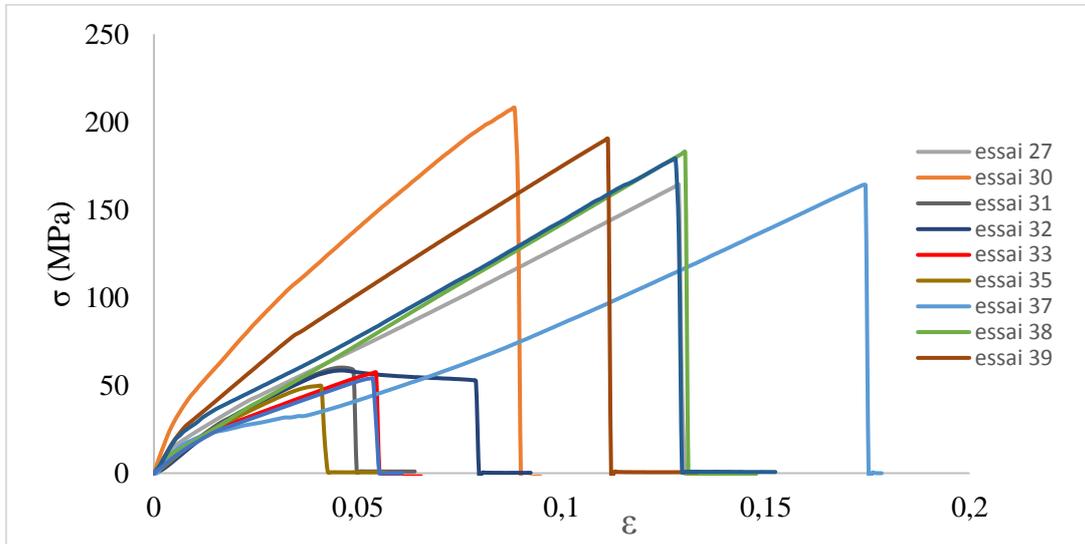


Figure 141. Essais de traction des différents PLLAs et composites PLLAs/fibres de verre tissées synthétisés en RTM et VARTM ;  $v$  transverse = 18 mm/min

### Essais de traction réalisés sur les fibres seules

Des essais de traction sur les différents renforts utilisés ont été réalisés à 25 °C, avec une vitesse de traverse de 36 mm/min pour les renforts feutrés et 18 mm/min pour les renforts tissés. Les résultats obtenus sont les suivants (Figure 142).

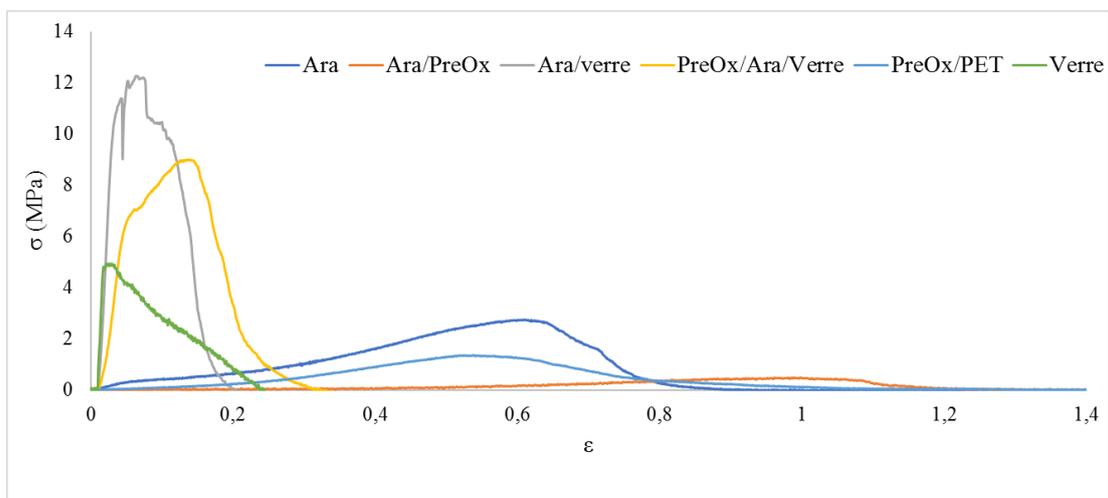


Figure 142. Essais de traction des différents renforts utilisés ;  $v$  transverse = 36 mm/min pour Ara, Ara/PreOx et PreOx/PET et 18 mm/min pour PreOx/Ara/Verre, Ara/Verre et Verre

On constate que les contraintes à la rupture sont très faibles et les élongations élevées, surtout dans le cas des feutrés. Les photos des fibres de renforts après traction nous renseignent sur la raison de ces résultats.



Figure 143. Photos des fibres de renfort après traction

Les renforts feutrés ont un très fort allongement à la rupture et sont facilement déformables, les tissés en revanche ne se sont pas rompu, les fils de trame et de chaîne ont glissés les uns par rapport aux autres au niveau des points d'ancrage lors de la traction, ce qui conduit à l'utilisation de faibles contraintes.



Figure 144. Photo de la gaine chauffante P.E. Heated Hoses Ltd



## Résumé:

Cette étude concerne l'élaboration de composites à matrice polylactide par procédé RTM (Resin Transfer Molding). Elle se focalise sur la polymérisation par ouverture de cycle (POC) *in situ*, du L-lactide, en procédé RTM dans l'optique d'obtenir en une seule étape de synthèse, un composite présentant une matrice biosourcée, biodégradable et biocompatible, avec une bonne imprégnation des fibres par la matrice pour un taux de renfort élevé. Dans un premier temps, des essais préliminaires de polymérisation en masse (sans solvant) du L-lactide en ballon à l'échelle du gramme et en l'absence de renfort ont été réalisés. Ces expériences ont permis de déterminer les conditions initiales permettant l'obtention de matrices PLLA présentant le moins de L-lactide résiduel possible et les masses molaires les plus élevées. Ces caractéristiques sont en effet primordiales pour avoir des propriétés thermomécaniques optimales de la matrice PLLA et adaptées à des applications composites. Cette étude a été suivie d'essais de polymérisation, toujours à l'échelle du gramme, en présence de fibres de différentes natures afin d'étudier leur influence sur la polymérisation. Les conditions expérimentales déterminées précédemment ont été transposées et ajustées pour l'élaboration, en procédé RTM, de composites polylactide/fibres de verre par polymérisation du L-lactide catalysée par l'octanoate d'étain. L'optimisation du procédé RTM a été réalisée en faisant varier la masse de monomère, la concentration en catalyseur, la quantité de fibres, le mode de chauffe de la cuve, la pression d'injection et la pression et température dans le moule. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des composites obtenus ont été également étudiées. La dernière partie concerne l'élaboration de composites à matrice PLLA par procédé RTM en présence de catalyseurs présentant une faible toxicité, afin de remplacer l'octanoate d'étain, catalyseur de référence pour la polymérisation du L-lactide. Des catalyseurs à base de titane, zinc, magnésium et calcium ont ainsi été étudiés. Enfin, l'utilisation de fibres recyclées en tant que renfort a également été étudiée en présence d'octanoate.

## Abstract :

This study concerns the development of polylactide based composites by RTM (Resin Transfer Molding). It focuses on the *in-situ* ring opening polymerization (ROP) of L-lactide in the RTM process in order to obtain, in a single step, a composite with a biobased, biodegradable and biocompatible matrix, presenting a good impregnation of the fibres by the matrix for a high reinforcement rate. First, preliminary mass polymerization tests (solvent-free) of L-lactide in a round bottle flask on a gram scale and in the absence of reinforcement were carried out. These experiments enable to choose the initial conditions enabling to reach high molecular mass PLLA matrices containing low amount of residual L-lactide. These characteristics are indeed essential to reach optimal thermomechanical properties of the PLLA matrix, suitable for composite applications. Polymerization tests on a gram scale in the presence of fibres of different kinds have then been carried out in order to evaluate their influence on the polymerization. The experimental conditions determined above have been first transposed and adjusted for the production by RTM of polylactide/glass fibre composites obtained from L-lactide catalyzed by tin octanoate. The RTM process was optimized by varying different experimental parameters such as the monomer mass, catalyst concentration, fiber quantity, tank heating, injection pressure and mold pressure and temperature. The physico-chemical and mechanical properties of the composites obtained were also studied. The last part concerns the production of PLLA matrix composites by RTM process in the presence of catalysts presenting lower toxicity than tin octanoate which is, up to now, the reference catalyst for the polymerization of L-lactide. Catalysts based on titanium, zinc, magnesium and calcium were consequently studied. Finally, the use of recycled fibres as reinforcement instead of glass fibres was also studied in the presence of octanoate.